

**CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.**

FABRICACION DE OPALOS INVERSOS

Tesis

*Como requisito para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (óptica)*

*Presenta:
Ingeniero Físico Miguel Ángel Vallejo Hernández*

*Dirigido por:
Asesor de Tesis: Dr. Elder de la Rosa Cruz.*

CIO., León, Guanajuato., Diciembre del 2006.

Resumen:

El objetivo principal de esta tesis fue la fabricación de ópalo inversos que cuenten con bandas prohibidas. Debido a su gran facilidad para manejar la luz en el visible y en otras longitudes de onda, sin tener grandes pérdidas, las muestras en polvo presentaron los picos de reflectancia más definidos. Esta misma forma presentó la mejor eficiencia en las curvas de reflectancia que representan las bandas prohibidas obtenidas en el morado, verde y azul. Se observaron corrimientos de los picos de reflectancia representativos de las bandas prohibidas al ser impregnados con solventes. Dicho fenómeno fue observado en los tres tipos de cristales fotónicos (polvo, película, bulto), fenómeno que se asocia al cambio de índice de refracción. La forma más simple de fabricación de ópalo inversos fue en polvo, ya que los parámetros de este proceso son más flexibles que los utilizados en los otros dos procesos de fabricación (película y bulto). Las tres formas de ópalo inversos obtenidas (polvo, película, bulto), cuentan con una estructura geométrica de forma hexagonal, la cual es una de las dos estructuras geométricas que dan como resultado la obtención de bandas prohibidas en ópalo inversos. Cabe mencionar que el modelo teórico que describe la longitud de onda máxima de la banda prohibida del ópalo inverso concuerda con los valores obtenidos experimentalmente. Esto confirma que los ópalo inversos fabricados en este trabajo cumplen con los requerimientos necesarios para su utilización en sistemas ópticos.

Dedicatoria:

A mi Esposa

Edith Gabriela Urtiz García

A mi hija

Elisa Gabrielle

A mis padres

Jesús Vallejo Acosta

Ma. Guadalupe Hernández Ramírez

Agradecimientos:

Agradezco a Dios por haberme dado la oportunidad de terminar este trabajo tan importante para el desarrollo de mi formación profesional.

De forma especial a mi asesor de tesis el Doctor Elder de la Rosa, quien me propuso este trabajo y que sin él nunca lo hubiera podido realizar.

Agradezco a mis sinodales Dr. Luís Armando Díaz Torres y Dr. Juan Fráncico Mosiño, por sus comentarios y sugerencias.

Al mismo tiempo hago mención de las personas que de alguna manera intervinieron durante la realización del mismo y durante la estancia de mi maestría en este Centro de Investigaciones en Óptica (CIO). Comenzando con la Lic. Guillermina Muñiz Palancares, quien siempre estuvo pendiente de mis actividades académicas y la documentación que implican las mismas. Al Químico Martín Olmos López, quien en todo momento me apoyo con los conocimientos relacionados con lo que respecta a su materia. Al Doctor Sergio Calixto, quien también me apoyó de manera sustancial en la caracterización del material obtenido. Al Dr. Elías Pérez del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luís Potosí (UASLP), por proporcionarnos las primeras esferas con las que obtuve grandes resultados. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme dado el apoyo económico para poder realizar mis estudios de maestría. Al Instituto de Física de la Universidad de Guanajuato (IFUG), por haberme apoyado con instrumentación de laboratorio, así como al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

Prefacio:

Un ópalo inverso no cuenta con una periodicidad atómica, con lo que sí cuenta es con una periodicidad nanométrica o de dimensiones mayores, lo cual hace que el material adquiera propiedades distintas en la longitud de onda de la banda prohibida que lo rige.

El ópalo inverso tiene bandas prohibidas, análogas a las bandas prohibidas de los electrones, que se encuentran en los semiconductores: Por ejemplo un semiconductor prohíbe el paso de los electrones a las bandas de conducción, en ciertos niveles de energía, un ópalo inverso prohíbe el paso de la luz a ciertos niveles de energía.

El objetivo principal de esta tesis es la **fabricación de ópalos inversos**, en polvo, película y bulto. Dichos ópalos serán fabricados, bajo estrictas normas de fabricación con nanoesferas de polímero. Una vez obteniendo los ópalos inversos se les aplicarán diferentes pruebas para comprobar su estructura periódica. Tal estructura periódica, dará como resultado una banda prohibida, y confrontaremos su valor máximo con el valor teórico, obtenido por medio de un modelo teórico.

La importancia del crecimiento de ópalos inversos resulta evidente ya que en el futuro toda la telecomunicación requerirá de dispositivos basados en cristales fotónicos. Este tipo de nanoestructuras presentan también un fuerte potencial en el desarrollo de sensores para aplicaciones médicas, en particular en el área de diagnóstico.

En el presente trabajo se muestra el desarrollo de las técnicas para el crecimiento de ópalos inversos tridimensionales en la escala visible. Empleando para ello esferas de polímeros y obtenidos por medio de una combinación de métodos, como son auto-ensamble, centrifugación, sedimentación e hidrólisis Sol-Gel, con lo que encontramos un método corto en tiempo y eficaz en resultados.

En esta tesis se explica también la preparación de nanoesferas y el empaquetamiento de la estructura formada con ellas, para obtener una red de trabajo con las estructuras requeridas, para finalmente remover el polímetro y obtener una estructura de ópalo inverso.

En el primer capítulo se presenta la descripción teórica de los cristales fotónico, así como una descripción de los tres tipos de cristales fotónicos que existen, y sus principales aplicaciones. En el capítulo dos se muestran los principales métodos de crecimiento de cristales fotónicos. En el capítulo tres que es la parte neurálgica del presente trabajo se muestra el método de crecimiento de ópalos inversos. En el capítulo cuatro se hace referencia a la caracterización de los diferentes ópalos inversos (polvo, película y bulto). Finalmente, en el capítulo cinco se presentan las conclusiones de este trabajo confrontando los resultados experimentales con los teóricos.

Índice:

Resumen.	ii
Dedicatorias.	iii
Agradecimientos.	iv
Prefacio.	v
Índice.	vii

Capítulo 1: Cristales Fotónicos.

1.0.- Introducción.	1
1.1.- Cristales Fotónicos.	1
1.2.- Estructura de bandas de un Cristal Fotónicos.	4
1.3.- Ópalos Inversos.	10
1.4.- Importancia de los cristales fotónicos en general.	11
1.5.- Bibliografía.	15

Capítulo 2: Fabricación de Cristales Fotónicos.

2.0.- Introducción.	16
2.1.- Métodos Físicos.	17
2.2.- Métodos Químicos o coloidales.	19
2.3.- Bibliografía.	26

Capítulo 3: Fabricación de Ópalos Inversos.

3.0.- Introducción.	27
3.1.- Síntesis de esferas de PMMA.	28
3.2.- Caracterización de las esferas, distribución del tamaño.	34
3.3.- Empaquetamiento de las esferas.	37
3.4.- Caracterización del empaquetado por AFM, SEM.	39
3.5.- Impregnación de SiO ₂ .	42

3.6.- Recocido.	49
3.7.- Caracterización del ópalo inverso.	51
3.8.- Bibliografía.	53

Capítulo 4: Caracterización de Ópalos Inversos.

4.0.- Introducción.	54
4.1.-Modelo teórico.	54
4.2.- Ópalos inversos en polvo.	57
4.3.- Ópalos inversos en bulto.	64
4.4.- Ópalos inversos en película delgada.	66
4.5.-Bibliografía.	72

Capítulo 5: Conclusiones	73
---------------------------------	-----------

Capítulo 1: Cristales Fotónicos

1.0.- Introducción:

El primero en darse cuenta del potencial de los **cristales fotónicos o cristales coloidales**, fue el ruso Eli Yablonovitch en 1987, que se encontraba trabajando en la investigación de sistemas de comunicaciones, en los laboratorios Bell en Nueva Jersey. Años más tarde, en 1991 para ser exacto, Yablonovitch y sus compañeros de trabajo produjeron el primer cristal fotónico, mecánicamente perforado. Los agujeros tenían un milímetro de diámetro en el bloque de material, y un índice de refracción de 3.6. Este material fue conocido como “Yablonovite”.

1.1.- Cristales fotónicos:

Un cristal fotónico es un material cuya estructura consiste en la repetición de una unidad fundamental, de dimensiones del orden de cientos de nanómetros, que en algunos casos cuenta con bandas prohibidas (esto es, bandas que prohíben la propagación de cierta gama de frecuencias de luz). Esta característica permite controlar la luz con una facilidad asombrosa y producir efectos que son imposibles de obtener con otros sistemas ópticos convencionales.

Se llama cristal por la periodicidad de su estructura, y fotónico por que actúa sobre la luz. Esto ocurre cuando el periodo es del orden de la longitud de onda de la luz con la que es iluminado, dando como resultado la cancelación de reflexiones o refracciones de luz, excepto cuando se propaga hacia delante del hueco. Este efecto es posible ya que la luz que sigue en el cristal se conserva y no sufre pérdidas, a excepción de la luz que regresa (refracción), la cual está prohibida en todo el cristal fotónico. Por que no puede mantener la dirección que debe seguir la luz. Dependiendo la geometría del cristal fotónico, se le asigna un determinado orden de la longitud de onda, a la cual se le llama banda prohibida (band gap) [1-4].

Entre los cristales fotónicos podemos distinguir cristales fotónicos de 1D, 2D y 3D, según se repita la unidad fundamental, una, dos o tres direcciones.

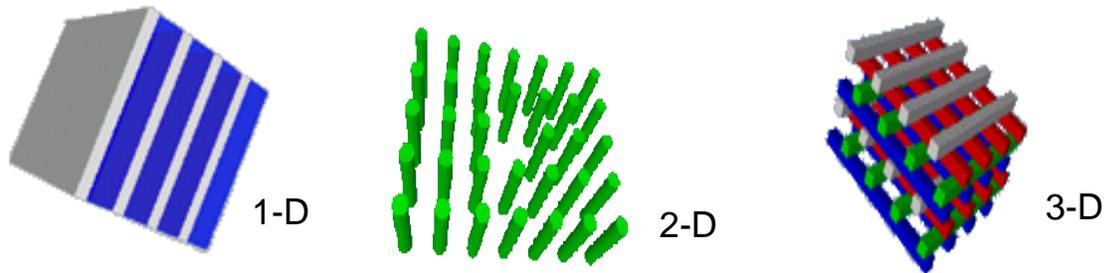


Figura 1.1: Diagrama esquemático que muestra los tres tipos de cristales fotónicos.

Cristal fotónico unidimensional (Multicapas) 1-D:

El cristal fotónico más simple se muestra en la figura 1.2. Este consiste en placas alternadas de material con diferentes constantes dieléctricas, Este arreglo ha sido usado en la óptica convencional. Podemos ver que este tipo de cristales fotónicos pueden actuar como un espejo perfecto para luz a frecuencias determinadas, dependiendo de su banda prohibida [1-4].

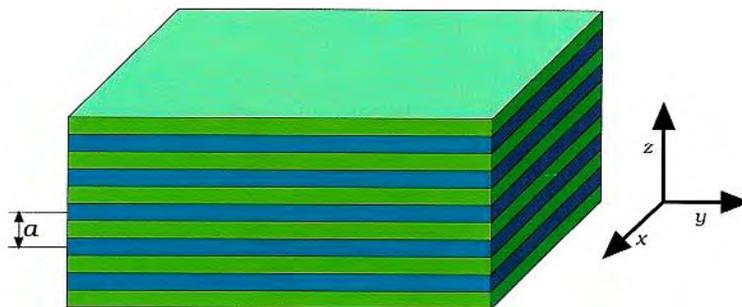


Figura 1.2: Cristal fotónico unidimensional 1-D.

De la figura 1.2, vemos que el material es periódico en la dirección z y es homogéneo en los planos x - y . Decimos unidimensional cuando es periódico en una dirección y consiste básicamente en alternar películas de materiales verdes y azules, de diferentes constantes dieléctricas, lo que nos da como resultado que la señal propagada en esta dirección experimente el efecto del cristal fotónico.

Cristal fotónico bidimensional 2-D:

Un cristal fotónico bidimensional es periódico a lo largo de dos ejes y homogéneo en el tercero. El típico ejemplo consiste en un arreglo de columnas dieléctricas que se muestra en la figura 1.3. Debido a la separación de las columnas, el cristal puede tener bandas prohibidas fotónicas en los planos x - y , dando como resultado que si la luz incidente no está en los estados permitidos es reflejada. Al igual que los cristales unidimensionales los cristales bidimensionales también puede reflejar la luz incidente desde cualquier dirección del plano [1-4]. Un ejemplo de este tipo de cristales fotónicos bidimensionales son las fibras ópticas huecas.

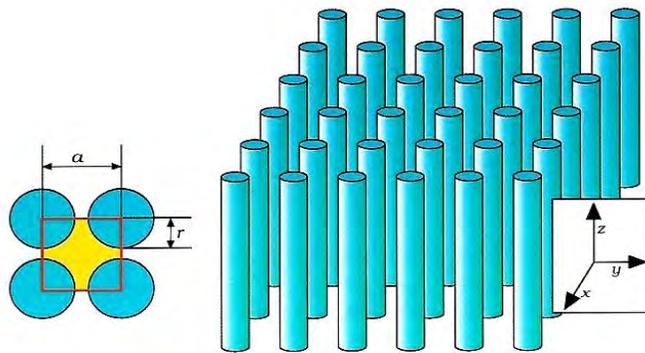


Figura 1.3: Cristal fotónico bidimensional.

De la figura 1.3, podemos ver que el material es homogéneo en la dirección z (imaginemos que las columnas son muy altas), y es periódico en las direcciones x - y por la distancia constante a . Las columnas son todas iguales teniendo un radio r constante y una constante dieléctrica ϵ para todas.

Cristal fotónico tridimensional 3D:

En este caso tenemos un número infinito de posibilidades geométricas para un cristal fotónico tridimensional, lo que proporciona que la existencia de las bandas prohibidas no dependa solamente del arreglo geométrico, ya que un cristal fotónico tridimensional es una estructura que presenta modulación del índice de refracción en todo el espacio o las tres direcciones espaciales. Podemos hacer cristales fotónicos con nanoesferas. La dificultad de su fabricación es muy grande, en comparación con los dos tipos de cristales fotónicos anteriores (1-D y 2-D), ya que el arreglo geométrico tiene que ser en los tres ejes. Además podemos mencionar que la distancia tridimensional entre las esferas, la constante dieléctrica de las esferas, y el radio de las mismas, hacen que la fabricación de este tipo de cristales fotónicos sea todo un reto [1-4].

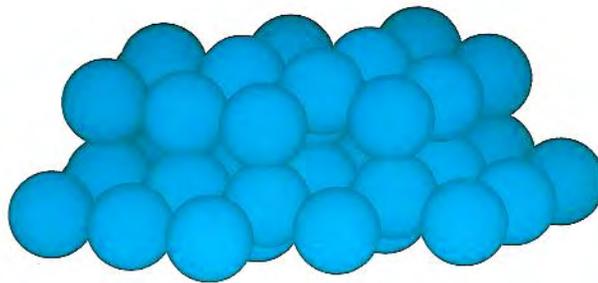


Figura 1.4: Cristal fotónico tridimensional.

En la figura 1.4 podemos observar un cristal fotónico tridimensional hecho por esferas dieléctricas, las cuales tienen un arreglo hexagonal o de diamante. Al mismo tiempo, esta periodicidad estructural hace que estos materiales presenten a los fotones una estructura de bandas de energía similar a la que tienen los metales para los electrones [5].

1.2.-Estructura de bandas de un cristal fotónico:

Después de saber que es un cristal fotónico podemos preguntarnos: ¿Que diferencia tiene con un cristal normal (no fotónico)?, la respuesta es muy sencilla pero empezaremos por definir que es un cristal normal:

Un cristal es un arreglo periódico de átomos o moléculas, esto es, tenemos una red cristalina, que a su vez esta conformada por una unidad fundamental muy pequeña de átomos o moléculas que se repite en el espacio. Por lo que, un cristal presenta un potencial dieléctrico periódico hacia un electrón que se propaga a través del material. Aquí entra la forma geométrica del cristal, ya que la geometría del sistema determina muchas de las propiedades conductoras [6], [7]. En casos particulares, a la red se le puede introducir huecos y bandas de energía dentro de la estructura del material, debido a eso los electrones no tienen permitido propagarse con ciertas energías en ciertas direcciones.

Si el potencial es lo suficientemente fuerte, el hueco puede extenderse a todas las direcciones posibles, dando como resultado una banda prohibida completa. Por ejemplo, un semiconductor tiene una banda prohibida completa entre las bandas de valencia y de conducción. El análogo óptico es el cristal fotónico en el cual el potencial periódico tiene su origen en un medio dieléctrico macroscópico en lugar de átomos, que es una de las principales diferencias con un cristal normal. Si las constantes dieléctricas de los materiales en el cristal fotónico son lo suficientemente diferentes, y la absorción de luz del material es mínima, entonces la dispersión de las interfaces pueden producir muchos de los mismos fenómenos para fotones (modos de luz), como el potencial atómico produce su efecto en los electrones.

Un cristal fotónico es una solución al problema del control y manipulación óptica de la luz. En particular se pueden diseñar y construir cristales fotónicos con bandas prohibidas, previniendo que la luz se propague en ciertas direcciones con energías específicas [1-4].

¿Qué es una banda prohibida en un cristal fotónico?

Desde la creación del cristal fotónico en 1987, se comprobó que con una periodicidad en los materiales dieléctricos se podría detener la propagación de ondas electromagnéticas con ciertas frecuencias que inciden en el material. La periodicidad de la constante dieléctrica (ver figura 1.2) induce la eliminación de las degeneraciones de los estados del fotón-libre

en los planos de Bragg y provoca una gama de energías prohibidas para los fotones. A esto se le conoce como el concepto de banda prohibida (Photonic Band Gap) que se acopla a la analogía entre los electrones en semiconductores y los fotones en cristales fotónicos [8].

El origen físico de la banda prohibida en un cristal fotónico la podemos representar si pensamos en un material que es periódico en la dirección-z y homogéneo en los planos x-y (1-D) como se describió anteriormente. Tomamos el índice de refracción \mathbf{n} junto con los modos $\mathbf{K}_{//}$ que es el vector de onda en el plano y k_z que es el vector de onda en la dirección-z. Tanto el vector de onda, como el índice de refracción varían con la posición. Por lo que podemos escribir los modos en la forma de Bloch:

$$H_{n,k_zK_{//}}(r) = e^{iK_{//}\cdot\rho} e^{ik_z z} u_{n,k_zK_{//}}(z). \quad (1)$$

Donde $u(z)$ es una función periódica en la dirección-z la cual se puede definir como $u(z) = u(z+R)$, R es un entero múltiplo de \mathbf{a} (ver figura 1.2) y que representa el espaciamiento de las películas. En un cristal que es continuo en la simetría traslacional en los planos x-y el vector de onda $\mathbf{K}_{//}$ puede tomar cualquier valor y k_z es restringido a un intervalo finito dado por $-\pi/a < k_z < \pi/a$. Si consideramos que sucede cuando la luz se propaga en la dirección-z atravesando las placas dieléctricas a incidencia normal, esto es que $\mathbf{K}_{//}=0$, sólo nos queda la componente k_z del vector onda.

En la figura 1.5, podemos ver las gráficas de la frecuencia $\omega_n(k_z)$, para tres diferentes constantes dieléctricas de una multicapa. En la gráfica izquierda tenemos una muestra con una sola constante dieléctrica, esto es que el medio es homogéneo y por lo tanto no hay bandas prohibidas. En la gráfica del centro la estructura de la constante dieléctrica varía con dos constantes dieléctricas, las cuales son 13 y 12. En este caso se puede observar que se tiene ya una banda prohibida. Finalmente en la gráfica de la derecha podemos ver una banda prohibida muy marcada ya que la diferencia de las constantes dieléctricas varía de 13 a 16. El espectro de frecuencia que describe esas gráficas esta dado por [1]:

$$\omega(k_z) = \frac{ck_z}{\sqrt{\epsilon}}. \quad (2)$$

Esta ecuación (2) muestra en la grafica del centro de la figura 1.5 que no es un medio homogéneo y por lo tanto tiene un espectro de frecuencias con importantes diferencias. Encontrando una prohibición en la frecuencia entre la parte superior y la parte inferior de la frecuencia prohibida, y que el modo respecto a k puede existir en el cristal. Nosotros podemos llamar a esa prohibición banda prohibida (PBG) [1-4].

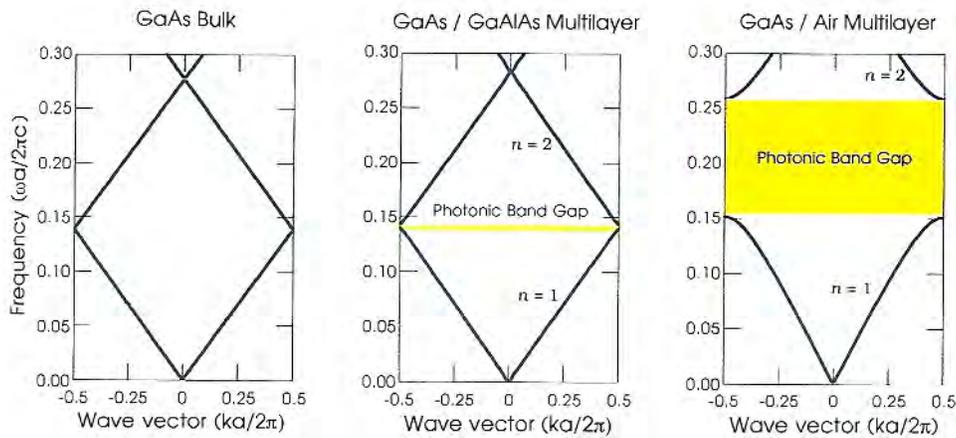


Figura 1.5: Estructuras de bandas fotónicas en un sólo eje de propagación, también muestra tres diferentes multicapas, que tienen el siguiente arreglo, izquierda constante dieléctrica de $\epsilon = 13$, centro alternante en $\epsilon = 13, \epsilon = 12$, e izquierda $\epsilon = 13, \epsilon = 1$ [1].

Los cristales fotónicos han recibido un gran interés en la demostración de la banda prohibida completa, ya que es la que controla la manera de propagación de una señal y controla la emisión espontánea de fuentes ópticas. Para poder explicar este fenómeno podemos retomar la ecuación (1), en la cual, si $k_z = 0$, la luz se propagará sólo en los planos x-y, debido a esto el sistema es invariante a las reflexiones de los planos x-y. Esto permite hacer una separación interna de dos distintas polarizaciones que son: Transversal eléctrica (TE) y sus modos son H que son normales al plano y esta definido por $H = H(\rho)z$, y Transversal magnético (TM) con modos inversos a (TE) que son $E = E(\rho)z$. De la misma forma un cristal fotónico puede tener bandas prohibidas en las dos polarizaciones. Ajustando a las dimensiones de la geometría del cristal fotónico podemos arreglar la banda

prohibida para que pueda superponerse teniendo como resultado una banda prohibida completa para todas las polarizaciones.

Experimentalmente es sabido que las bandas prohibidas de TM son favorecidos en una estructura con regiones aisladas que tienen una alta constante dieléctrica y las bandas prohibidas TE son favorecidos en una geometría conectada. Por lo que parece imposible arreglar cristales fotónicos con ambos efectos, esto es lugares aislados y regiones conectadas del material dieléctrico. La respuesta a este problema está en un arreglo que cumpla lo anteriormente descrito, por lo que podemos imaginarnos, cristales fotónicos con regiones con alta constante dieléctrica que son aislados y son ligado por paredes estrechas. Un ejemplo de tal sistema es la geometría triangular con huecos de aire, mostradas en la figura 1.6.

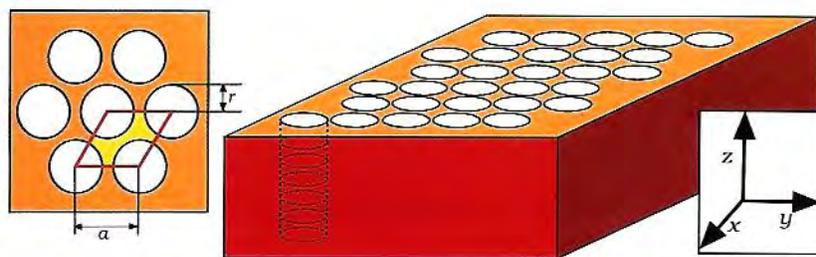


Figura 1.6: Cristal fotónico de dos dimensiones de huecos de aire inmersas en un sustrato dieléctrico.

Los huecos tienen un radio r y una constante dieléctrica $\epsilon = 1$. En la parte izquierda se observa la estructura vista desde la parte superior y donde se muestra la geometría triangular que tiene un radio r , junto con la separación de los centros descritos por a . La idea es colocar un enrejado triangular de huecos con una constante dieléctrica baja dentro de un medio que tenga una constante dieléctrica alta. Si el radio de los huecos es lo suficientemente grande, los lugares entre los huecos adquieren una apariencia de regiones localizadas con una alta constante dieléctrica, que al mismo tiempo están conectados (por

una pared muy estrecha entre los huecos) a lugares adyacentes. Esto es mostrado en la figura 1.7.

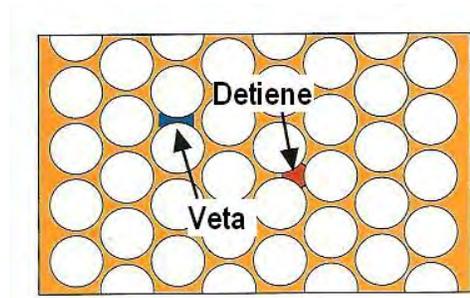


Figura 1.7: Diagrama esquemático que muestra la geometría del cristal fotónico y las paredes delgadas dentro del mismo.

El tipo de gráfica de frecuencias que muestra la banda prohibida del cristal fotónico de este tipo de arreglos geométrico, triangular o hexagonal, es mostrado en la figura 1.8, que tiene bandas prohibidas en las dos tipos de polarizaciones (TE y TM)

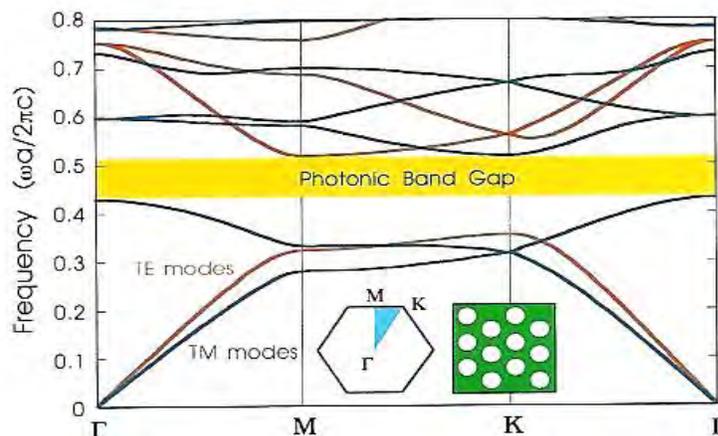


Figura 1.8: Estructura de banda de un cristal fotónico, que tiene un arreglo triangular o hexagonal [1].

La gráfica que muestra la figura 1.8, tiene una constante dieléctrica de 13.1 la cual corresponde al alcohol bencílico [19], donde se muestra que la líneas azules representan las bandas TM y las líneas rojas las bandas TE, la banda amarilla es la banda completa de

prohibida de cristal fotónico (complete photonic band gap), Γ representa el vector onda igual a cero ($\mathbf{k}_{//} = 0$), \mathbf{M} es el vector onda $\mathbf{k}_{//} = \pi/a\mathbf{y}$, finalmente \mathbf{K} es el vector onda descrito por $\mathbf{k}_{//} = \pi/a\mathbf{y} + \pi/a\mathbf{x}$. Por lo tanto y para resumir lo anteriormente descrito se puede decir que un cristal de banda prohibida completa es aquel que prohíbe la propagación de todos los modos en una región de frecuencias determinadas. Debido a esto existe un gran interés en poder fabricar los cristales fotónicos de bandas prohibidas completas, dependiendo nuestras necesidades. Al mismo tiempo es importante entender la gran dificultad de su fabricación ya que estudios teóricos han demostrado que solo dos tipos de estructuras pueden exhibir banda prohibida completa, la estructura triangular y la estructura hexagonal [9].

1.3.-Ópalos inversos:

Antes de explicar que es un ópalo inverso tenemos que tener muy en claro que es un ópalo. Un ópalo es un material comúnmente dieléctrico, el cual tiene un arreglo geométrico repetitivo, en su interior. Es de un material diferente al del substrato, lo que hace que por sus diferencias en sus índices de refracción muestre bandas prohibidas parciales. Este ópalo es precursor de un ópalo inverso.

Una vez teniendo un arreglo geométrico hecho por medio de cualquier método, podemos obtener un ópalo inverso. Un ópalo inverso es una estructura muy similar a un cristal fotónico con la diferencia de que es su inverso [10-12]. Esto es, cuando uno obtiene un arreglo geométrico de un material cualquiera (cristal fotónico), y al poder extraer el material que conforma su red de trabajo (ópalo inverso), dejando en su lugar los huecos periódicos de esa estructura, tenemos por consiguiente un arreglo de huecos, dicho arreglo está constituido por paredes de un material de un índice de refracción y huecos con otro índice de refracción, teniendo como resultado un ópalo inverso.

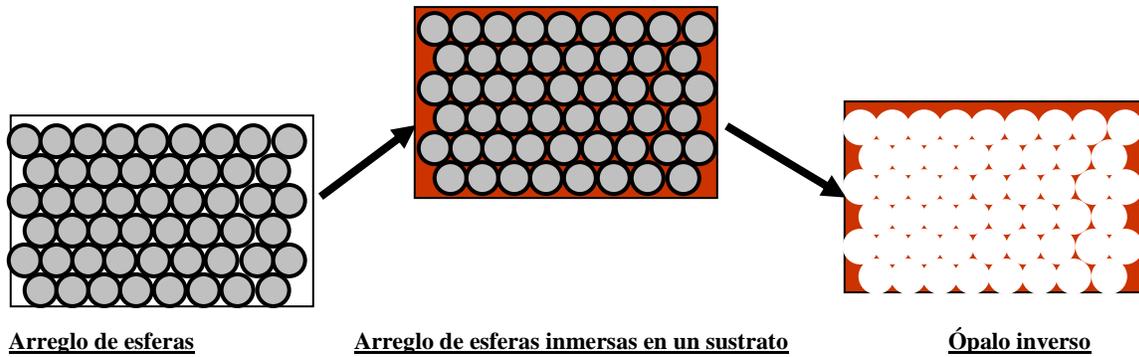


Figura 1.4: Diagrama esquemático del proceso de fabricación de un ópalo inverso.

Por lo tanto un ópalo inverso es un arreglo geométrico repetitivo de huecos. Debido a esto las mismas propiedades que tiene un cristal fotónico también las tiene un ópalo inverso. Por lo que se puede buscar tener una banda prohibida completa en un ópalo inverso.

1.4.-Importancia de los cristales fotónicos en general:

Los cristales fotónicos son una nueva clase de materiales con características determinadas por la periodicidad de la constante dieléctrica en el espacio real, que induce un espectro de energía periódico para las diferentes polarizaciones (TM y TE) en el espacio recíproco [13]. Los cristales fotónicos tienen las propiedades ideales para desarrollar, a partir de ellos, dispositivos con importantes aplicaciones en el campo de la fotónica, como guías de onda, cavidades resonantes, filtros, desplegados de colores entre otros [16].

Algunas de las aplicaciones de los cristales fotónicos:

Guías de onda curva: Con los cristales fotónicos es posible crear guías de onda que permiten tener curvas de 90° con la transmisión de un 100%. Este fenómeno se puede entender como el análogo de los fenómenos resonantes unidimensionales, como un tunelamiento en mecánica cuántica [16], por lo que es muy factible utilizarlos como guías de onda en lugares muy pequeños. En la figura 1.9 podemos ver una representación de una guía de onda hecha por un cristal fotónico, en el cual se tiene una curva de 90 grados.

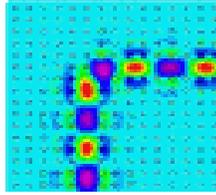


Figura 1.9: Representación de una guía de onda hecha por un cristal fotonico [16].

Cavidades Resonantes: Los cristales fotónicos son como se describió anteriormente mesocristalinos (materiales porosos). Por lo tanto, si en esos poros fabricamos una imperfección debidamente planeada, en un punto específico, la luz que llegue a ese defecto quedara atrapada en el defecto. En este caso la señal queda atrapada durante un tiempo y estaría funcionando como una cavidad resonante, como la de un láser de dimensiones de nanómetros, donde se puede manipular el efecto del modo resultante [16].

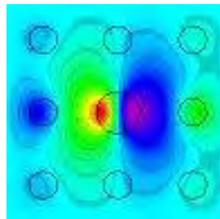


Figura 1.10: Representación de una cavidad resonante, donde podemos apreciar que el hueco más grande es donde ocurre el fenómeno [2] [16].

En la figura 1.10, vemos como una cavidad resonante fue hecha por una imperfección dentro de los huecos y donde está rebotando la luz de un lado al otro representada por los colores verde y azul.

Filtros: Los cristales fotónicos se pueden utilizar para diseñar filtros casi perfectos, donde se puede seleccionar una gama de frecuencias, que vengan de una guía de onda y rechazarlas o dejarlas pasar, para dirigirla en otra dirección, sin que las otras frecuencias afecten la información que posee la deseada [16] [17].

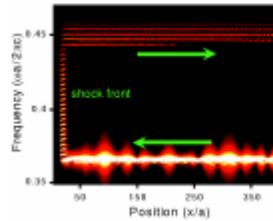


Figura 1.11: Gráfica que muestra las frecuencias que deja pasar el cristal fotónico y las que refleja dependiendo la posición y el tamaño del hueco en la red de trabajo.

La figura 1.11, muestra una gráfica donde se representan dos frecuencias, de las cuales una de ellas es muy delgada y por lo tanto muy difícil de seleccionar en el ramo de las comunicaciones, donde un cristal fotónico le permite el libre paso y veta a las demás frecuencias reflejándolas, dejando pasar solamente a la que posee la información deseada. En la figura podemos ver claramente como es reflejada la frecuencia más ancha y transmitida la más angosta.

En otros tipos de filtros se utiliza la estructura geométrica interna, que tiene el cristal fotónico y que le proporciona al mismo la posibilidad de dejar pasar ciertas gamas de frecuencia y rechazar otras (PBG). Esta característica es utilizada con frecuencias más anchas las cuales caen en el visible, donde sus aplicaciones son diferentes a las anteriores, ya que perfectamente podemos monitorear diferentes grados de enfermedades en tiempo real [18].



Figura 1.12: Fotografía de tres filtros de colores hechos con cristales fotónicos

Como se muestra claramente en la figura 1.12, uno observa claramente tres tipos de filtros uno de cada color, los cuales están hechos con cristales fotónicos y que con el sólo hecho de ser iluminados con algún tipo de luz nos reflejan estos colores.

1.5.-Bibliografía:

- [1] Steven G. Jonson, John D. Joannopoulos, Photonic crystals, The Road from, Theory to Practice, 1^a. ED, Editorial: KPA.
- [2] K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn, and H. Föll, Photonic Crystals, Advances in Design, Fabrication and Characterization, Editorial: WILEY-VCH.
- [3] K. Sakoda, Optical Properties of Photonic Crystals, Editorial: Springer.
- [4] John D. Joannopoulos, Robert D. Meade, Joshua N. Winn, Photonic Crystals, Editorial Princeton.
- [5] www.unav.es/quimicayedafologia/linves/OE1.pdf
- [6] <http://www.icmm.csic.es/cefe/pbgs.htm>.
- [7] <http://es.wikipedia.org/wiki/Cristal>
- [8] w3.ges.univ-montp2.fr/cassagne/pbg_en.html –
- [9] F. Gadot, A. Chelnokov, A. De Lustrac, P. Crozat, and J.-M. Lourtioz.
Experimental demonstration of complete photonic band gap in graphite structure.
Appl. Phys. Lett, Vol 71, (1997), pp. 1780-1783.
- [10] Prof. Chekesha Liddell. Fabrication of Inverse Opal Photonic Crystals: MSE 403/404 Faculty Supervised Experiment, January 13, 2004.
- [11] Rick C. Schroden, Mohammed Al-Daous, Christopher F. Blanford, and Andreas Stein.
Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals.
Chem. Mater. (2002), 14, 3305-3315.
- [12] San Ming Yang and Geoffrey A. Ozin.
Opal Chip: vectorial growth of colloidal crystals patterns inside silicon wafers.
Chem Commun., (2000), 2507-2508.
- [13] <http://www.icmm.csic.es/cefe/pbgs.htm>.
- [14] <http://www.ee.ucla.edu/faculty/bios/yablonovitch.htm>.
- [15] E. Yablonovitch. 1987. Phys. Inversor de corriente Lett.58, 2059
- [16] <http://ab-initio.mit.edu/photons.htm>.
- [17] Anne-Laure Fehrembach, Stefan Enoch, and Anne Sentenac.
Highly directive Light sources using two-dimensional photonic crystal slabs.
Appl. Phys., Vol.79, (2001), pp 4280-4282.
- [18] Vicki L. Colvin.
From Opals To Optics: Colloidal Photonic Crystals.
MRS BULLETIN, (2001), pp 637-641.
- [19] http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/ap-fisquim-farm3/c5.1.html

Capítulo 2: Fabricación de Cristales Fotónicos

2.0.- Introducción:

Como ya vimos en el capítulo anterior un cristal fotónico con un ordenamiento geométrico y hecho de un material dieléctrico, tiene parámetros comparables a la longitud de onda en ondas electromagnéticas, por lo que dependiendo de ciertas condiciones puede exhibir bandas prohibidas.

Los métodos de fabricación de cristales fotónicos se pueden dividir en 2 grupos, químicos o coloidales y físicos o no coloidales [2-4]. El método que más se está utilizando en la actualidad es fabricado por medio de procesos físicos como son láseres (litografía). Mientras que los métodos químicos, como su nombre lo dice, se basan en procesos químicos o fabricación de sistemas coloidales, como esferas de sílica o algún polímetro dispersadas en un solvente.

La década anterior se realizaron por todo el mundo un exhaustivo estudio sobre nuevos métodos de fabricación de cristales fotónicos tridimensionales, de longitudes de onda cortas, apoyados en sistemas computacionales que pueden revelar las condiciones que tiene que tener el cristal fotónico para que éste exhiba bandas prohibidas completas en el régimen visible, (un punto que se quiere lograr en este trabajo). Teniendo como inconveniente estructuras resultantes extremadamente porosas, las cuales tienen que contar con una periodicidad tridimensional altamente específica, agregándole a esto que los materiales con los que se fabriquen tienen que contar con un alto índice de refracción y muy poca absorción. Son puntos que se tienen que cumplir en este proceso de fabricación de cristales fotónicos.

Para poder satisfacer todos estos requerimientos, se han utilizado muchos procedimientos de fabricación, por nombrar algunos como litografía y holografía 3-D, también modernas técnicas como fotolitografía y holografía, los cuales hacen grandes desarrollos en

determinadas áreas muy pequeñas, se han obtenido muy buenos resultados con costos muy elevados.

En paralelo con estos tipos de procedimientos muy complicados y costosos van los métodos de ensamble químicos, los cuales son muy simples y rápidos en la generación de estructuras tridimensionales periódicas. Lo cual es una alternativa mucho más económica para la obtención de un cristal fotónico [1].

Enseguida se discutirán algunos de los métodos de fabricación de cristales fotónicos físicos más exitosos que hay en la actualidad, junto con sus ventajas y desventajas.

2.1.- Métodos Físicos

Litografía:

Es una técnica muy flexible para la fabricación de estructuras fotónicas, ya que cuenta con una periodicidad (unidad fundamentales del orden de nm), requerida para ser tomada en cuenta en aplicaciones ópticas.

Este método consiste en producir un patrón de interferencia sobre una película gruesa de fotoresist, plasmando la forma geométrica deseada para el cristal en la película. Debido al tiempo de exposición de la película, podemos separar las regiones no expuestas, por medio de un tratamiento químico, que disuelve éstas, dejando solo la estructura geométrica arreglada del cristal fotónico que fue revelado por el láser. Debido a esto se puede tener una alta precisión en cuestión de la formación del mismo [4-6].

Las ventajas de este proceso de crecimiento son el excelente diseño geométrico y la facilidad de revelado de la película con una alta exactitud. Debido a esto la respuesta como cristal fotónico es muy buena, aparte no tiene problemática en los dominios del cristal fotónico.

Las desventajas de este método son alto costo, su restricción a materiales que se puedan revelar como lo es el fotoresist, además de los limitantes de escala de los cristales fotónicos resultantes los cuales son del orden de milímetros, pero la desventaja mayor es que solo es eficiente en 1-D y 2-D.

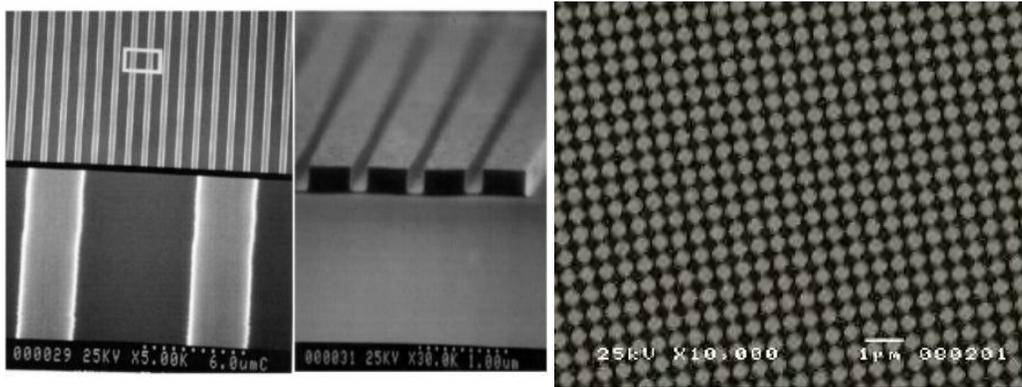


Figura 2.1: Arreglo lateral y de frente de un cristal fotónico hecho por el método de litografía, la fotografía del lado izquierdo muestra el cristal fotónico de forma lateral y la fotografía derecha muestra el mismo cristal visto de forma incidente.

En las figuras 2.1 podemos ver la formación final de un cristal fotónico hecho por el método de litografía desde su parte trasversal. Dándonos cuenta como quedaron sólo las líneas de material seleccionadas.

Electrodeposición:

Este tipo de técnica es física, ya que su principal catalizador para la fabricación del cristal fotónico es la fuerza magnética.

Este método consiste en tener un ánodo y un cátodo dentro de un recipiente, el cual contiene esferas cargadas, disueltas en un líquido ferromagnético, al cual se le aplica un campo magnético, por medio del ánodo y el cátodo, dicho campo separa o atrae las partículas dependiendo la intensidad del mismo, formando un arreglo periódico. Una vez teniendo el arreglo se prosigue a solidificar la red de trabajo para quitarla, obteniendo como resultado un mesocristalino (material poroso), que a su vez es un cristal fotónico [7].

Las ventajas de este método es su facilidad para la formación de la estructura geométrica del cristal, debido a la fuerza magnética. Su desventaja es la poca probabilidad de repetición geométrica del cristal, debido a las cargas de las partículas que al aplicársele el campo magnético no responden de la misma forma que las demás dando como resultado defectos en la estructura geométrica resultante.

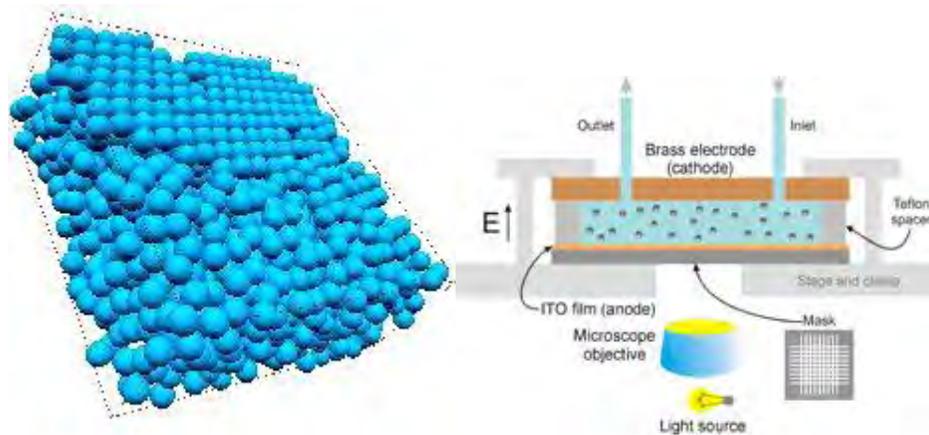


Figura 2.2: Diagrama esquemático que muestra el empaquetamiento de las esferas por electrodeposición.

En la figura 2.2, la parte izquierda inferior, muestro como se encuentra el material precursor del cristal fotónico sin arreglo, y en la parte superior como esta tomando un arreglo determinado por el campo magnético aplicado. En el lado derecho se muestra el sistema utilizado para hacer este tipo de crecimiento.

2.2.- Métodos Químicos o coloidales:

Dentro de los métodos de crecimiento de cristales fónicos coloidales más exitosos tenemos:

Deposición de vapor químico (CVD):

La deposición de vapor químico consiste en una serie de reacciones químicas que por medio de tratamientos térmicos transforman en gases diferentes materiales, los cuales son llamados precursores y que están inmersos y acomodados en un material sólido que cuenta con un arreglo geométrico. El vapor químico es depositado sobre el arreglo geométrico o en su defecto en los huecos del mismo, quedando incrustado el material en la red de trabajo, dándole propiedades características a cada cristal fotónico [4].

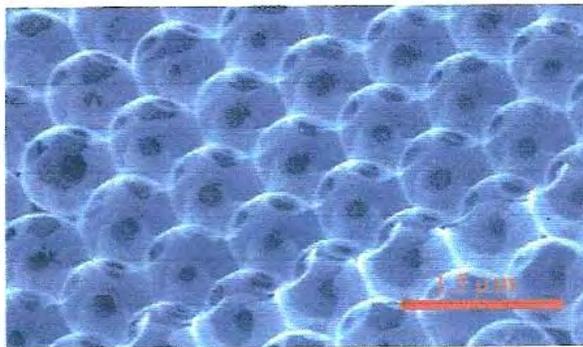


Figura 2.3: Esferas empaquetadas por el método CVD.

En la figura 2.3 podemos ver claramente un empaquetamiento de esferas ya recubierto con un material depositado por vapor químico (CVD), las partes oscuras muestran que en ese lugar no se alcanzó a depositar dicho material ya que es donde se unen las esferas.

La ventaja de este método es la facilidad al depositar el material deseado en la red de trabajo. La desventaja, que no puede ser usado en el espectro visible, ya que los dos principales materiales con las que se hace este método que son Si y Ge pero tienen una alta absorción en el visible, hasta $1.1\mu\text{m}$ del Si y $1.87\mu\text{m}$ del Ge, después de estos límites son transparentes, por lo que no puede ser utilizado en la longitud de onda del futuro que es el visible.

Auto-ensamble:

En esta técnica se usa como catalizador únicamente la fuerza de gravedad, la cual hace que las esferas coloidales vayan tomando un acomodo periódico repetitivo, debido a esta fuerza las esferas se pueden sedimentar poco a poco, como si fueran canicas en un baso de precipitado, buscan su acomodo por la geometría de las mismas. En este caso las esferas son de látex o sílica, el acomodo de este tipo de esferas es muy lento si se quiere obtener buenos resultados, ya que una vez formada la red de trabajo es recubierta por otro tipo de material con un índice de refracción diferente al de las esferas con lo que se obtiene un cristal fotónico.

Los parámetros de control de este proceso de crecimiento son los niveles de saturación de las esferas inmersas en el líquido, ya que la saturación ideal es de 10^{10} partículas/cm³. Dicha saturación es la mas conveniente para un libre movimiento de las esferas con lo que se evitarían defectos en el cristal [4] [8]. Otro parámetro es el tiempo que dura el proceso de sedimentación, entre mas tiempo dure es mejor.

En la figura 2.4 podemos ver una estructura rectangular de un empaquetamiento de esferas por este método.

Las ventajas de este tipo de método son la facilidad para formar redes de trabajo tridimensionales (3-D) sin grandes defectos, junto con la obtención de una estructura geométrica igual cada vez que se repita el experimento, además de no tener limite de escala en la obtención de cristales fotónicos y la facilidad de crear materiales activos en el ultravioleta usando diámetros de esferas pequeñas. La desventaja más importante con la que se enfrenta este procedimiento es el tiempo que tarda en la formación del cristal fotónico.

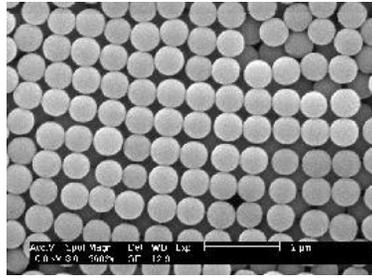


Figura 2.4: Arreglo periódico que forman las esferas por medio de este método.

Centrifugación:

En este método de crecimiento de cristales fotónicos, la centrifugación es el principal catalizador. Al igual que en los demás métodos químicos se utilizan esferas, las cuales están inmersas en un líquido. Dicho líquido es vaciado en recipientes, los cuales son sometidos a determinadas revoluciones por minutos en un tiempo establecido, dicho tiempo cambia según sea el tamaño de las esferas y la saturación de las mismas en el líquido.

El siguiente paso es el secado del líquido en el que están inmersas las esferas una vez teniendo formada la red de trabajo, el cual puede ser por medio de aumento de temperatura o en su defecto a temperatura ambiente. Una vez secas las esferas se le colocan un recubrimiento lo cual encapsula a las esferas dándoles rigidez y fuerza, para después quitarlas por métodos químicos, como ácidos [4].

La ventaja de este método, es la aceleración de la formación de la red de trabajo junto con la facilidad de formar estructuras geométricas cúbica centrada en las caras. La desventaja de este procedimiento son los defectos del cristal fotónico resultante debido a la rapidez de su formación, por lo que no se pueden obtener bandas prohibidas completas.

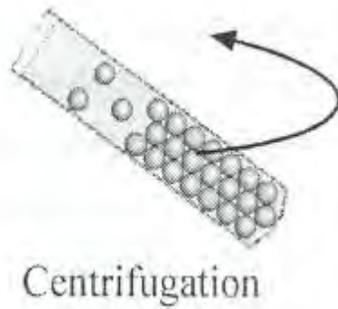


Figura 2.5: Acomodamiento de las esferas debido a la fuerza centrífuga.

En la figura 2.5, se puede observar claramente como es el proceso de acomodamiento de las esferas, en una escala muy grande.

Hidrólisis Sol-Gel:

Este tipo de método, se complementa con la utilización de otro método químico cualquiera que le proporcione un templete ya estructurado geoméricamente. Este templete es lavado con acetona para que sea mucho más adherente a otros materiales (de recubrimiento). El material que formara el cristal fotonico es una solución a base de alcohol, el cual será un precursor líquido. Dicha solución penetra los huecos que se encuentran entre las esferas del templete, con la ayuda de filtración con vacío, que es la utilización de una bomba de vacío, la cual es conectada al filtro donde se esta llevando acabo el proceso de recubrimiento.

Después se deja secar el templete ya recubierto con la solución deseada para tener una diferencia de índices de refracción entre la esfera y el material exterior. El secado puede ser a temperatura ambiente o a bajas temperaturas, para no afectar el templete con fragmentaciones internas debido a cambios bruscos de temperatura.

Una vez teniendo un buen empaquetamiento con un buen recubrimiento, el siguiente paso es la extracción de la red de trabajo, la cual se puede lograr con ácidos o calcinando la muestra, dependiendo cual sea el material con que esta hecha la red de trabajo, obteniendo finalmente un ópalo inverso [4].

Las ventajas de este método son que la estructura geométrica (Cúbica centrada en las caras), sería la misma cada repetición del experimento, debido a que se utilizan otros métodos (centrifugación o sedimentación). Otra ventaja es la forma de adherencia del material en cuestión, al templete es muy eficaz. Dando como resultado un muy buen empaquetamiento de las esferas ya recubiertas del material deseado, por lo que el resultado es muy aceptable debido a la eficiencia en la fabricación. Dicho empaquetamiento es el precursor del ópalo inverso que es el objetivo principal de este trabajo.

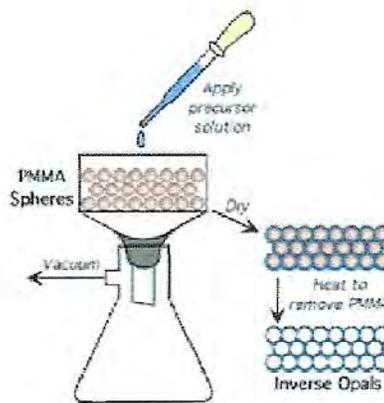


Figura 2.6: Diagrama esquemático que muestra el proceso de fabricación de un ópalo inverso, desde el empaquetamiento de las esferas de plástico hasta la obtención del ópalo inverso.

En la figura 2.6, podemos observar como es el sistema experimental del método de crecimiento aparte de los pasos que con lleva su fabricación.

Después de haber analizado algunas de la principales técnicas de fabricación de cristales fotónicos, tanto físicas (no coloidales), como químicas (coloidales), tomo la decisión de escoger un método químico, el cual será un conjunto de partes específicas de cada uno de los métodos anteriormente descritos por lo que procederemos a describirlos en los siguientes párrafos.

Descripción del método:

La base principal del método de fabricación que utilizaremos es Hidrólisis Sol-Gel se tomara un 80% del proceso, ya que nos proporcionara un resultado muy eficiente en calidad y se acopla perfectamente a la infraestructura del laboratorio. El otro 20% se le adherirán las partes de centrifugación y auto ensamble, que anteriormente se nombraron, con el fin de fortalecerlo y mejorarlo en todos los puntos neurálgicos del método de fabricación de cristales fotonicos.

El método coloidal consiste en tener un coloide de esferas, que formara un empaquetamiento de esferas que forman un arreglo hexagonal, el cual es ideal para obtención de bandas prohibidas. Además de que la parte sustantiva de un cristal fotónico es la diferencia de índices de refracción, y este tipo de método proporciona una gran facilidad de aplicación de materiales con índices de refracción diferentes al del empaquetamiento como son sílica y zirconio, los cuales facilitan la obtención de bandas prohibidas. Si aunamos a estos factores que podemos obtener ópalos inversos extrayendo el empaquetamiento de esferas por calcinación o acidos, proporcionamos un mayor índice de refracción entre las paredes y los huecos que dejaran las esferas, los cuales estarán llenos de aire, aumentando la diferencia de índices de refracción.

2.3 Bibliografía:

- [1] Prof. Chekesha Liddell. Fabrication of Inverse Opal Photonic Crystals: MSE 403/404 Faculty Supervised Experiment, January 13, 2004.
- [2] Rick Schroden, Nagalingam Balakrishnana. Inverse Opal photonic Crystals A Laboratory Guide. University of Minnesota, Materials Research Science and Engineering Center Publication. 7-30.
- [3] M. Trau, D. A. Saville, and I. A. Aksay.
Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces.
American Chemical Society, Vol. 13, (1997), pp 6375-6381.
- [4] Dr. Martin G. Bakker, Fabrication of Inverse Opal Semiconductor Photonic Crystals, The University of Alabama, Departament of Chemistry.
- [5] Wim Bogaerts, Dirk Taillaert, Roel Baets, Vincent Wiaux, Stephan Beckax, Mireille Maenhoudt, Geert Vandenderghe.
SOI Photonic Crystal Fabrication Using Deep UV Lithography.
Ghent University-IMEC, Dept. of Information Technology, Sint-Pietersnieuwstrsst 41, 900 Gent, Belgium, IMEC vzw, Silicon Process Thecnology Division, Kaperldreef 75, B-3001 Leuven, Belgim.
- [6] Jun Hyuk Moon, Alex Small, Gi-Ra Yi, Seung-Kon Lee, Won-Seok Chang, David J. Pine, Seung-Man Yang.
Patterned polymer photonic crystals using soft lithography and holographic lithography.
Synthetic Metals, Vol.148, (2005), pp 99-102.
- [7] Weijia Wen, Lingyun Zhang, and Ping Sheng.
Planar Magnetic Colloidal Crystals.
Physical Review Letters, Vol.85, (2000), pp 5464-5467.
- [8] www.unav.es/quimicayedafologia/linves/QE1.pdf

Capítulo 3: Fabricación de Ópalos Inversos

3.0.- Introducción:

Una vez analizando los diferentes métodos de fabricación, llegamos a la conclusión de tomar un método químico debido a que requieren menor infraestructura que los métodos de fabricación físicos. Los métodos químicos han demostrado ser unas excelentes opciones para poder obtener ópalos de excelente calidad y que cuentan con banda completa.

Una de las principales ventajas de los métodos coloidales, es la formación de redes estructuradas geométricamente a partir de esferas monodispersadas de diversos materiales como sílica o polímeros.

En la naturaleza podemos encontrar los ópalos naturales los cuales son gemas de piedra que por medio de la mineralogía con rayos X se puede revelar la consistencia de los ópalos naturales la cual es en forma tridimensional (3D), formado por esferas de sílica coloidal con dimensiones de nanómetros. La iridiscencia de los ópalos naturales se puede explicar por medio de difracción de Bragg en el visible para tres dimensiones. Por medio de métodos de fabricación química podemos obtener ópalos artificiales, que también tienen formaciones geométricas tridimensionales, debido a esto se les puede realizar el mismo tipo de estudio teórico por medio de difracción de Bragg.

Como contribución a este método de fabricación se realizara el empaquetamiento de las esferas usando vacío, esto para acelerar el proceso, dando como resultado un empaquetamiento de buena calidad en un tiempo muy corto.

3.1.- Síntesis de esferas de PMMA:

La calidad de la estructura opalina depende dramáticamente de la monodispersión, esto es la uniformidad en el tamaño de las partículas que lo forman. De esta forma el primer requisito para construir los cristales fotónicos es controlar la producción de las partículas esféricas a utilizar en el experimento [1-6].

Para poder hablar de la preparación de las esferas primero tendríamos que hablar de polímeros. Un polímero es una molécula larga constituida por muchas repeticiones de unidades químicas, llamados monómeros. Los polímeros generalmente se pueden formar mediante dos tipos de polimerizaciones; crecimiento de paso (step-growth) y crecimiento de cadena (chain-growth) [4].

Crecimiento de paso (Step-growth): En este tipo de polimerización implica la adición de monómeros con dos grupos funcionales. Cada reacción es esencialmente independiente del siguiente, esto es que un polímero se forma simplemente porque los monómeros experimentan reacciones en más de un grupo funcional. Esto hace que la formación por medio de step-growth en polímeros de un alto peso molecular sea difícil, por lo que requiere un alto rendimiento en las reacciones químicas.

En comparación la polimerización de **Crecimiento de cadena (Chain-growth)**, implica la adición secuencial de monómeros al extremo activo del polímero. Esto es que en cada caso una partícula reactiva (como un radical libre, catión o anión) produce otra partícula reactiva, preservando la reactividad de la cadena. Por consecuencia, la polimerización de crecimiento de cadena (chain-growth) permite la preparación rápida de los polímeros con muy alto peso molecular.

Después de haber analizado los dos tipos de crecimientos de polímeros concluimos que la polimerización por crecimiento de cadena (chain-growth), es mejor en aprovechamiento y rapidez, lo cual se acoplaba perfectamente a nuestras necesidades.

Una vez definido el método de polimerización que se utilizara describiremos a continuación la fabricación de las esferas. La descripción la dividiremos en cuatro partes para una mejor visión del experimento:

Parte numero 1:

La fabricación de las esferas de polymethyl methacrylate (PMMA), se hará por el método de crecimiento por cadena (chain-growth). En este proceso homogenizaremos el tamaño de las esferas de PMMA controlando la cantidad de cada reactivo y la temperatura de preparación (Tabla 1). La homogenización del tamaño de las esferas es muy importante ya que de esto depende la calidad del ópalo fabricado. Entre mayor uniforme sea la distribución del tamaño de las esferas, de igual uniformidad será la red de trabajo del cristal fotonico y por consiguiente su resultado final [1-4].

Muestra.	Diámetro aproximado.	Volumen de Agua.	MMA volumen.	Temperatura.	Masa de iniciador.
Pequeña	310nm	1.6L	300ml	80°C	1.5g
Mediana	375nm	1.6L	300ml	70°C	1.5g
Grande	425nm	1.6L	400ml	70°C	1.5g

Tabla 1: Cantidades necesarias para la fabricación de esferas de PMMA.

La polimerización de crecimiento de cadena (chain-growth) esta dividida en tres partes: iniciación, propagación y terminación.

Iniciación:

Para comenzar el proceso de polimerización es necesario utilizar un iniciador de polimerización. Este es una molécula capaz de romper el doble enlace del monómero MMA, con lo que ambas terminaciones del monómero quedan activas. Para completar los enlaces, se agrega otra molécula de monómero a ambos lados, y así sucesivamente, iniciando el proceso de polimerización. El iniciador que utilizaremos es el 2,2'-azobis (2-methyl propionamide), el cual fue comprado en Aldrich.

Propagación:

Comienza el proceso de crecimiento de las cadenas, el cual sucede al descomponerse el iniciador por el aumento de la temperatura, produciendo dos radicales orgánicos aparte de nitrógenos.

Terminación:

Reposo de la suspensión ya hecha para finalizar la formación de las esferas y para terminar la polimerización de todo el monómero.

La formación de las esferas se debe principalmente a que durante este proceso esta en funcionamiento un agitador magnético dentro de la solución a 350rpm, haciendo que la reacción no se estanque y el poliedro sea en forma esférica.

El equipo necesario para la preparación de la emulsión para la polimerización de las esferas de PMMA monodispersas es el siguiente:

- Stirrer (teflón) barra de agitación.
- Nitrógeno (o gas afine inerte).
- Termómetro.
- Condensador para reflujo.
- Matraz (3 entradas).
- Manto cilíndrico de calefacción.

Las sustancias químicas necesarios para la polimerización de la emulsión son las siguientes:

- Methyl Methacrylate (MMA)(300-400ml)
- 2,2'-azobis (2-methyl propionamide)
- Agua destilada (1600ml)
- Tetrahydrofuran (THF), para limpiar.

Parte numero 2:

Por lo complejo del sistema para la preparación, de la emulsión que se utiliza en la fabricación de las esferas poliméricas, es recomendable producir partidas grandes de esferas.

El esquema del armado del sistema es el que se muestra en la figura 3.1a, y consiste prácticamente en tener un compartimento en el cual podamos tener un líquido, que será sometido a diferentes temperaturas dependiendo el tipo de tamaño que queramos de esfera. Dicho líquido deberá estar contenido en un condensador para evitar perdidas por evaporación, todo esto bajo una atmósfera inerte.



Figura 3.1a: Sistema del proceso de polimerización.

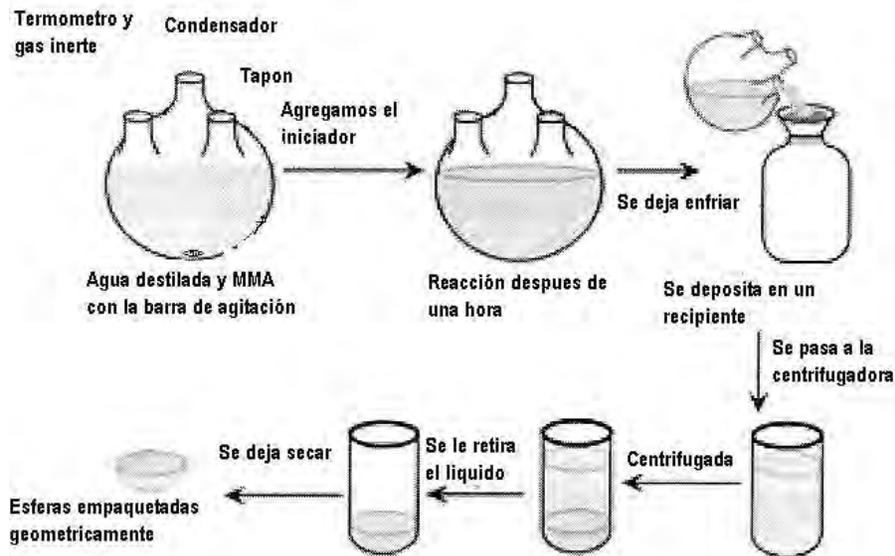


Figura 3.1b: Esquema que muestra el proceso de empaquetamiento de las esferas.

En la figura 3.1b, se observa todo el proceso de polimerización y empaquetamiento de las esferas.

1.- Primeramente se pone en el matraz agua destilada junto con el MMA, para obtener el volumen de nuestra reacción y por consiguiente determinar el tamaño de la esfera, fue necesario basarnos en datos experimentales reportados en la tabla 1 [1] [4] [12].

2.- Agregamos gas de Nitrógeno para tener una atmósfera inerte. Ya que tendremos reacciones exotérmicas, el flujo debe ser muy lento, aproximadamente 3 o 4 burbujas por segundo.

3.- Enseguida prendemos el condensador, esto para que las posibles evaporaciones de la solución se condensen nuevamente y el volumen permanezca constante. De nuevo, y como en el caso anterior, el flujo del agua debe ser muy lento. Al mismo tiempo prendemos el agitador aproximadamente a una velocidad de 350 rpm. Usando un termómetro medimos la temperatura para controlarla a 70 o 80°C dependiendo el caso que se haya elegido basándonos en la tabla 1, este proceso durara dos horas.

4.- Cuando la temperatura se haya estabilizado, cerramos el gas nitrógeno, a continuación se calcula y pesa el iniciador, y se introduce en el matraz, retirando uno de los tapones del matraz. Después de unos minutos en la solución se vera una suspensión coloidal de color blanco lechoso. La polimerización estará completa después de una a 1.5hr. La temperatura de la reacción al término de este periodo se reduce de 5 a 10°C. Por lo que la temperatura se estará monitoreando; aproximadamente una hora después la temperatura se estabilizara en el valor inicial, si la temperatura no se estabiliza esperamos media hora mas, o el tiempo necesario hasta que se estabilice al valor inicial. Después de alcanzar la temperatura inicial retiraremos el termómetro y la toma de gas.

5.- Finalmente quitamos la agitación y lo movemos, para después hacer lo mismo con el condensador.



Figura 3.2: Muestra como quedan las esferas en suspensión.

En la figura 3.2, se puede ver claramente como la parte superior de la suspensión donde se encuentran las esferas se logra ver de un color verdoso, lo que nos sugiere que la coloración es debida a posibles arreglos de las esferas dentro de la suspensión coloidal.

3.2.- Caracterización de las esferas, distribución del tamaño:

Teniendo las esferas ya terminadas, necesitamos determinar la distribución de tamaño de las esferas fabricadas. La distribución de tamaño se calcula a partir de imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido, que fue obtenida con un microscopio de emisión de electrones de alta energía JEM-2200FS operado a 200 kV, tomados en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

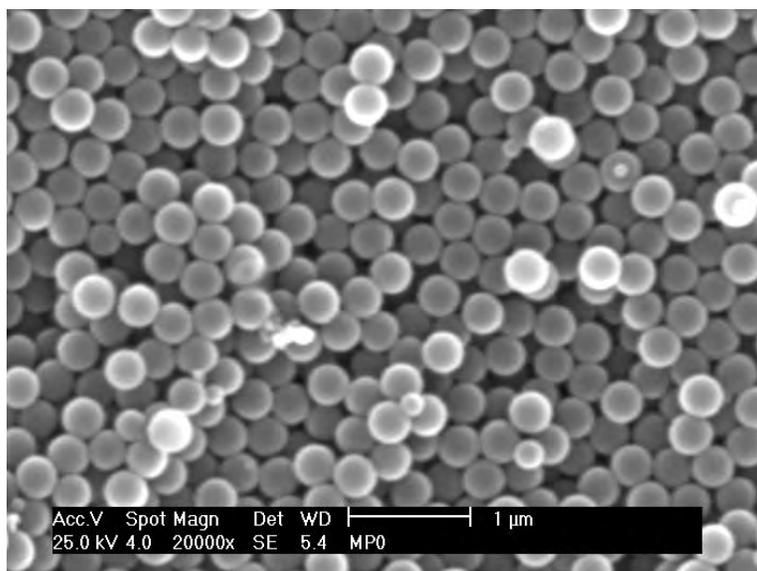


Figura 3.3a: Micrografías (SEM) de las esferas de PMMA sintetizadas, con una resolución de 20000x.

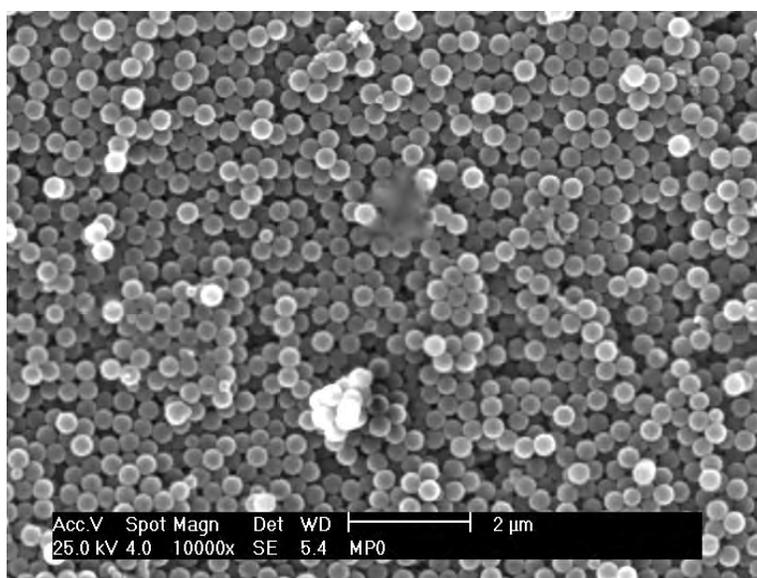


Figura 3.3b: Micrografías (SEM) de las esferas de PMMA sintetizadas, con una resolución de 10000x.

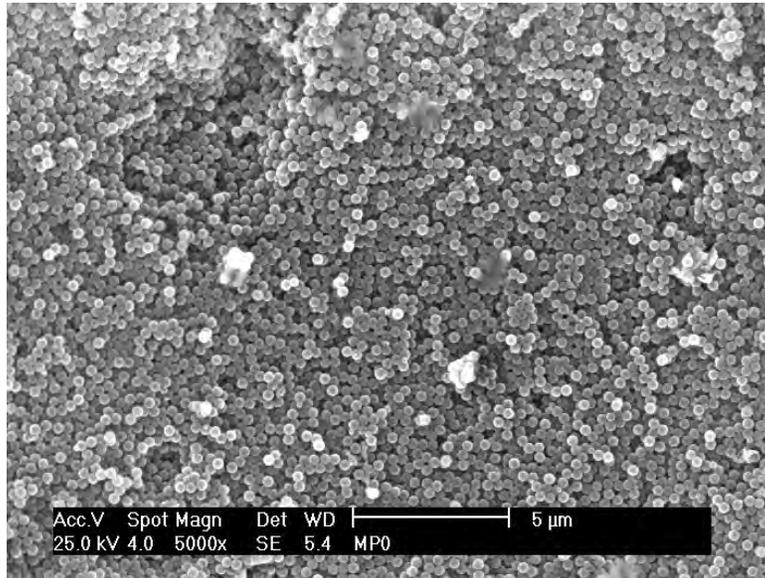


Figura 3.3c: Micrografías (SEM) de las esferas de PMMA sintetizadas, con una resolución de 5000x.

En la figura 3.3 se presenta varias micrográficas que muestra el tamaño de las esferas producidas. De estas imágenes se pudo obtener la distribución del tamaño de las esferas como se muestra en la figura 3.4. Además, a fin de tener esferas de tamaño similar o con una desviación estándar muy pequeña la solución así como es fabricada es centrifugada y filtrada, con lo que el tamaño de las esferas utilizadas en la fabricación de los ópalos es muy uniforme, uno pensaría que las esferas después de ser centrifugadas estarían en una suspensión pero no es este el caso debido a que la filtración de las mismas deshace la suspensión.

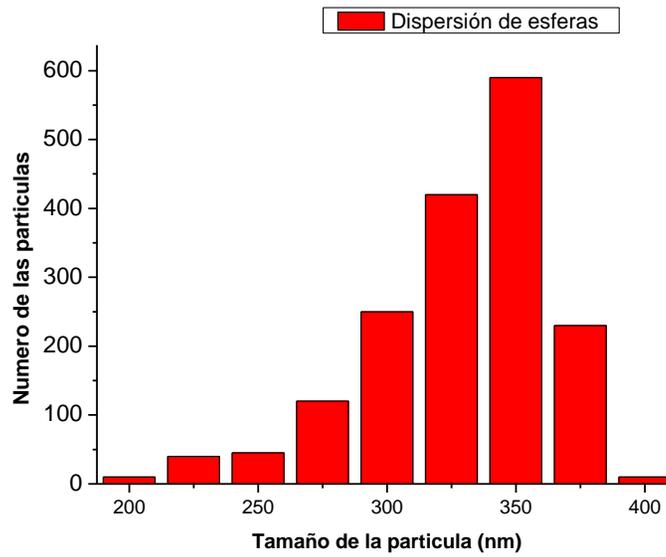


Figura 3.4: Grafica estadística de dispersión del tamaño de las esferas.

En la figura 3.4, podemos observar claramente que la mayor cantidad de esferas es de 350 nm, seguido por 325 nm y finalmente quedando por debajo están las esferas de 300 nm y 375 nm, los demás términos no influyen de una manera directa dentro de nuestros cálculos.

El valor del tamaño de las esferas promedio utilizadas es de 329.16 nm y la desviación estándar de las mismas es 35.49 nm.

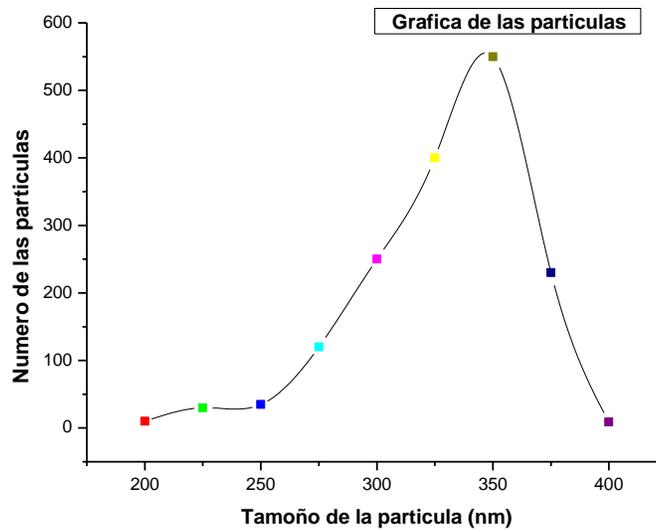


Figura 3.5a: Gráfica estadística de dispersión del tamaño de las esferas con puntos

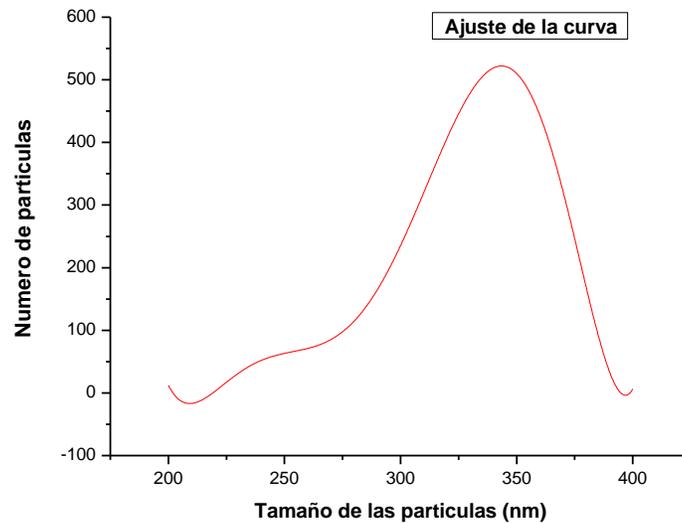


Figura 3.5b: Gráfica estadística de dispersión del tamaño de las esferas con puntos

La gráfica 3.5a muestra la gráfica de dispersión de las esferas con la diferencia de que es graficada con puntos, esto fue para darnos cuenta de cual es la curva que la representa y poder ajustarla a un polinomio. El ajuste obtenido con un polinomio de orden 6, el cual nos representa los resultados obtenidos. Con este tipo de información podemos tomarlos como estándares para futuras polimerizaciones.

3.3.- Empaquetamiento de las esferas:

Una vez obtenidas las esferas de PMMA las empaquetamos. Para el empaquetamiento -de las esferas utilizaremos la técnica de centrifugado. El proceso consiste básicamente en centrifugar la solución que contiene las esferas. Esta solución puede estar previamente centrifugada para asegurar una mayor uniformidad de tamaño de las esferas o bien la

solución se puede utilizar como es fabricada. Dependiendo del volumen de la misma, es el tiempo que durara la centrifugación, 2hrs por cada 15ml, a 5000rpm.



Figura 3.6: fotografía de una muestra de esferas recién centrifugada, la parte en blanco son las esferas separadas del agua

En la figura 3.6 se puede ver claramente como es la separación del líquido en el cual están inmersas las esferas y al mismo tiempo se puede ver como ya la muestra presenta características de iridiscencia lo cual hace referencia de que las esferas ya tienen un acomodo geométrico repetitivo.

Continuando con el empaquetamiento de las esferas al preparar 30ml, el tiempo de centrifugación es de 4hrs. Para después retirar el agua cuidadosamente dejando 1ml arriba del menisco del tubo de ensaye, esto para no afectar en lo más mínimo la parte superior de la red de trabajo del empaquetamiento de las esferas. Debe tenerse mucho cuidado en no mover bruscamente el tubo de ensaye al pasarlo a un lugar mas seguro en el que pueda reposar y tener un secado a temperatura ambiente durante 24 horas. Durante este tiempo también terminarán de acomodarse las esferas faltantes mediante un proceso de sedimentación natural o por gravedad. Una vez terminado el secado y el acomodo de las esferas, es posible observar iridiscencia que se verá a simple vista y que nos confirma que en efecto si tenemos un acomodo de las esferas (prueba muy simple pero muy confiable). El empaquetamiento ocurre al juntarse las esferas hasta llegar a tener como separación máxima entre ellas el diámetro de las mismas esferas, debido a esto la red de trabajo estará

interconectada, esta intercomunicación surge de las partes de las esferas que quedan unidas entre si.

3.4.- Caracterización del empaquetado por AFM, SEM:

Las esferas empaquetadas fueron caracterizadas primeramente utilizando un microscopio de fuerza atómica. Con este equipo podemos ver la estructura del empaquetamiento de las esferas y observar con que tipo de estructura geométrica contara la red de trabajo. De acuerdo con las imágenes obtenidas el arreglo geométrico del empaquetado de las esferas es hexagonal y se muestra en las figuras 3.7a y 3.8.

En la figura 3.7a podemos ver claramente el arreglo hexagonal viéndolo de la parte superior (marcado con líneas negras).

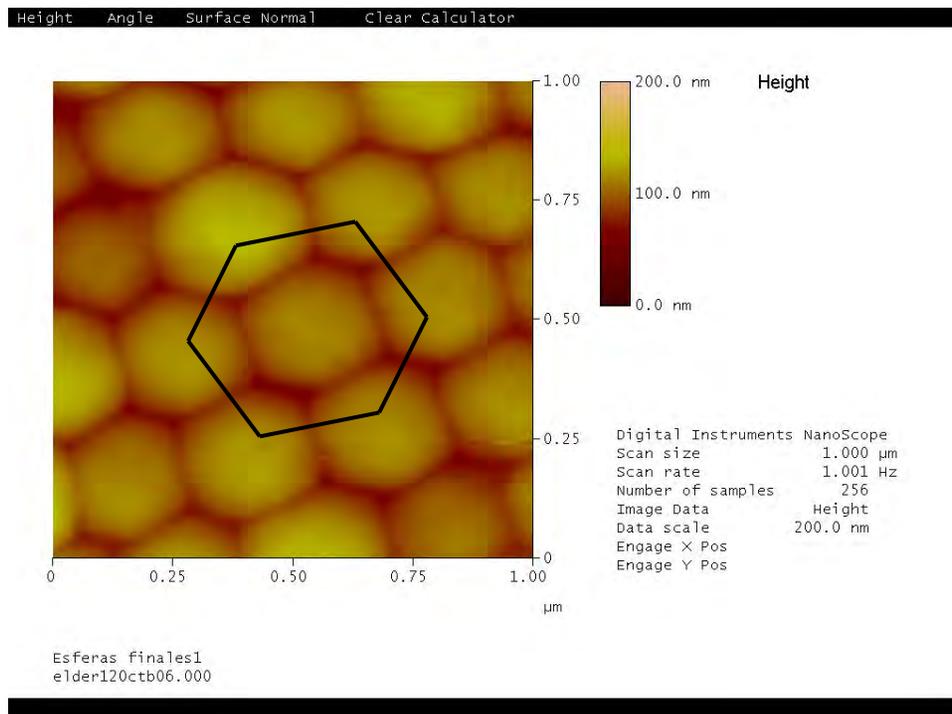


Figura 3.6a: Imagen de las esferas empaquetadas obtenidas mediante microscopia de fuerza atómica.

La figura 3.7b muestra, la mismas figura 3.7a, con la diferencia de que la estructura en 3.6b, esta en tres dimensiones y podemos observar de manera más concreta la formación de la red de trabajo. El tipo de estructura formada esta delineada por líneas negras, resaltando la estructura hexagonal.

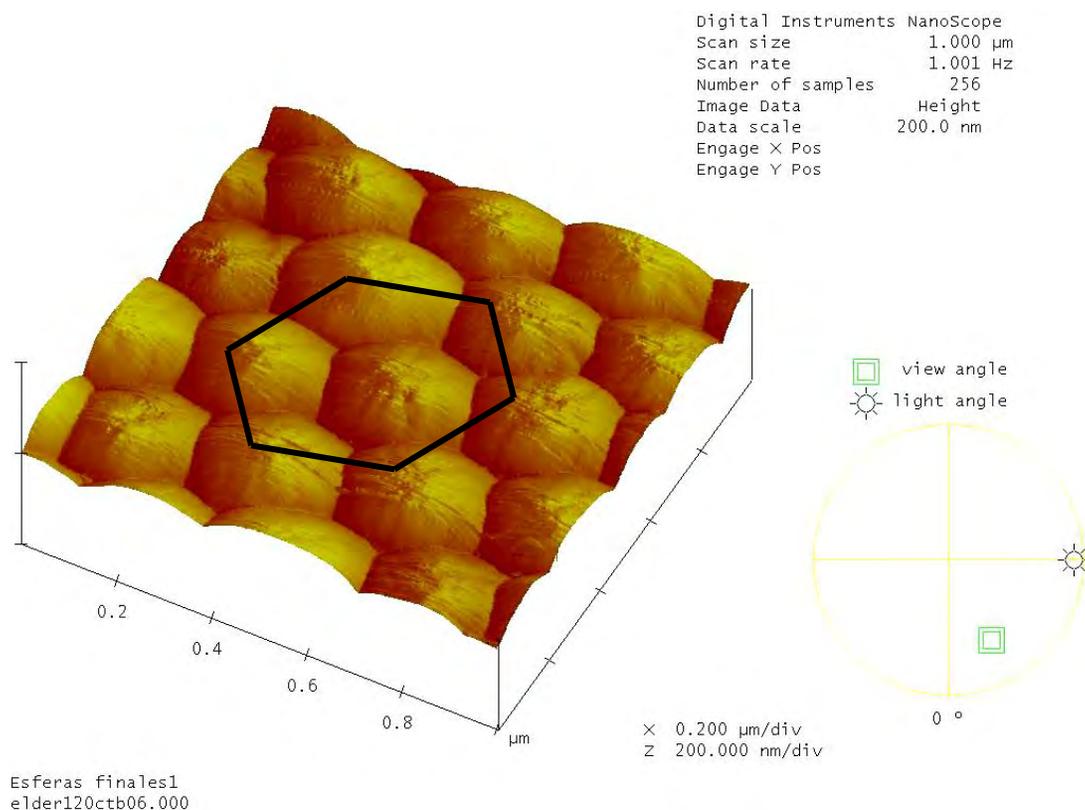


Figura 3.7b: Resultados de las muestras de las esferas sin silica generadas por el microscopio atómico en 3D.

A fin de realizar una caracterización mas exhaustiva, y explorar si el arreglo hexagonal del empaquetado se repite a escalas mayores se realizó microscopía electrónica de barrido que se presenta en la figura 3.8 y muestra nuevamente el arreglo hexagonal del empaquetado, que se resalta con un hexágono de color rojo que se muestra en la parte derecha de la imagen que corresponde a un acercamiento.

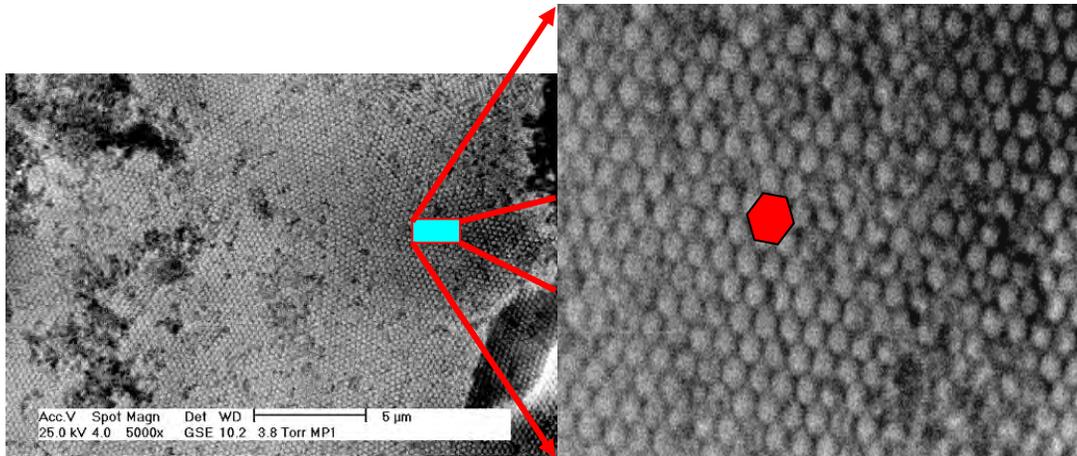


Figura 3.8: En la figura anterior podemos ver una fotografía que fue sacada de un SEM de nuestras muestras de cristal fotónico.

En la figura 3.8, podemos observar en el recuadro grande izquierdo un acercamiento de una parte de la estructura. Las partes que no tienen esferas son defectos dentro del empaquetamiento. También podemos ver que la imagen de SEM nos proporciona datos suficientes para ver que todas las partes de las muestras tienen una estructura periódica fcc la cual es una hexagonal simple.

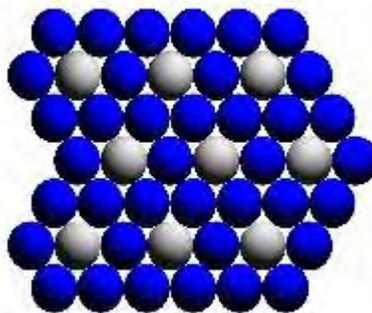


Figura 3.9: Muestra el tipo de formación hexagonal.

La figura 3.8 representa una estructura geométrica, la cual muestra claramente que la estructura hexagonal puede ser formada por un arreglo de estructuras triangulares. Con este

tipo de imágenes podemos darnos cuenta de la parte superficial de nuestro empaquetamiento y poder predecir que el arreglo es el mismo en el centro del paquete de esferas.

Otro de los factores que podemos notar con este tipo de imágenes (SEM), son las dimensiones del empaquetamiento, que son de $10\mu\text{m}$, a los cuales podemos llamar dominios. Dentro de este tipo de empaquetamiento encontramos defectos producidos por diferentes factores, uno de esos factores es el tipo de sistema utilizado para la fabricación del cristal. En este caso fue utilizado método de centrifugación la cual acelera el proceso, pero crea defectos debido a los diversos movimientos a los cuales son sometidas las muestras. Otros de los factores que influyen en la formación de los defectos es la diferencia de tamaños de las esferas, lo que hace que el proceso de la formación de la estructura geométrica sea fragmentada debido al cambio de tamaño de la esfera que no concuerda en dimensiones con las que están formando la estructura geométrica, provocando un defecto ya que la esfera al no estar bien compacta puede moverse dejando un hueco, este hueco será llenado con el material que recubre las esferas dejando un bloque sin estructura geométrica.

Si un material tiene infinidad de defectos, no podrá dar una buena respuesta en bandas prohibidas, por lo que se tiene como principal objetivo en la formación una diferencia de diámetros muy pequeña.

3.5.- Impregnación de SiO_2 :

La composición del espesor de las paredes del material juega un papel muy importante en los efectos de las propiedades de los cristales fotónicos. Es muy importante tener mucho cuidado, especialmente en el control sistemático de las condiciones en las que se realice el proceso de fabricación. De esto depende que los materiales nanoestructurados obtenidos presenten el fenómeno de las bandas prohibidas y reflexiones ópticas [1-4].

En el caso de la impregnación de SiO_2 , tenemos que puntualizar que el precursor y las condiciones del proceso deben de ser en un tiempo relativamente corto ya que la sílica tiende a solidificarse de una forma rápida, por lo cual se inserta en una pipeta para

mantenerla fresca y dejándola salir por medio de un goteo fluido goteo, para mejorar la optimización de las propiedades de los cristales fotónicos.

Para la obtención de los cristales fotónicos utilizamos el siguiente sistema:

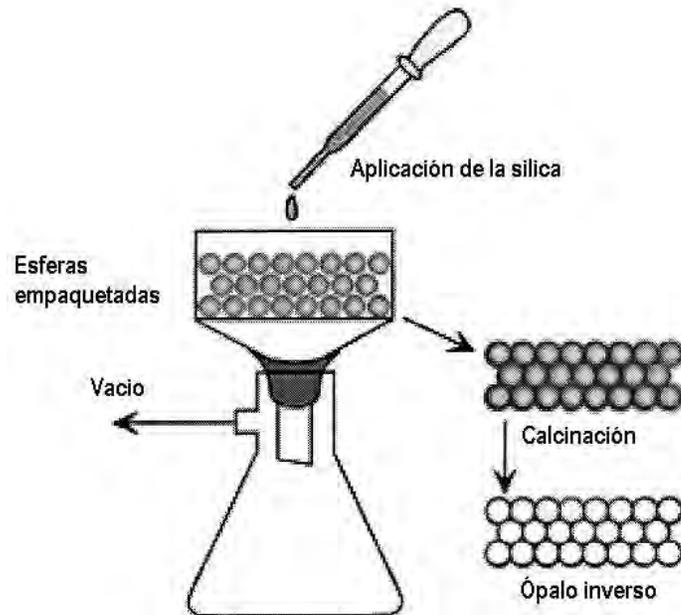


Figura 3.10: Esquema utilizado para la fabricación de los cristales fotónicos.

El sistema de impregnación de SiO_2 consta de los siguientes componentes:

- Embudo de porcelana.
- Matraz para hacer vacío.
- Filtros de $0.2\mu\text{m}$.
- Bomba de vacío.
- Pipeta.
- Soporte universal.
- Vaso de precipitado.

En este proceso, lo primero es vaciar las esferas empaquetadas en el embudo de porcelana el cual ya contiene el filtro que no permite que pasen esferas mayores de 0.2µm. El filtro fue mojado con alcohol absoluto, para que el líquido que envuelve a las esferas fluya de una manera más rápida y que el acomodamiento de las esferas sea mejor. A fin de agilizar más este proceso hacemos vacío regulando el poder de extracción de líquidos, que será moderado por medio de una llave de vacío para evitar la fragmentación de los paquetes. El filtro se sigue mojando con alcohol en forma continua para que no se adhiera por completo a la muestra. Después de filtrada toda la muestra, el tiempo de secado es aproximadamente de 40min, en los cuales ya tenemos un precursor de cristal fotónico o de ópalo inverso, es decir esferas empaquetadas formando un arreglo hexagonal impregnadas de sílica.

El material que formara la estructura periódica será sílica que es fácil de preparar y presenta una buena diferencia en el índice de refracción sílica-aire lo que genera una buena respuesta como cristal fotónico.

Con respecto a la preparación de la sílica tenemos que utilizar la mínima cantidad de ácidos posibles (Ácido clorhídrico y Ácido Nítrico), para que el tiempo de gelación de la misma se a mucho más tardada ya que necesitamos el mayor tiempo de fluidez del líquido para su penetración en la estructura deseada. Enseguida mostrare el cálculo estequiométrico necesario para determinar las componentes necesarias para obtener sílica.

Cálculos estequiométricos:

Para 2gr de SiO₂

TEOS / ETOH / H₂O / HN / HCl
 1 / 4 / 4 / 0.1 / 0.3

$$\#Componente(ml) = \frac{(Número\ de\ Moles)(Pesomolecular)(Número\ de\ moléculas)}{(Densidad)(Masa)}$$

$$\#TEOS(ml) = \frac{(0.0332)(208.33)(1)}{(0.934)(0.98)} = 7.615ml$$

$$\#ETOH(ml) = \frac{(0.0332)(46.05)(4)}{(0.785)(1)} = 7.790ml$$

$$\#H_2O(ml) = \frac{(0.0332)(18)(4)}{(1)(1)} = 2.39ml$$

$$HN(ml) = \frac{(0.0332)(63.01)(0.1)}{(1.4)(0.69)} = 0.216ml$$

$$\#HCl(ml) = \frac{(0.0332)(36.5)(0.3)}{(1.3)(0.37)} = 0.755ml$$

Resultados:

TEOS	V = 7.615ml
ETOH	V = 7.790ml
H₂O	V = 2.390ml
HN	V = 0.216ml
HCl	V = 0.755ml

Una vez teniendo las dos materias primas anteriormente descritas (esferas, sílica), procedemos a formación del ópalo o cristal fotónico.

Preparación de ópalos inversos en bulto.

La preparación de los cristales fotónicos en bulto es hasta cierto punto el proceso más delicado de los tres (polvo, bulto y película), nombrados en este trabajo ya que requiere un mayor cuidado en todas las etapas del proceso de fabricación [1] [4]. Comenzando por la obtención de las esferas, la cual es de la misma forma que para el polvo, con la única diferencia de que cuando se tiene la suspensión inmediatamente se pasa la centrifugadora

en la cual se dejara 6 horas a 5000 rpm. El centrifugado hace que la suspensión se separe en agua y esferas, de la cual retiramos el agua cuidadosamente con una pipeta sin afectar la parte superior de la red de trabajo. En seguida procedemos a secar la muestra a temperatura ambiente. Este procedimiento toma aproximadamente 24hrs. Una vez teniendo ya el bulto de esferas procedemos a empaparlo de sílica-durante 1hr. Es necesario tener cuidado de que no se fragmente el bulto, ya que es el principal objetivo que se busca mantener hasta el final del proceso. Una vez terminado el proceso de empapado, el siguiente paso es el secado el cual se hará a temperatura ambiente y dura aproximadamente 2hrs.



Figura 3.11: Fotografía de las esferas empaquetadas supongo que ya están impregnadas de sílica.

Todos estos tipos de cristales fotónicos (Bulto y polvo), son muy frágiles al contacto esto debido a que el volumen de vacío requerido para conseguir una banda prohibida es de cerca del 74% y el 26% de material, por lo que la estabilidad mecánica es muy pobre [1-2], este tipo de fragilidad también se debe al proceso de calcinación al que es sometida la muestra, donde tenemos que tomar en cuenta que a pesar de su fragmentación no pierde sus propiedades debido a que la fragmentación del ópalo llega a un punto en el que se detiene.

Preparación de cristales fotónicos en película.

En el caso de la preparación de los cristales fotónicos en películas es mucho más complicado en la formación de la estructura geométrica ya que conlleva un mayor control

en el sistema de crecimiento del cristal fotónico. Debido a esto el proceso de crecimiento debe implicar efectos locales tales como ruido estocástico, crecimiento de dependencia de estructura, y relajación superficial [3].

Después de la fabricación de las nanoesferas se procede a centrifugarlas 10 horas más de lo que se hace con un cristal fotónico en bulto o polvo, esto es aproximadamente 16 horas, a fin de tener una concentración típica de 10^{10} partículas/cm³ [3]. Con estos parámetros podemos asegurar un buen crecimiento del cristal fotónico. Una vez que se tiene la solución acuosa procedemos a introducir el sustrato (porta objetos de vidrio) donde se hará el crecimiento. El sustrato fue preparado previamente limpiándolo con ácido fluorhídrico a fin de que el ácido afecte la superficie del mismo y lo deje poroso.

Con este procedimiento se obtiene una mayor adherencia de las nanoesferas al sustrato. El tratamiento del sustrato debe durar unos cuantos minutos en el ácido ya que de otra manera podría atacar más unas partes que otras. Posteriormente el sustrato es lavado con agua para quitar el ácido y es lavado con alcohol etílico para terminar de quitar alguna impureza remanente.

Una vez que es preparado el sustrato y la solución acuosa de las esferas, se sumerge el sustrato en forma vertical, a fin de que la película sea uniforme en los dos lados del sustrato. La adhesión de las esferas al sustrato se da por medio de una evaporización de la suspensión coloidal, la cual al ser controlada hace que las partículas depositadas en el sustrato sean continuas, dando como resultado un crecimiento controlado, a este método se conoce como Epitaxy de viga [3].



Figura 3.12: Fotografía de una película de esferas empaquetadas y bañadas en silica.

El siguiente paso es la impregnación del material que recubrirá la red de trabajo, este materia de nuevo es silica la cual es preparada recientemente para que su fluidez sea mejor, las concentraciones de la solución fueron mostradas en la sección anterior. El método de impregnación es de forma similar a la adherencia de la película al sustrato, con la diferencia de la rapidez, ya que únicamente se sumerge y se saca inmediatamente de la solución dejando secar en pocos minutos.

Una vez teniendo nuestro sustrato empaquetado y recubierto, proseguimos a calcinar, dicho proceso es presentado en la siguiente sección.

Preparación de cristales fotónicos en polvo.

Este tipo de preparación es la más sencilla de las tres, debido a que no importan tanto las fragmentaciones de la red. Por lo cual una vez teniendo la solución coloidal (esferas sumergidas en un fluido), procedemos a introducirla a un tubo el cual esta conectado a un filtro con porosidad de $0.2\mu\text{m}$, dejando las mayores a tal valor, dicho filtro esta interconectado a vacío para una mayor rapidez en la formación de la estructura geométrica, sin importar que las dimensiones del bloque sean grandes.

Una vez teniendo los bloques de esferas arregladas geoméricamente, se procede a la impregnación, esta parte del proceso se hará por medio de una pipeta, la cual contendrá la solución del recubrimiento, dicha pipeta será controlada por una llave de salida para poder tener un goteo continuo en el bloque de esferas, este proceso dura aproximadamente 45 minutos. Al término de este tiempo se deja secar el material a temperatura ambiente durante 24hrs, para un secado total.

Teniendo empaquetado el o los bloques recubiertos del sustrato, procedemos a la calcinación o recocido, que mostrara en la siguiente sección.

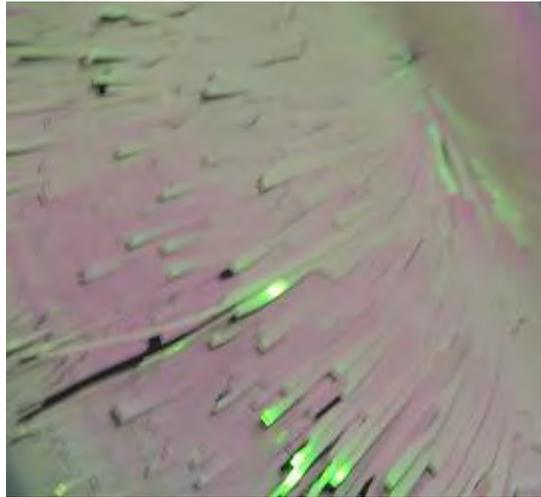


Figura 3.13: Fotografía de esferas empaquetadas para la formación de un cristal fotonico en polvo.

En la figura 3.13, se puede apreciar perfectamente la iridiscencia del empaquetamiento de las esferas arregladas geoméricamente, dicho fenómeno es debido a la diferencia de índices de refracción entre las esferas y los huecos que están entre ellas.

3.6.- Recocido:

El objetivo principal del recocido es obtener un ópalo inverso (al principio de este trabajo en el capítulo 1 para ser exacto se definió que es un ópalo), recordaremos esa definición y la compararemos con la de ópalo inverso.

Ópalo: Material amorfo si bien las variedades preciosas contienen esferas de sílice en empaquetamiento ordenado [7].

Ópalo inverso: Sería de la misma manera que el ópalo, esto es con un empaquetamiento de esferas de sílice ordenado, la diferencia es que este ópalo es la contraparte del anterior, ya que en lugar de contar con las esferas se tiene los huecos de las mismas [8].

Teniendo un arreglo geométrico ya crecido, continuamos al paso de tener un ópalo inverso por lo que la muestra, la calcinamos a una temperatura máxima de 550°C durante 8hrs para polvo. Con esta temperatura y ese tiempo se puede asegurar que las esferas se calcinaron por completo, dejando solo la red de trabajo formada de sílica, esto es los huecos donde estaban las esferas y las paredes resultantes de sílica.

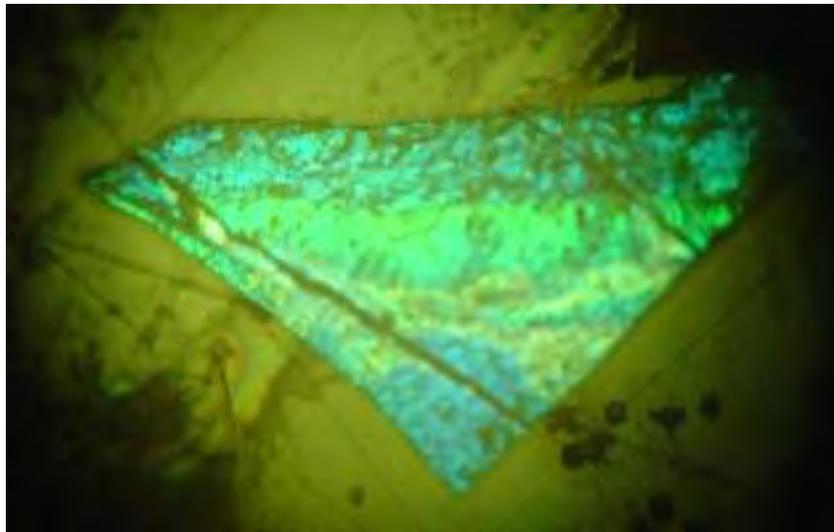


Figura 3.14: Fotografía de un ópalo inverso obtenido en nuestro laboratorio.

Este es de todos los ópalos en polvo, el más significativo se obtuvo con unas esferas que fueron proporcionadas por el Dr. Elías Pérez del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luís Potosí, a quien le agradecemos por este apoyo.

En el caso de ópalos inversos en bulto, la diferencia principal es en la calcinación, del empaquetamiento de las esferas fue mayor, ya que este tipo de calcinación fue a una

velocidad de 0.5°C por minuto dándonos como resultado un tiempo total de calcinado de 86hrs, con una rampa especial que consta de 4 puntos y que muestro a continuación.

- (1) Rampa de temperatura a $0.5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ de temperatura ambiente a 300°C .
- (2) Se mantiene a 300°C por 2hrs.
- (3) Rampa de temperatura a $0.5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ de 300°C a 550°C .
- (4) Se mantiene a 550°C por 10 hrs.

3.7.- Caracterización del ópalo inverso:

El enrejado que se muestra en la figura 3.7a, 3.7b, 3.8, lo podemos verificar con la figura 3.15, en la cual podemos ver una imagen de SEM de un ópalo inverso, obtenido con las especificaciones de la sección anterior para polvo. Con este tipo de imágenes podemos ver y obtener información muy importante, antes que nada el tipo de estructura geométrica que lo forma que en este caso es hexagonal. También podemos ver el grosor de las paredes del ópalo inverso por medio de estadística que obtenemos de las imágenes de diferentes muestras y que se presenta en la grafica que se muestra en la figura 3.17. En la figura 3.15 y 3.16, vemos claramente la forma geométrica que caracteriza nuestro ópalo inverso la cual es hexagonal, y que se encuentra resaltada por líneas de color rojo.

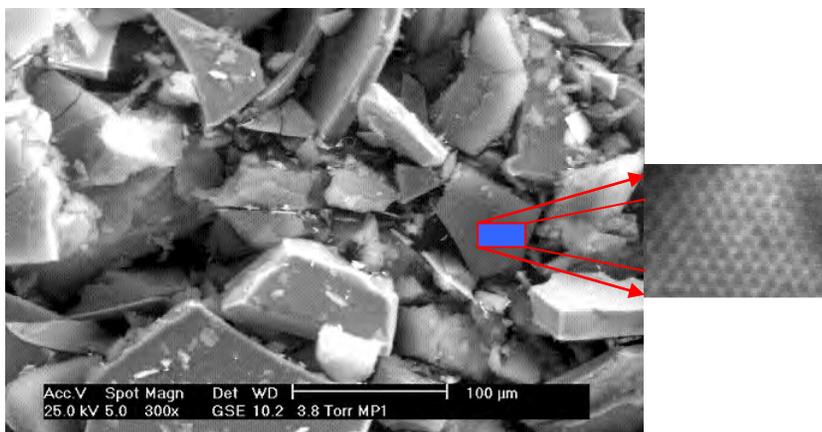


Figura 3.15: Imagen obtenida por SEM de un ópalo inverso en polvo. Se observa acercamiento de $5\ \mu\text{m}$ de ópalo.

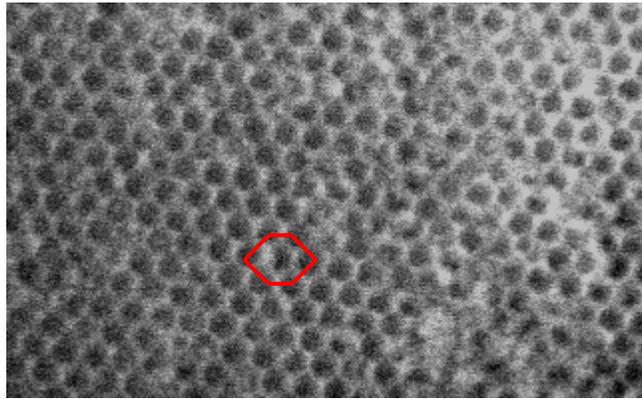


Figura 3.16: Muestra un SEM de un ópalo inverso.

El grosor de las paredes del ópalo inverso varía desde los 45 nm hasta los 90 nm, teniendo un grosor promedio de 45nm lo que nos garantiza una mayor uniformidad dentro del ópalo inverso.

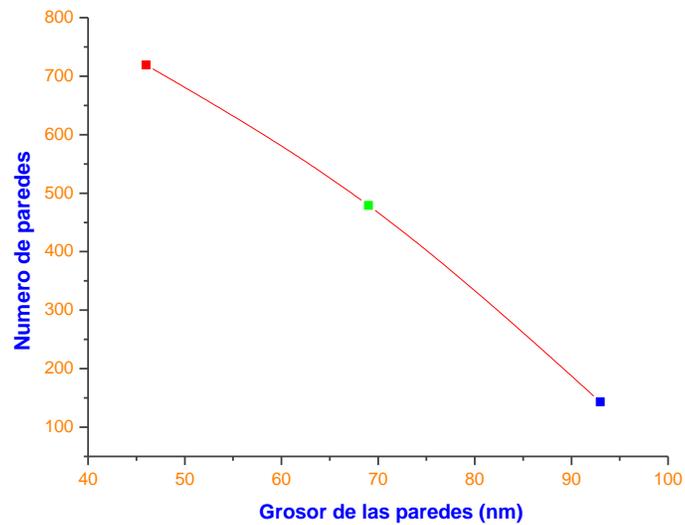


Figura 3.17: Grafica del grosor promedio de nuestro ópalo inverso.

3.8.- Bibliografía:

- [1] Prof. Chekesha Liddell. Fabrication of Inverse Opal Photonic Crystals: MSE 403/404 Faculty Supervised Experiment, January 13, 2004.
- [2] Gautam Gundiah,
Macroporous silica-alumina composites with mesoporous walls,
Indian Academy of Sciences, Vol. 24, No.2, (2001), pp. 211-214.
- [3] <http://www.icmm.csic.es/cefe/pbgs.htm>.
- [4] Rick Schroden, Nagalingam Balakrishnana. Inverse Opal photonic Crystals A Laboratory Guide. University of Minnesota, Materials Research Science and Engineering Center Publication. 7-30.
- [5] Judith E. G. J. Wijnhoven and Willem L. Vos.
Preparation of Photonic Crystals, Made of Air Spheres in Titania.
Science, Vol 281, pp. 802-804.
- [6] Chia-Hua Chan, Chii-Chang Chen, Chih-Kai Huang, Wei-Hsiang Weng, Hung-Sen Wei, Hui Chen, Hsiao-Tsung Lin, Hsiang-Szu Chang, Wen-Yan Chen, Wen-Hao Chang and Tzu-Min Hsu.
Self-assembled free-standing colloidal crystals.
Nanotechnology, Vol 16, (2005), pp. 1440-1444.
- [7] <http://www.uned.es/cristamine/fichas/opalo/opalo.htm>
- [8] <http://www.madrimasd.org/revista/revista34/tribuna/tribuna2.asp>

Capítulo 4: Caracterización de Ópalos Inversos.

4.0.- Introducción:

Después de fabricar los tres tipos de ópalos inversos (polvo, bulto y película) es necesario medir el espectro de reflectancia de cada una de las muestras, con el fin de determinar experimentalmente el rango de longitudes de onda o la banda prohibida del ópalo fabricado. Conociendo la curva de reflectancia es posible aplicar un modelo teórico y poder predecir la banda prohibida de un ópalo inverso.

4.1.- Modelo teórico:

Antes de seguir con el trabajo tenemos que mostrar un modelo teórico, en el que nos apoyaremos para comparar los resultados obtenidos y verificar la veracidad de los mismos. Para ello nos dedicamos a revisar los diferentes modelos, para determinar cual describiría el valor máximo de la curva que representa la banda prohibida. Dicho modelo teórico comienza la reflexión dada por la ley de Snell apoyándose en la estructura del cristal fotónico visto desde el punto de vista de Bragg [1-5].

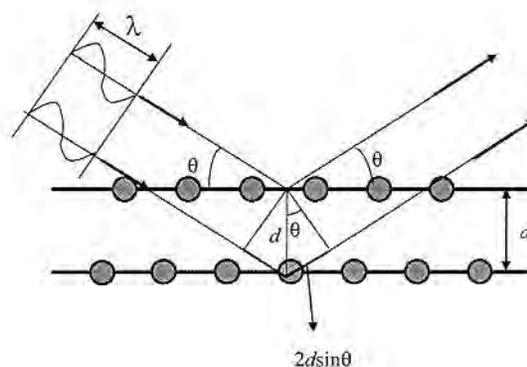


Figura 4.1: Muestra como es el modelo teórico de reflexión utilizando Bragg.

En la figura 4.1 podemos ver una representación de cómo la longitud de onda tiene una interacción con las esferas o en su defecto con los huecos en un ópalo inverso. Por lo que

tendríamos transmisión y una reflexión. La reflexión es la que mas nos interesa, ya que esa reflexión será tomada como la banda prohibida que no conozcamos y que busquemos obtener su valor máximo teóricamente [2].

Ley de Bragg

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (9)$$

Donde n = Índice de refracción.

λ = Longitud de onda.

d = Espaciamiento del enrejado.

θ = Máxima difracción.

Y utilizando la ley de Snell

$$n_1\text{Sen}\theta_1 = n_2\text{Sen}\theta_2 \quad (10)$$

Despejando:

$$\text{Sen}\theta_1 = \frac{n_2\text{Sen}\theta_2}{n_1} \quad (11)$$

$$n_1\lambda = 2d \frac{n_2\text{Sen}\theta_2\text{Sen}\theta_2}{n_1} \quad (12)$$

$$\lambda_{hkl} = 2d_{hkl}n_{eff}\text{Cos}\theta_{int} \rightarrow a$$

SnellLaw

$$n\text{Sen}\theta = n_{eff}\text{Sen}\theta_{int} \rightarrow b$$

El índice externo en este caso es aire por lo tanto es igual a 1 ($n=1$), por lo que la ecuación (6) quedaría de la siguiente manera:

$$\text{Sen}\theta = n_{eff}\text{Sen}\theta_{int} \quad (13)$$

Pero si tenemos la identidad trigonometría:

$$\text{Cos}^2\theta_{\text{int}} + \text{Sen}^2\theta_{\text{int}} = 1 \quad (14)$$

Y la multiplicamos por n_{eff}^2 tenemos:

$$\begin{aligned} n_{\text{eff}}^2 (\text{Cos}^2\theta_{\text{int}} + \text{Sen}^2\theta_{\text{int}} = 1) \\ n_{\text{eff}}^2 \text{Cos}^2\theta_{\text{int}} + n_{\text{eff}}^2 \text{Sen}^2\theta_{\text{int}} = n_{\text{eff}}^2 \end{aligned} \quad (15)$$

Despejando:

$$n_{\text{eff}}^2 \text{Cos}^2\theta_{\text{int}} = n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{eff}}^2 \text{Sen}^2\theta_{\text{int}} \rightarrow A$$

Pero por la ley de Snell tenemos:

$$n_{\text{eff}}^2 \text{Cos}^2\theta_{\text{int}} = n_{\text{eff}}^2 - \text{Sen}^2\theta \quad (16)$$

Quitando el cuadrado

$$n_{\text{eff}} \text{Cos}\theta_{\text{int}} = \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \text{Sen}^2\theta} \rightarrow C$$

Sustituyendo C en 1 obtenemos:

$$\lambda_{hkl} = 2d_{hkl} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \text{Sen}^2\theta} \quad (17)$$

Y podemos introducir un factor m que del orden de difracción de Bragg quedando como:

$$\lambda_{hkl} = \frac{2d_{hkl}}{m} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \text{Sen}^2\theta} \rightarrow D$$

Tomando en cuenta que la mínima banda de detección es calculada en valores del índice normal detectado el cual es calculado en valores del índice normal $\theta = 0^\circ$ esto para cristales fónicos, por lo tanto la ecuación (3) queda como:

$$\lambda_{hkl} = \frac{2d_{hkl}}{m} n_{eff} \quad (18)$$

Según mis resultados las preferencias en partículas coloidales esféricas en auto-ensamble es un arreglo fcc comúnmente puede ser un paquete cerrado- hexagonal como en algunas de mis muestra hcp, que puedo llamar fcc acoplándose por completo a la teoría. Por lo que la estimación de la longitud de onda de la banda de detección en un cristal fotónico, en un medio eléctrico puede ser tomada como la sumatoria del índice de refracción y por el ángulo de incidencia, por los que nuestra ecuación final sería:

$$n_{eff} = \sum_i n_i \phi_i \quad (19)$$

$$\lambda = \frac{2d_{hkl}}{m} [\phi n_{walls} + (1 - \phi) n_{voids}] \quad (20)$$

Teniendo la ecuación (16) puedo mover todas mis variantes dependiendo el caso del cristal fotónico que se desee fabricar, ya que se tendría la forma de diseñar el mismo desde su forma teórica, la cual coincide con los resultados obtenidos en las figuras anteriores [6-9].

4.2.- Ópalos inversos en polvo

En la figura 4.3 y 4.5 podemos ver los espectros de reflectancia del ópalo inverso en polvo, sin y con alcohol respectivamente. Los espectros fueron tomados con un espectrofotómetro de la marca Perkín Elmer. En los dos espectros podemos apreciar las respectivas bandas prohibidas dependiendo el índice de refracción del material. Esto es, que en la figura 4.3 podemos ver claramente que el pico principal de reflectancia es la banda prohibida o el

reflejo de la longitud de onda, que no deja pasar el ópalo inverso. Dicho pico se encuentra en los 438 nm, el pico de menor intensidad representa otra reflectancia del ópalo [2].

Este resultado fue obtenido con la diferencia de índices de refracción del aire ($n_2 = 1$), y el índice de refracción de la sílica ($n_1 = 1.45$). En este caso la dimensión de las esferas usadas en el proceso de fabricación fue de 245 nm, que nos da como resultado una banda prohibida en el morado, sin estar impregnado de alcohol. El proceso de obtención del ópalo inverso en polvo se realizó con el método de fabricación descrito en el capítulo 3 [8].

Obtenemos un resultado muy diferente cuando ese mismo ópalo inverso lo impregnamos de algún líquido, que pueda llenar los huecos y cambiar al mismo tiempo el índice de refracción de ellos. En este caso los huecos fueron llenados con alcohol absoluto (Comprado en laboratorios Kem), con un índice de refracción de $n_2 = 1.4$. El cambio de índice de refracción hace que la banda prohibida del ópalo inverso tenga un corrimiento hasta el valor de 564 nm (verde). Este fenómeno nos permite cambiar las propiedades de los ópalos inversos a nuestro gusto, con la única variante del índice de refracción [5-7].



Figura 4.2: Muestra la coloración de ópalos inversos en polvo.

La figura 4.2 muestra claramente la coloración de este tipo de ópalo inverso (morado), la cual es obtenida por la diferencia de índices de refracción (huecos y paredes), y el tamaño de las esferas utilizadas en su fabricación.

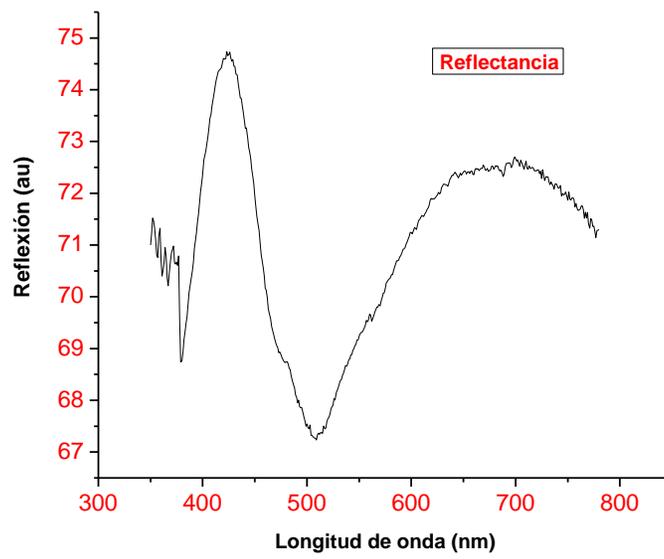


Figura 4.3: Curva de reflectancia del ópalo inverso fabricado en polvo.

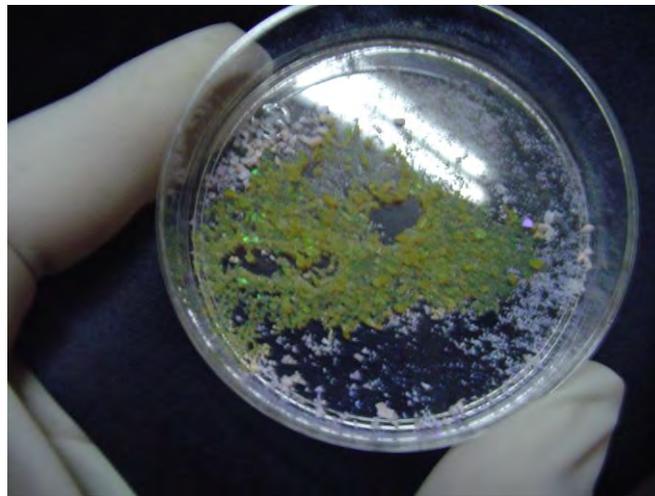


Figura 4.4: Muestra el cambio de color de un ópalo inverso al aplicarle un solvente.

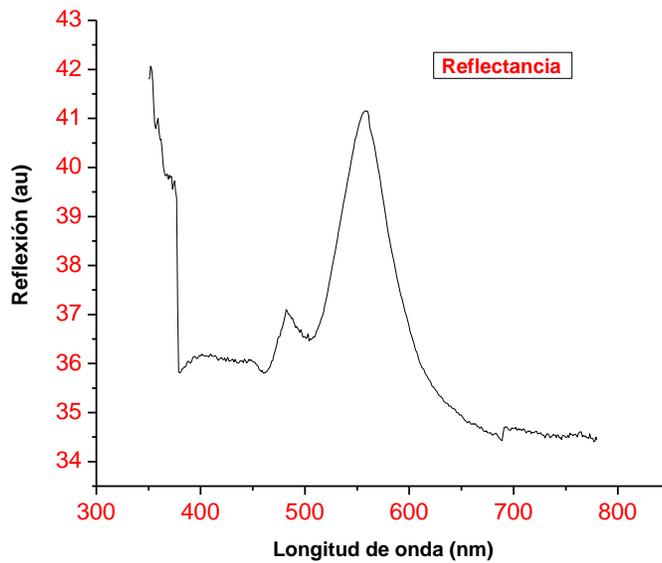


Figura 4.5: Curva de reflectancia del ópalo inverso fabricado en polvo impregnado de alcohol absoluto. De forma inmediata podemos ver claramente en la figura 4.6 que los picos máximos que representan las bandas prohibidas de los ópalos inversos están desfasadas, esto debido al cambio de índice de refracción del alcohol absoluto que se le aplicó al ópalo inverso.

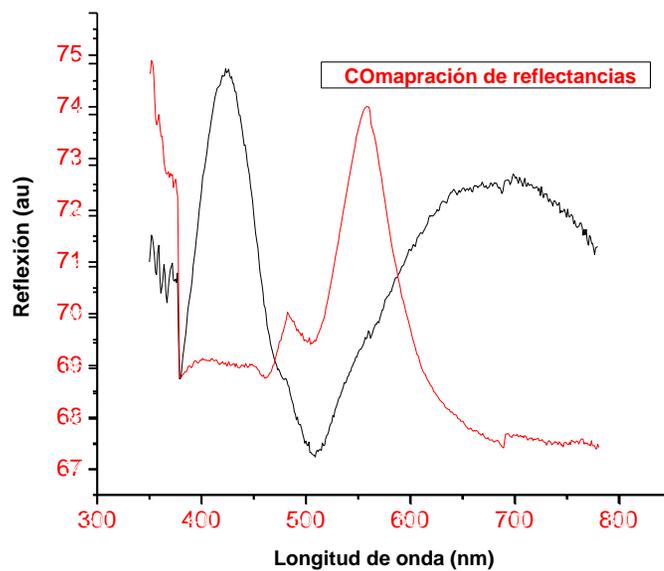


Figura 4.6: Muestra la comparación de las curvas de reflexión en una sola imagen.

Como se mencionó en el capítulo 1, la posición de la banda de reflectancia o banda prohibida del ópalo depende de la diferencia entre el índice de refracción de la parte sólida y la parte vacía. Así pues, es posible modificar la coloración del ópalo después de haber sido construido en ópalo, llenando los huecos con algún material con índice de refracción diferente del aire. De hecho, esta capacidad de poder cambiar la posición de la banda de reflectancia es lo que le da capacidad de poder ser utilizado como sensor en el monitoreo de diversos componentes que pueden impregnarse en el ópalo, dicha explicación concuerda perfectamente con los resultados teóricos, calculados con la ecuación (20).

De la misma forma en que se hizo la comparación entre los espectros de reflexión anteriormente, lo hacemos para los espectros de la figura 4.7 y 4.8, donde nuevamente podemos observar el corrimiento de la banda prohibida. Este ópalo inverso fue hecho con esferas de 230nm, utilizando el método para fabricación de ópalos inversos presentados en el capítulo 3, los espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer.

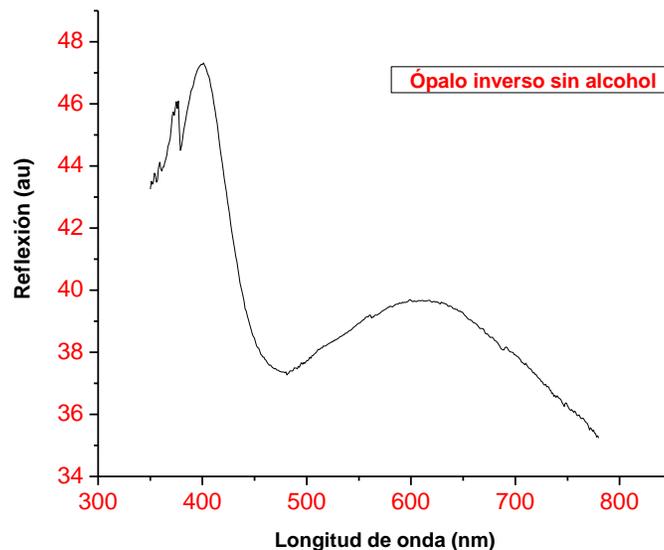


Figura 4.7: Curva de reflectancia del ópalo inverso fabricado en polvo, con huecos de 230nm de diámetro.

En la figura 4.7, podemos ver el pico situado en 410 nm, representa la banda prohibida característica de este ópalo inverso, da un pico de menor intensidad el cual esta centrado en 620nm el cual también es reflectancia del ópalo.

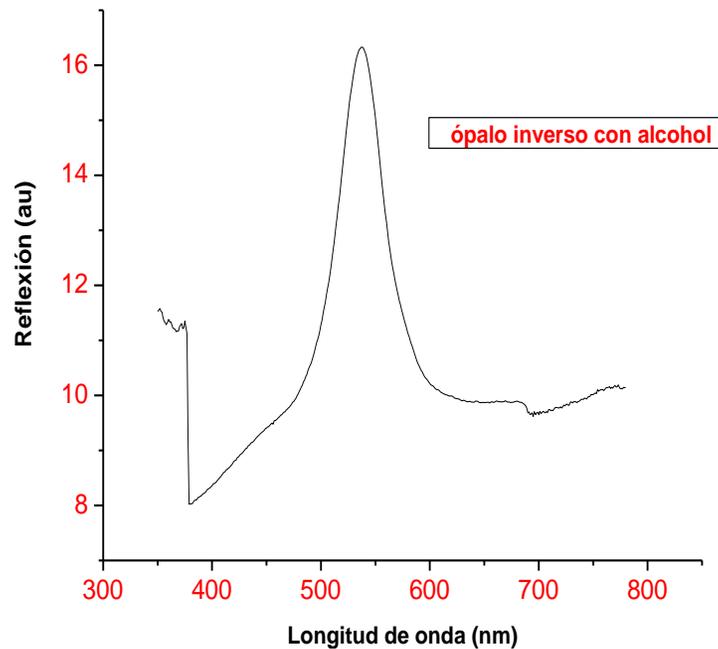


Figura 4.8: Curva de reflectancia del ópalo inverso fabricado en polvo, con huecos de 230nm de diámetro impregnados de alcohol.

La figura 4.8, muestra la curva de reflectancia del mismo ópalo inverso que se muestra en la figura 4.7, con la única diferencia de haber cambiado el índice de refracción de los huecos, impregnado el ópalo inverso con alcohol absoluto el cual tiene un índice de refracción de 1.4, el cual da como resultado un corrimiento de la banda prohibida hasta 527 nm.

Una vez midiendo las curvas de reflexión de los ópalos inversos en polvo pasamos a medir las curvas de trasmisión la cual nos proporcionara información importante para la

caracterización de los ópalos inversos en polvo. Al igual que las curvas de reflectancia, las curvas de transmisión fueron medidas con un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer.

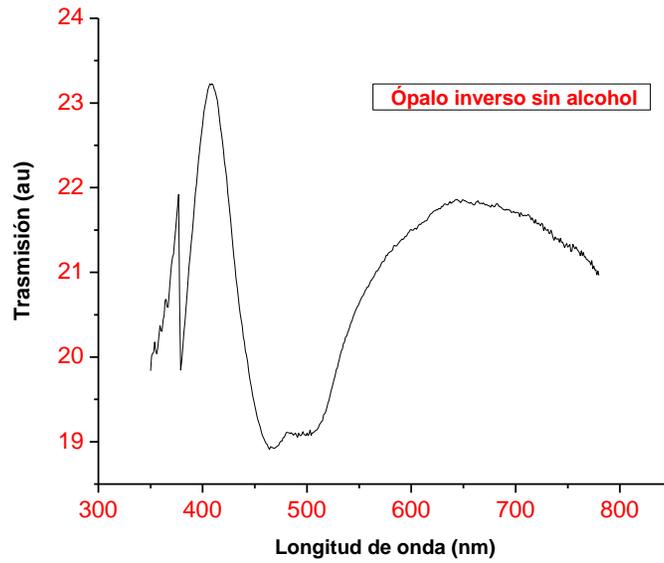


Figura 4.8: Curva de transmisión del ópalo inverso fabricado en polvo, con huecos de 230nm de diámetro.

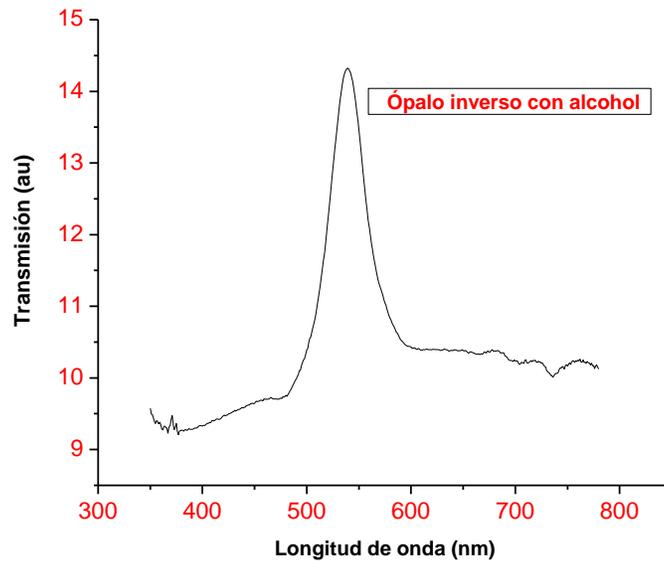


Figura 4.7: Curva de transmisión del ópalo inverso fabricado en polvo, con huecos de 230nm de diámetro impregnados de alcohol.

En las curvas de transmisión se comprueba el corrimiento que sufre la banda prohibida, con respecto al cambio de índice de refracción.

4.3.-Ópalos inversos en bulto

A diferencia de la sección 4.1, (Ópalos inversos en polvo), en esta sección solo se obtuvieron curvas de reflexión, de los ópalos inversos obtenidos, debido a sus irregularidades en el grosor. Los cuales fueron fabricados por el método de ópalo inverso en bulto, presentado en el capítulo 3. Los espectros fueron tomados con un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer. Los dos espectros fueron obtenidos solo con longitudes de onda en el visible ya que fueron diseñados para responder en esa longitud de onda, ya que fue fabricado con esferas de 270nm.

En la figura 4.8, se muestra la curva de reflectancia del ópalo inverso en bulto, la cual tiene su pico máximo en 450nm, dando como resultado en esa longitud de onda, la banda prohibida característica de ese ópalo inverso.

Al igual que los ópalos inversos en polvo, los cristales fotónicos en bulto, concuerdan perfectamente con la ecuación (20).

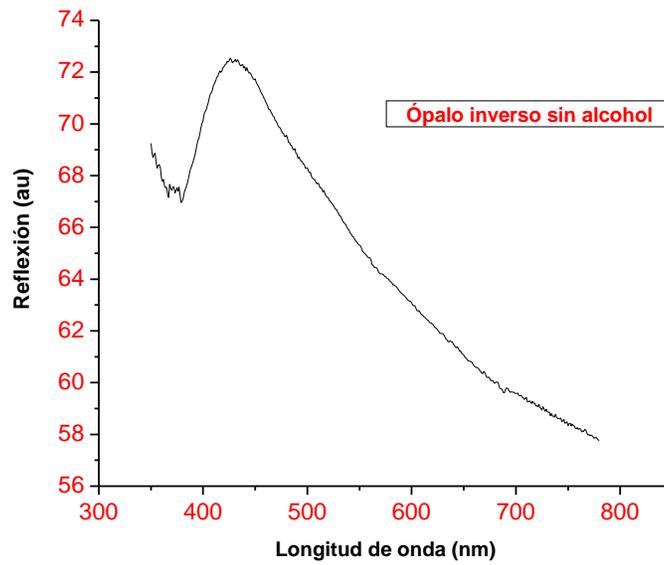


Figura 4.8: Curva de reflectancia del ópalo inverso fabricado en bulto, con huecos de 270nm de diámetro.

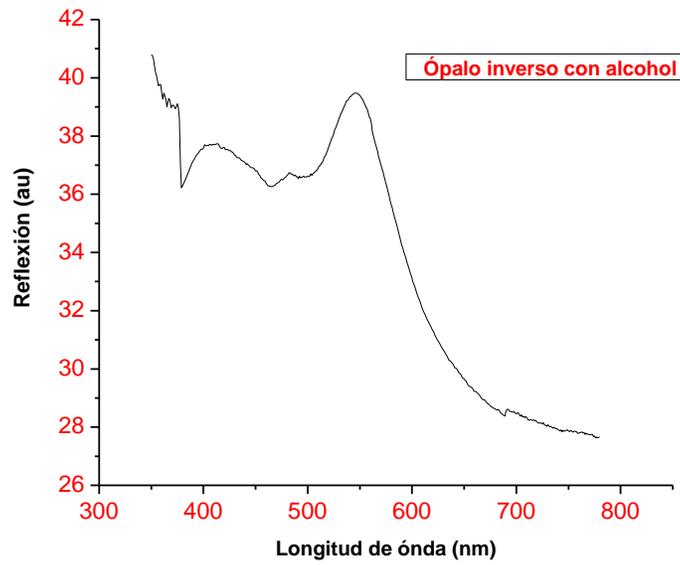


Figura 4.9: Curva de reflectancia del ópalo inverso fabricado en bulto, con huecos de 270nm de diámetro, impregnados con alcohol absoluto.

La figura 4.9, muestra claramente el corrimiento que sufre la banda prohibida del ópalo inverso en bulto, debido al cambio de índice de refracción por el cambio de aire a alcohol. En este caso el corrimiento fue de 450nm a 550nm.

4.4.-Ópalos inversos en película delgada:

Una vez llegando a la obtención de ópalos inversos en película delgada llegamos a la determinación de querer entender la respuesta óptica del ópalo inverso y la detección de anomalías en la reflexión. Lo podemos hacer iluminando nuestra muestra de ópalo inverso en película con una longitud de onda predeterminada y estable, como lo es un láser, para poder explorar un sistema en 3D que forma la estructura geométrica del ópalo inverso [10].

Por medio de la difracción podemos mostrar información fundamental del empaquetamiento de nuestra celda unitaria, por lo que podemos extraer la estructura de la misma como un fenómeno físico. Apoyándonos en las bases teóricas presentadas anteriormente y gracias a que es una película delgada.

Estos resultados muestran importante información sobre los ópalos inversos, con la que podemos explicar el espectro de transmisión óptica en un sistema opalescente, en este caso un ópalo inverso. Para finalmente evidenciar y mostrar la simetría de la difracción en un ópalo inverso sin necesidad de utilizar sistemas de microscopía.

Para hacer todo el proceso de difracción, entendemos que la difracción en bulto por interferencia constructiva, en luz esparcida y en diferentes direcciones a la incidente en ópalos inversos la onda inicial del vector puede tomar la forma de $k_i + G$ denotando cualquier longitud recíproca del vector. En el caso particular de incidencia normal, la componente paralela a k_i es el vector nulo; por las muchas posibilidades de valores para G provienen del fotón que es paralela a la componente. En el medio externo, el ángulo de excitación respecto de la normal y viene dado por:

$$\sin(\varphi) = k_{//} / k_{out} \quad (21)$$

Donde $k_{//}$ es la componente paralela el vector onda y es conservada cuantitativamente y k_{out} es el modulo del vector onda en el medio externo. Estas imposiciones de condiciones de seguimiento del módulo onda-vector afuera en los cristales fotónicos son observados en la fracciones del dibujo de la figura 4.11, donde $k_{out} \geq k_{//}$. [2-3].



Figura 4.10: Fotografía del espectro de difracción.

En la figura 4.10, podemos apreciar que el espectro de difracción de la muestra de una película de ópalo inverso fabricado con esferas de 350 nm, fue iluminada con un láser He-Ne, el cual tiene una longitud de onda de 632nm, el espectro de difracción fue magnificado con una lente plano convexa de distancia focal de 10cm y la muestra tiene un ángulo de inclinación de 45° y una lente de distancia focal de 10cm, los picos de la celda hexagonal se muestran claramente lo que nos respalda los resultados obtenidos por SEM y el microscopio atómico.

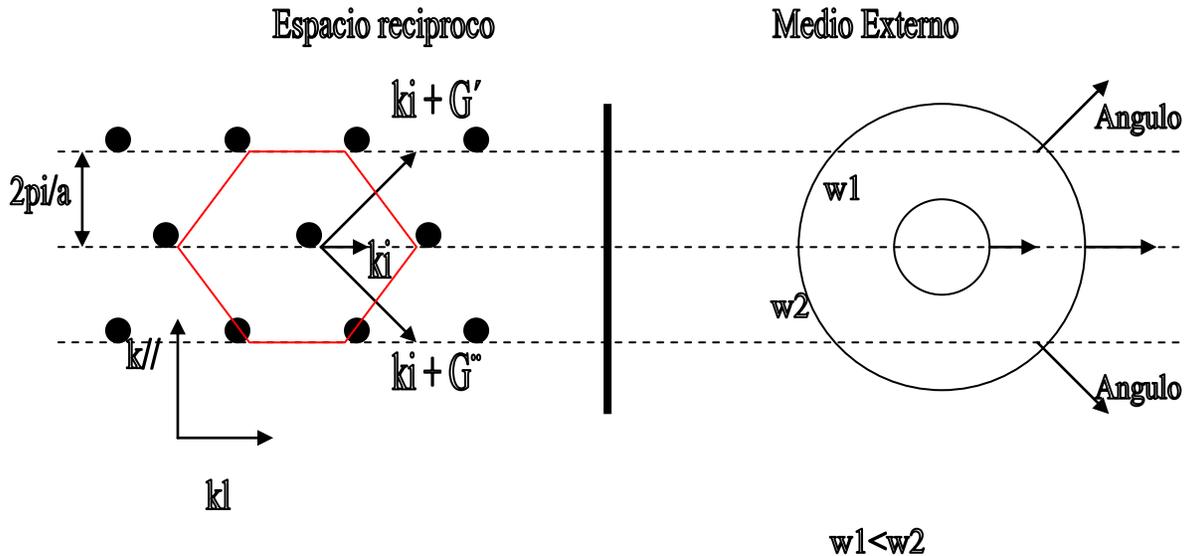


Figura 4.11: En esta figura podemos observar el tipo de representación del espacio recíproco y un medio externo.

Las curvas de reflectancia mostradas en las figuras 4.12 y 4.13, corresponden a las películas delgadas de ópalo inversos. Las cuales fueron obtenidas con la ayuda de un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer. La película de ópalo inverso fue fabricada con esferas de 210nm, por medio del método de fabricación presentado en el capítulo 3, para películas delgadas.

En la figura 4.12 se observa claramente que todas las longitudes de onda pasan por el ópalo inverso sin que sufran ninguna reflexión importante, esto es que tenemos una película de un material transparente, cuando la película está seca (índice de refracción de los huecos 1).

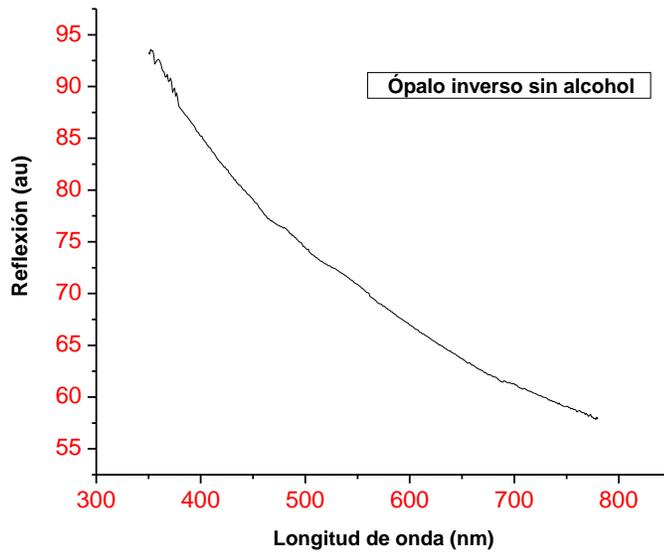


Figura 4.12: Muestra el espectro de reflexión de una película delgada de ópalo inverso.

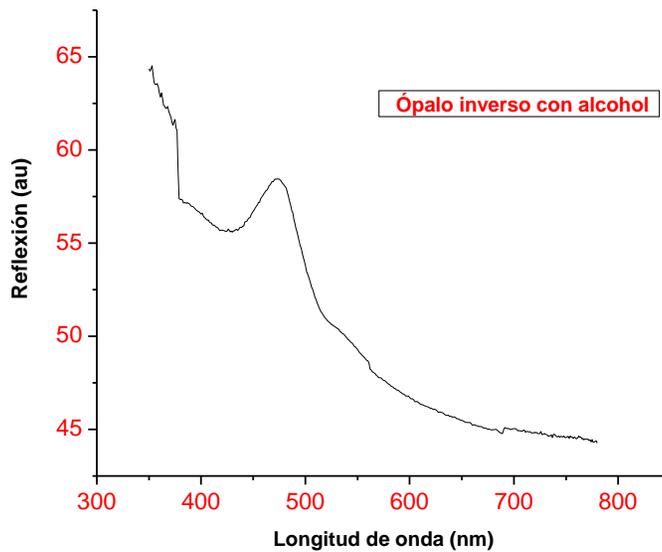


Figura 4.13: Muestra el espectro de reflexión de la misma matriz impregnada de alcohol absoluto.

En la figura 4.13, se muestra como al ser impregnado el ópalo inverso en película de alcohol absoluto, el cual tiene un índice de refracción de 1.4, de ser totalmente transparente surge una banda prohibida en 475nm, analizando este resultado con el calculado

teóricamente (481 nm) podemos ver que son muy similares, por lo que nuevamente el modelo teórico concuerda con el resultado experimental.

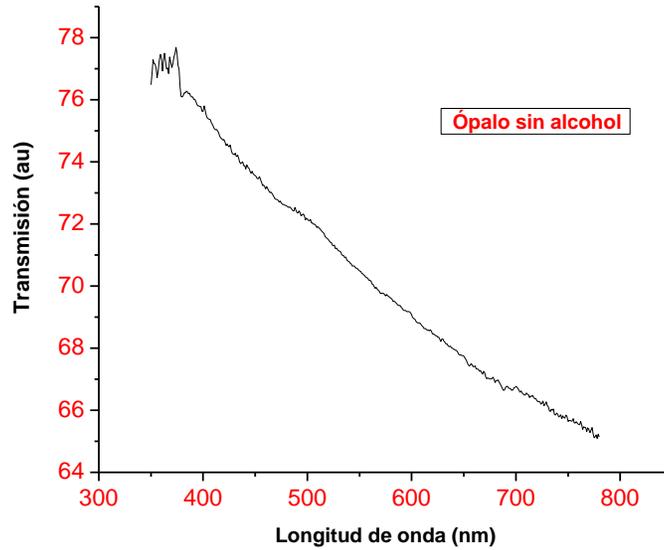


Figura 4.14: Muestra el espectro de transmisión de un ópalo inverso en película delgada sin alcohol.

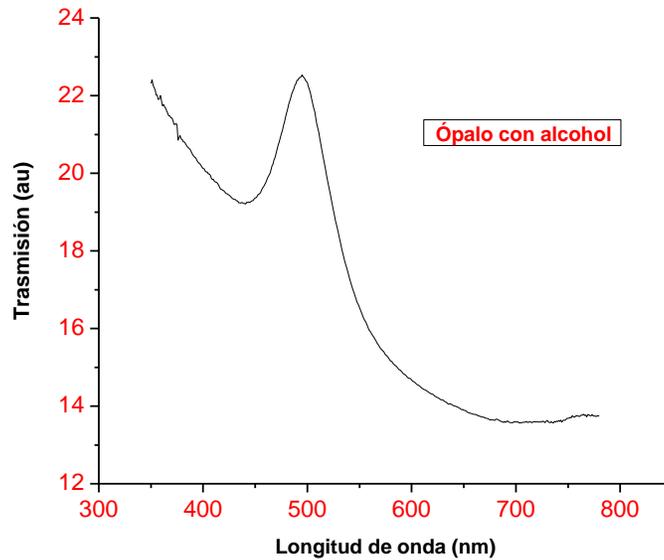


Figura 4.15: Muestra el espectro de transmisión de un ópalo inverso en película delgada impregnada con alcohol.

Las figuras 4.14 y 4.15 también nos ayudan a ver claramente como el ópalo inverso sin presentar una banda de absorción la puede generar con el simple hecho de variar el índice de refracción con respecto a de la matriz que esta formado el ópalo inverso, este tipo de corrimientos son comunes de los ópalos inversos.

4.5.-Bibliografía:

- [1] Steven G. Jonson, John D. Joannopoulos, Photonic crystals, The Road from, Theory to Practice, 1^a. ED, Editorial: KPA.
- [2] J. Manzanares-Martinez and F. Ramos-Mendieta, Multi Bragg diffraction in opal-based photonic crystals: the angular and polarization dependence, Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.
- [3] K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn, and H. Föll, Photonic Crystals, Advances in Design, Fabrication and Characterization, Editorial: WILEY-VCH.
- [4] K. Sakoda, Optical Properties of Photonic Crystals, Editorial: Springer.
- [5] John D. Joannopoulos, Robert D. Meade, Joshua N. Winn, Photonic Crystals, Editorial Princeton.
- [6] w3.ges.univ-montp2.fr/cassagne/pbg_en.html –
- [7] F. Gadot, A. Chelnokov, A. De Lustrac, P. Crozat, and J.-M. Lourtioz.
Experimental demonstration of complete photonic band gap in graphite structure.
Appl. Phys. Lett, Vol 71, (1997), pp. 1780-1783.
- [8] Prof. Chekesha Liddell. Fabrication of Inverse Opal Photonic Crystals: MSE 403/404 Faculty Supervised Experiment, January 13, 2004.
- [9] Rick C. Schrodin, Mohammed Al-Daous, Christopher F. Blanford, and Andreas Stein.
Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals.
Chem. Mater. (2002), 14, 3305-3315.
- [10] F. García-Sntamaría, J.F. Galisteo-López, P.V. Braun, and López, Optical diffraction and high-energy features in three-dimensional photonic crystals, Physical Review , Vol 71,(2005), pp 195112-1 – 195112-5.

Capítulo 5: Conclusiones

Una vez terminado el trabajo y analizando el proceso de fabricación, junto con los resultados presentados en el capítulo anterior (capítulo 4), llegamos a la conclusión de que los métodos desarrollados para la obtención de ópalos inversos en polvo, bulto y película, al lo largo de este trabajo, cumplen con el objetivo principal de este trabajo y el mas importante, **la fabricación de ópalos inversos**.

Los resultados obtenidos son muy concretos: la obtención de un ópalo inverso, el cual fue caracterizado por medio de difracción, reflexión y transmisión, dando como resultado bandas prohibidas, dependiendo el tamaño de las esferas con las que fue fabricado el templete que fue precursor del ópalo inverso.

Otro de los factores importantes que aseguran la obtención de bandas prohibidas en ópalos inversos es el cambio de índice de refracción de las cavidades (huecos), que forman la estructura geométrica del ópalo inverso.

Otra parte muy importante en este trabajo fue los resultados de banda prohibida experimentales que coinciden con las diseñadas teóricamente, por medio del modelo de reflectancia de cristales fotónicos.

Finalmente concluyo, aseverando que este trabajo puede extenderse hacia el futuro, siguiendo con el proceso de manipulación de las esferas, para obtener cambios geométricos en la matriz que forma el ópalo inverso. Dicho cambio puede dar como resultado diferentes propiedades en el ópalo inverso ya caracterizado. Manejando un tercer parámetro (geometría de la estructura). Con los que se podría insertar defectos en la matriz, para poder lograr guías de onda o cavidades resonantes de dimensiones de nanómetros hechas con materiales nuevos, con la finalidad de hacerlas lasear.