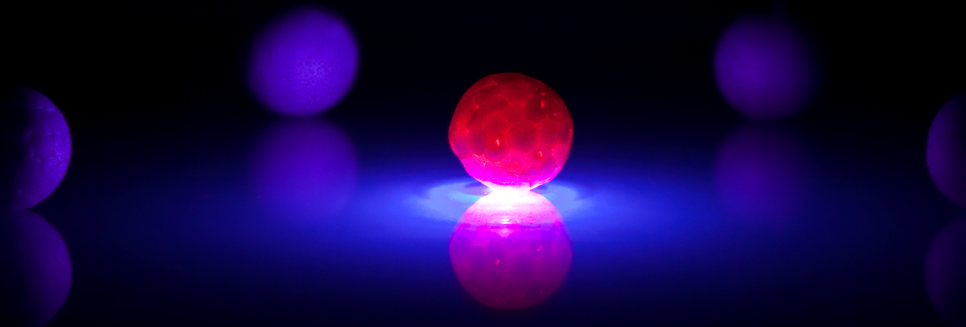


# Diseño de la absorción y emisión ópticas de nanomateriales en entornos fotónicos controlados



Alberto Jiménez Solano



# Diseño de la absorción y emisión ópticas de nanomateriales en entornos fotónicos controlados

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por

Alberto Jiménez Solano

dirigida por

Prof. Dr. Hernán R. Míguez García  
Dr. Juan F. Galisteo López

Departamento de Química Inorgánica  
Facultad de Química  
Universidad de Sevilla

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



**CSIC**

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS







*A mis padres  
A mis hermanos*

*A Laura,  
brújula y equilibrio*



## Agradecimientos

---

A lo largo de este viaje han sido muchas las personas que han contribuido al desarrollo de este trabajo. A continuación me gustaría dedicarles unas líneas.

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, el Prof. Héran Míguez y el Dr. Juan F. Galisteo-López.

De Hernán me llevo parte de su sabiduría, de su confianza, de su dedicación y de su ilusión. No sería quien soy ahora sin lo mucho que me ha enseñado durante este tiempo. Admiro su equilibrio profesional–personal y aspiro en un futuro conseguir algo que al menos se le parezca. Es todo un ejemplo para mí. De Juan me llevo el detalle, el caos brillante, la idea llevada al extremo. Gracias por su saber *a la antigua*, por transmitirme su pensamiento crítico, su experiencia y su consejo.

Gracias al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS) y en general al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitirme desarrollar mi actividad científica, al personal técnico, de mantenimiento y de administración.

Al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad por la concesión de una beca de formación de personal investigador para la realización de esta tesis doctoral.

Gracias a todos los integrantes del Multifunctional Optical Materials Group. Especialmente a Mauricio, por su didáctica, su disponibilidad, su amistad y el sinfín de inquietudes que nos unen. A Gabri, por ser de esos que da siempre un poco más que todo y nada pide. A Andrea, por hacerlo todo infinitamente más fácil y divertido. A Miguel, hermano, gracias.

El carácter multidisciplinar de este trabajo ha supuesto la colaboración con varios expertos en distintas ramas de la Ciencia de Materiales, a todos ellos quiero expresar mi agradecimiento a continuación:

Al Prof. Luis M. Liz-Marzán, Cristina Fernández-López y Ana Sánchez-Iglesias del Colloid Chemistry Group de la Universidad de Vigo (Pontevedra) y del BioNanoPlasmonics Group del CIC biomaGUNE (San Sebastián) por la síntesis de las nanopartículas de oro protegidas con dióxido de silicio.

---

Al Prof. Thomas F. Krauss líder del Photonics Group de la University of York (York) por recibirme en su grupo durante mi estancia. Gracias a nuestras conversaciones junto al Dr. Christian S. Schuster surgió la idea de introducir los algoritmos genéticos en nuestro proceso de diseño.

A la Prof. Bettina Lotsch y Katalin Szendrei del Nanochemistry Group del Max Planck Institute FKF (Stuttgart) y de la Ludwig-Maximilians-Universität (Munich) por la síntesis de los *nanosheets* que integramos en las estructuras fotónicas con aplicación en la detección de humedad.

Al Dr. José María Delgado-Sánchez y Diego Sancho de Abengoa Solar New Technologies S. A. (Sevilla) por confiar en nosotros para desarrollar el proyecto de los prototipos de módulos solares basados en concentradores solares luminiscentes y cristales fotónicos unidimensionales.

Al Dr. Ramón Escobar-Galindo, Dr. Mercedes Alcón-Camas, Carlos Alcañiz, Dr. Elena Guillen, Dr. Manuel Gallas y Keith Boyle de Abengoa Solar New Technologies S. A. y Abengoa Research S. L. (Denver y Sevilla) por confiar en nosotros el diseño de los espejos solares de alta eficiencia basados en metales de bajo coste y multicapas dieléctricas aperiódicas.

A Thomas Preussner del Fraunhofer Institute FEP (Dresden) por la fabricación de nuestro diseño de multicapa aperiódica para su uso como espejo solar de alta eficiencia y las láminas metálicas utilizadas para estudiar los modos ópticos Tamm.

Al Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS), en especial al Dr. Francisco Varela y Consuelo Cerrillos, por su disponibilidad y su consejo en el uso de diferentes microscopias (TEM, SEM y AFM).

En lo personal no puedo olvidar a mi familia, a mi padres, por su lucha eterna y su confianza en mí, toda mi admiración y respeto es para ellos. A mis hermanos, porque de todos llevo un poco. A mis sobrinos, soplo de felicidad constante.

A los amigos de siempre, Manolo y Miguel, tan diferentes y yo tan igual cuando estoy con ellos, gracias por acercarme a sus familias y formar parte de la mía.

Gracias a esa pequeña familia que hemos formado en Sevilla y hacen de esta ciudad nuestra casa: María José, Gabri, Andrea, Miguel, Laura y Martín.

Por último, a Laura, amiga y compañera, porque sin ella esta etapa hubiera sido muy diferente e infinitamente peor.

## Lista de acrónimos y abreviaturas

---

Lista de acrónimos y abreviaturas que aparecen en esta memoria. Se ha optado por emplear las siglas en lengua inglesa ya que son las más comúnmente utilizadas por la comunidad científica.

<b>1D</b>	Unidimensional
<b>1DPC</b>	Cristal fotónico unidimensional
<b>2D</b>	Bidimensional
<b>3D</b>	Tridimensional
<b>A</b>	Absorptancia
<b>AuNR@SiO<sub>2</sub></b>	<i>Nanorods</i> de oro recubiertos de dióxido de silicio
<b>AuNS@SiO<sub>2</sub></b>	Nanoesferas de oro recubiertos de dióxido de silicio
<b>BFP</b>	Plano focal posterior
<b>CA</b>	Agente de curado
<b>CCD</b>	Dispositivo de carga acoplada
<b>CSP</b>	Energía solar de concentración
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>dye@PS</b>	Nanoesferas de poliestireno dopadas con colorante orgánico
<b>EM</b>	Electromagnético
<b>EP</b>	Precursor del elastómero
<b>EQE</b>	Eficiencia cuántica externa
<b>EVA</b>	Etilvinilacetato
<b>FDTD</b>	Diferencias finitas en el dominio del tiempo
<b>FFP</b>	Plano focal frontal
<b>FWHM</b>	Anchura a mitad de altura
<b>GA</b>	Algoritmo genético
<b>LDOS</b>	Densidad local de estados
<b>LSC</b>	Concentrador solar luminescente
<b>LSP</b>	Plasmón localizado en superficie
<b>MC</b>	Método de Monte Carlo
<b>NIR</b>	Infrarrojo cercano

---

<b>NP</b>	Nanopartícula
<b>PDMS</b>	Polidimetilsiloxano
<b>PL</b>	Fotoluminiscencia
<b>PMMA</b>	Polimetilmetacrilato
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PV</b>	Energía solar fotovoltaica
<b>QY</b>	Rendimiento cuántico
<b>R</b>	Reflectancia
<b>R<sub>d</sub></b>	Reflectancia difusa
<b>R<sub>e</sub></b>	Reflectancia especular
<b>R<sub>t</sub></b>	Reflectancia total
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>SP</b>	Plasmón superficial
<b>SPP</b>	Polaritón de plasmón superficial
<b>SSWIR</b>	Reflectancia integrada ponderada por la radiación solar
<b>T</b>	Transmitancia
<b>T<sub>b</sub></b>	Transmitancia balística
<b>T<sub>d</sub></b>	Transmitancia difusa
<b>T<sub>t</sub></b>	Transmitancia total
<b>TCSPC</b>	Recuento de fotones individuales correlacionados en el tiempo
<b>TE</b>	Modo transversal eléctrico
<b>TEM</b>	Microscopia electrónica de transmisión
<b>TM</b>	Modo transversal magnético
<b>TMM</b>	Método de la matriz de transferencia
<b>TPV</b>	Energía solar termo-fotovoltaica
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>VIS</b>	Visible

# Índice general

---

<b>Agradecimientos</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de acrónimos y abreviaturas</b>	<b>IX</b>
<b>Índice General</b>	<b>XI</b>
<b>1. Introducción general</b>	<b>1</b>
1.1. Control de la luz en la nanoescala . . . . .	2
1.2. Cristales fotónicos . . . . .	2
1.2.1. Cristales fotónicos unidimensionales . . . . .	3
1.2.1.1. Modos ópticos de defecto. Resonadores ópticos	6
1.2.1.2. Cristales fotónicos unidimensionales porosos .	7
1.3. Esta tesis . . . . .	8
Bibliografía . . . . .	19
<b>2. Materiales y métodos</b>	<b>21</b>
2.1. Métodos de diseño . . . . .	21
2.1.1. Método de la matriz de transferencia . . . . .	21
2.1.2. Algoritmos genéticos . . . . .	27
2.1.3. Método de las diferencias finitas en el dominio del tiempo	32
2.1.3.1. Tasa de decaimiento. Cálculo numérico . . . . .	35
2.2. Métodos de preparación . . . . .	36
2.2.1. Suspensiones de nanopartículas . . . . .	36
2.2.1.1. Nanopartículas de dióxido de silicio . . . . .	36
2.2.1.2. Nanopartículas de dióxido de titanio . . . . .	37
2.2.1.3. Nanopartículas de oro recubiertas de dióxido de silicio . . . . .	37
2.2.1.4. Nanoesferas de poliestireno dopadas con colo- rante orgánico . . . . .	39
2.2.2. Fabricación de estructuras multicapa . . . . .	40
2.2.2.1. Spin-coating . . . . .	40
2.2.2.2. Dip-coating . . . . .	43

2.2.2.3.	Multicapas flexibles auto-soportadas . . . . .	44
2.3.	Métodos de caracterización . . . . .	46
2.3.1.	Reflectancia total, transmitancia total y absorptancia. Espectrofotómetro Shimadzu UV-2101PC . . . . .	47
2.3.2.	Reflectancia especular. Espectrofotómetro de transformada de Fourier Bruker IFS-66 FTIR . . . . .	48
2.3.3.	Fotoluminiscencia, rendimiento cuántico y dinámica de emisión. Espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 . . . . .	49
2.3.4.	Montajes ópticos a medida . . . . .	50
2.3.4.1.	Reflectancia y fotoluminiscencia resueltas en ángulo. Microscopio basado en espectroscopia del plano de Fourier . . . . .	50
2.3.4.2.	Reflectancia, fotoluminiscencia y dinámica de emisión . . . . .	53
	Bibliografía . . . . .	62
<b>3.</b>	<b>Modificación de la absorción óptica de nanopartículas metálicas integradas en resonadores ópticos</b>	<b>63</b>
3.1.	Introducción . . . . .	63
3.2.	Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro protegidas por dióxido de silicio . . . . .	65
3.3.	Resonadores ópticos que incorporan nanopartículas de oro . . . . .	65
3.3.1.	Caracterización óptica . . . . .	68
3.3.2.	Análisis de la modificación de la absorción óptica . . . . .	72
3.4.	Conclusiones . . . . .	74
	Bibliografía . . . . .	79
<b>4.</b>	<b>Control determinista de la fotoluminiscencia de fuentes de luz nanométricas integradas en resonadores ópticos</b>	<b>81</b>
4.1.	Introducción . . . . .	81
4.2.	Resonadores ópticos que incorporan nanoesferas poliméricas con colorante . . . . .	83
4.2.1.	Caracterización óptica . . . . .	85
4.2.2.	Distribución espacial y espectral de la intensidad de campo eléctrico . . . . .	86
4.3.	Análisis de la modificación de fotoluminiscencia . . . . .	88
4.4.	Caracterización estacionaria . . . . .	88
4.5.	Caracterización dinámica . . . . .	93
4.6.	Sensor fotoluminiscente de humedad basado en nanosheets bidimensionales . . . . .	97
4.7.	Conclusiones . . . . .	100



Bibliografía . . . . .	106
<b>5. Optimización de la potencia radiada por fuentes de luz nano- métricas mediante modos ópticos Tamm</b>	<b>107</b>
5.1. Introducción . . . . .	107
5.2. Descripción de los modos Tamm . . . . .	109
5.3. Estructuras 1DPC-metal . . . . .	111
5.3.1. Diseño . . . . .	111
5.3.2. Fabricación . . . . .	113
5.3.3. Caracterización óptica . . . . .	115
5.4. Estructuras 1DPC-metal . . . . .	120
5.5. Análisis de la dinámica de decaimiento de la emisión en estruc- turas 1DPC-metal . . . . .	122
5.6. Conclusiones . . . . .	124
Bibliografía . . . . .	128
<b>A. Multicapas aperiódicas metal-dieléctrico como reflectores so- lares de alta eficiencia</b>	<b>129</b>
Bibliografía . . . . .	139
<b>B. Módulos solares semitransparentes basados en concentrado- res solares luminiscentes que integran cristales fotónicos uni- dimensionales</b>	<b>141</b>
Bibliografía . . . . .	150
<b>C. Estimación teórica de la potencia radiada por un dipolo inte- grado en una estructura tipo multicapa</b>	<b>151</b>
Bibliografía . . . . .	157
<b>Conclusiones generales</b>	<b>158</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>160</b>
<b>Patentes</b>	<b>163</b>



# 1

## Introducción general

---

En las últimas décadas se ha producido un extenso desarrollo de aproximaciones que permiten el control de la luz en la escala de los nanómetros. Estas han permitido superar los límites convencionales de la óptica proporcionando un alto grado de control sobre diferentes propiedades ópticas de los materiales. En este contexto los cristales fotónicos unidimensionales han sido extensamente utilizados en prácticamente todas las ramas de la óptica. En concreto, los cristales fotónicos unidimensionales fabricados mediante técnicas *sol-gel* destacan por su versatilidad, su sencillez de fabricación y su bajo coste. Estas estructuras constituyen una potente herramienta para el estudio fundamental de la interacción radiación-materia en la escala de los nanómetros, con gran potencial para el desarrollo de numerosas aplicaciones.

En esta tesis se afronta el diseño, la fabricación y la caracterización de estructuras periódicas nanoparticuladas que proporcionen un alto grado de control sobre las propiedades ópticas de diversos nanomateriales integrados en ellas gracias a la sencillez de fabricación que proporcionan los métodos *sol-gel*. En primer lugar se estudia el control que se puede ejercer sobre la absorción óptica de nanopartículas metálicas de forma y tamaño arbitrarios al integrarlas en estructuras fotónicas unidimensionales. Posteriormente, se realiza un estudio fundamental del control que estas estructuras ejercen sobre las propiedades de emisión de nanoemisores embebidos en las mismas. Los diferentes estudios cuyos resultados constituyen el cuerpo de esta memoria de tesis doctoral, han permitido adquirir un conocimiento más profundo de las propiedades ópticas de materiales de dimensiones nanométricas en entornos fotónicos controlados.

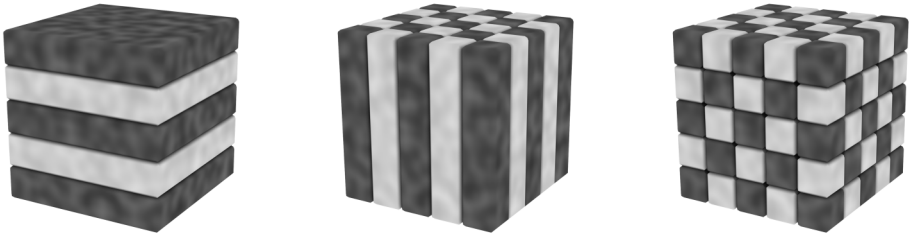
## 1.1. Control de la luz en la nanoescala

El control de la luz en la nanoescala constituye el objeto de estudio de la nano-fotónica. Es bien conocido cómo el entorno fotónico dicta las propiedades ópticas de los nanomateriales<sup>1.1-1.3</sup>. La comprensión de la interacción radiación-materia en la escala de los nanómetros ha permitido un control sin precedentes, otorgando infinidad de posibilidades tecnológicas a campos tan diversos como los biosensores,<sup>1.4</sup> la energía,<sup>1.5,1.6</sup> la catálisis,<sup>1.7,1.8</sup> la óptica,<sup>1.9,1.10</sup> o la medicina.<sup>1.11-1.13</sup>

En las últimas décadas son principalmente dos las aproximaciones exploradas como plataforma de control de la luz en esta escala: los sistemas plasmónicos<sup>1.14,1.15</sup> y los sistemas dieléctricos.<sup>1.16</sup> En ambos casos se ha conseguido modificar tanto la absorción<sup>1.5,1.17-1.21</sup> como la emisión<sup>1.22-1.24</sup> ópticas de diferentes materiales activos mediante arquitecturas de diversa naturaleza. La aproximación plasmónica se basa en la capacidad que los sistemas metálicos nanoestructurados tienen para mantener la energía concentrada en la nanoescala mediante los llamados plasmones superficiales (SPs). Dentro de la aproximación dieléctrica, el uso de cristales fotónicos<sup>1.25</sup> permite un alto grado de control a la hora de sintonizar con gran precisión las propiedades de absorción y emisión de los diferentes nanomateriales que en ellos se integran.

## 1.2. Cristales fotónicos

Un cristal fónico es un material que presenta una periodicidad del índice de refracción en una, dos o las tres dimensiones del espacio. Esta modulación clasifica a los cristales fónicos en unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D), respectivamente. Esquemas de estas estructuras se muestran en la Fig. 1.1. El origen de su nombre está en la analogía de su estructura con la de un material cristalino. En un cristal la dispersión que sufren los electrones debido al potencial atómico periódico de la red da lugar a difracción de Bragg, como consecuencia de la cual aparece una relación de dispersión electrónica en forma de bandas de energía separadas por *gaps* prohibidos. Así, en un cristal fónico, la dispersión que sufre la radiación electromagnética (EM) por la distribución espacial del índice de refracción hace que la relación de dispersión se separe de la relación lineal entre vector de onda y frecuencia,<sup>1.26</sup> característica de medios transparentes y no dispersivos. Aparecen tramos de la relación de dispersión, o bandas fónicas, separados por intervalos espectrales para los cuales la luz no puede propagarse por el interior del material. Tanto la posición como la anchura espectral de estos *gaps* fónicos están determinadas por las constantes dieléctricas de las componentes del cristal y el periodo espacial de su variación. De esta forma, modulaciones



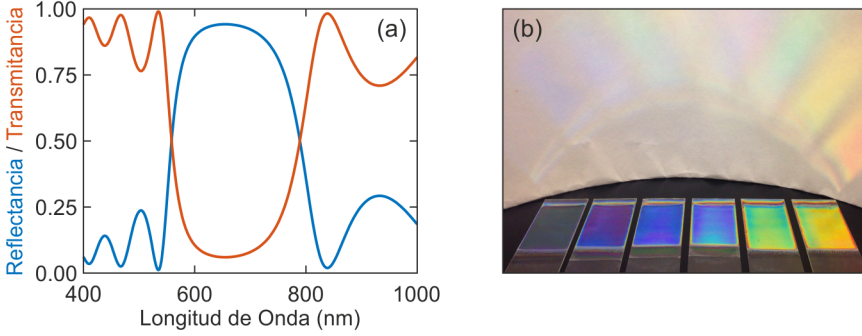
**Figura 1.1:** Esquemas de cristales fotónicos 1D, 2D y 3D. Los diferentes colores representan materiales con diferente índice de refracción.

del orden de las micras o de los cientos de nanómetros darán lugar a *gaps* fotónicos en el rango del infrarrojo o el visible, respectivamente.

Si bien es cierto que los primeros trabajos que mencionan intervalos espectrales prohibidos en medios periódicos son finales del siglo XIX<sup>1.27, 1.28</sup> no fue hasta 1979 cuando se dio una descripción completa de la propagación de la luz en medios periódicos.<sup>1.29, 1.30</sup> Posteriormente en 1987 E. Yablonovitch<sup>1.23</sup> y S. John<sup>1.31</sup> propusieron de forma independiente y simultánea, la fabricación de sistemas en los cuales ciertas frecuencias no tuvieran estados fotónicos accesibles. Cada propuesta se hizo desde una óptica diferente: la posibilidad de inhibir la emisión espontánea de emisores integrados en el interior de este tipo de estructuras para fabricar láseres sin umbral, en el caso de E. Yablonovitch y la de observar el fenómeno de localización de Anderson<sup>1.32</sup> en medios periódicos con zonas de desorden, en el caso de S. John. Puesto que el principal objetivo de esta tesis es el diseño, fabricación y caracterización de cristales fotónicos unidimensionales que integran distintos nanomateriales activos en el rango visible, de aquí en adelante la descripción de las distintas propiedades ópticas se detalla únicamente para este tipo de estructuras.

### 1.2.1. Cristales fotónicos unidimensionales

Los cristales fotónicos unidimensionales (1DPCs), conocidos también como reflectores de Bragg, espejos dielectricos o filtros interferenciales, han sido utilizados prácticamente en todas las ramas de la óptica como filtros selectivos o recubrimientos anti-reflectantes debido a sus excelentes propiedades ópticas.<sup>1.33</sup> Estas estructuras han sido fabricadas mediante una gran variedad de técnicas, desde los métodos físicos o químicos de deposición en fase vapor,<sup>1.34</sup> hasta métodos *sol-gel*.<sup>1.35, 1.36</sup> Los primeros permiten obtener estructuras ópticas con una alta resistencia mecánica y estabilidad frente a diferentes condiciones ambientales mientras que los segundos ofrecen una manera sencilla y económica de fabricar este tipo de multicapas. De forma general estos materia-



**Figura 1.2:** (a) Espectros de reflectancia (azul) y transmitancia (rojo) de la estructura periódica: nueve capas de  $n_1 = 2.2$  y  $n_2 = 1.5$ ,  $d_1 = 80$  nm y  $n_2 = 100$  nm. (b) Conjunto de multicapas periódicas reflejando diferentes regiones del espectro visible.

les se construyen alternando capas densas de dos materiales diferentes, lo cual otorga a estas estructuras de una alta estabilidad bajo condiciones ambientales variables.

En la Fig. 1.2a se muestra la respuesta óptica típica (calculada siguiendo el método de la matriz de transferencia, ver Sec. 2.1.1) de una estructura periódica. En ella se alternan nueve capas de materiales con índice de refracción  $n_1 = 2.2$  y  $n_2 = 1.5$  con unos espesores respectivos de  $d_1 = 80$  nm y  $n_2 = 100$  nm. El intenso pico de reflectancia característico de este tipo de estructuras se denomina pico de Bragg y su posición espectral puede ser determinada, mediante la combinación de las leyes de Bragg y Snell de la siguiente forma<sup>1.37</sup>

$$\lambda_B = \frac{2\Delta}{m} \sqrt{n_{\text{ef}}^2 - \sin^2\theta}, \quad (1.1)$$

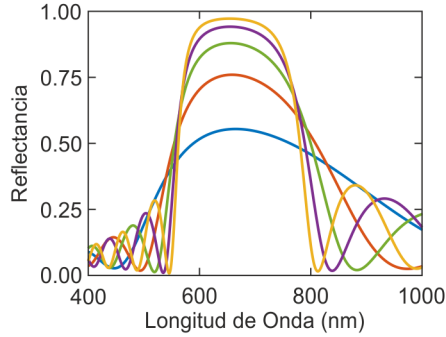
donde  $m$  es el orden de difracción,  $\Delta = d_1 + d_2$  es el parámetro de red,  $\theta$  el ángulo de incidencia (medido respecto de la normal a la superficie de la estructura) y  $n_{\text{ef}}$  es el índice de refracción efectivo de la estructura. Este último viene dado por

$$n_{\text{ef}} = \frac{n_1 d_1 + n_2 d_2}{\Delta}. \quad (1.2)$$

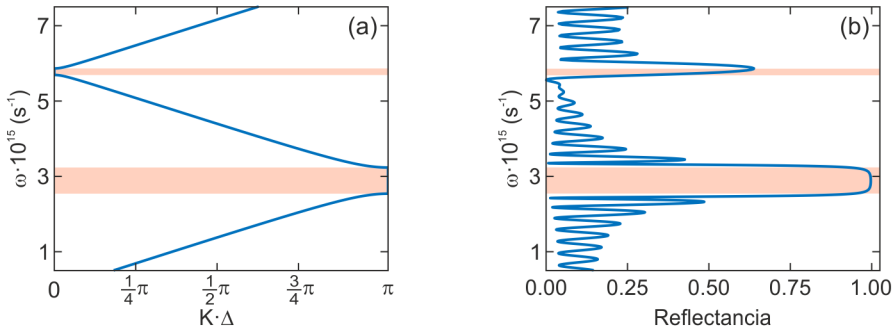
A incidencia normal y considerando solo el primer orden de difracción, esta expresión se simplifica a la forma

$$\lambda_B = 2\Delta n_{\text{ef}}. \quad (1.3)$$

De la Ec. (1.3) se extrae que la posición espectral del máximo de reflectancia de este tipo de estructuras viene determinada por los índices de refracción y los espesores de las capas que forman la estructura multicapa. Como ejemplo



**Figura 1.3:** Espectros de reflectancia de un 1DPC formado por tres (azul), cinco (rojo), siete (verde), nueve (morado) y once (amarillo) capas. Todas las estructuras presentan el mismo par de capas,  $n_1 = 2.2$ ,  $n_2 = 1.5$ ,  $d_1 = 80$  nm y  $n_2 = 100$  nm.



**Figura 1.4:** (a) Estructura de bandas correspondiente a un 1DPC:  $n_1 = 2.2$ ,  $n_2 = 1.5$ ,  $d_1 = 80$  nm y  $n_2 = 100$  nm. (b) Espectro de reflectancia de un 1DPC formado por 16 celdas unidad descritas en (a). Las bandas rojas indican los *gaps* fotónicos de la estructura.

en la Fig. 1.2b se muestra un conjunto de multicapas cuya respuesta óptica se encuentra en diferentes regiones del espectro visible. Esta variación de su respuesta óptica se consigue modificando el espesor de las capas que forman la estructura. Para el caso anterior, nueve capas de  $n_1 = 2.2$ ,  $n_2 = 1.5$ ,  $d_1 = 80$  nm y  $n_2 = 100$  nm, se obtiene una posición espectral del pico de Bragg de  $\lambda_B = 652$  nm en buen acuerdo con la respuesta óptica mostrada en la Fig. 1.2a. Además del espesor y el índice de refracción de las capas que forman la estructura, el número de capas influye en la respuesta óptica de la misma. A medida que el número de capas aumenta se observa una intensidad mayor del pico de Bragg. Esto se aprecia en la Fig. 1.3 donde se muestra la reflectancia teórica (calculada según la Sec. 2.1.1) para arreglos de distinto número de capas del mismo tipo,  $n_1 = 2.2$ ,  $n_2 = 1.5$ ,  $d_1 = 80$  nm y  $n_2 = 100$  nm. Esto indica que el arreglo se vuelve un reflector más eficiente a medida que se aproxima

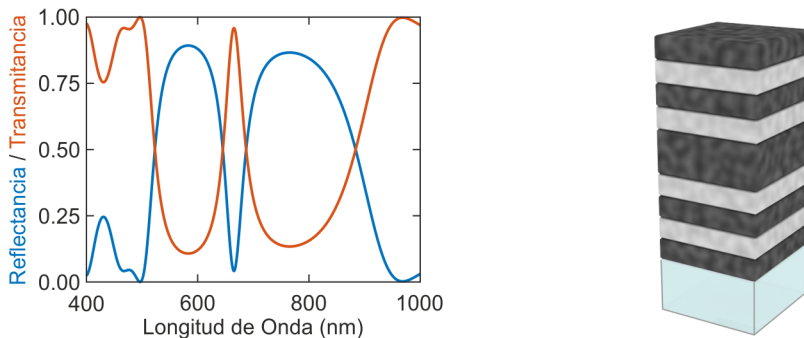
al comportamiento del cristal infinito.

Un cálculo de la estructura de bandas para este tipo de cristales fotónicos se muestra en la Fig. 1.4 junto a su espectro de reflectancia. En ella se observa cómo las frecuencias prohibidas, o *gaps*, coinciden con los máximos de reflectancia típicos de este tipo de estructuras 1D. Las pequeñas diferencias observadas en las posiciones de los máximos de reflectancia y los *gaps* fotónicos son consecuencia de la finitud del sistema mostrado en la Fig. 1.4b.<sup>1.38</sup>

### 1.2.1.1. Modos ópticos de defecto. Resonadores ópticos

La inclusión controlada de defectos en el interior de cristales fotónicos de cualquier tipo, 1D, 2D y 3D, ha sido de gran interés desde el inicio del campo hasta nuestro días.<sup>1.36,1.39,1.40</sup> En estos defectos controlados se consigue un aumento considerable del fenómeno de localización de luz. En una estructura fotónica, la interrupción de la periodicidad de la estructura se denomina defecto. Al igual que en un material cristalino, la presencia de estos defectos conlleva a la aparición de estados permitidos en el *gap* fotónico. Controlando estos defectos ha sido posible desde demostrar la posibilidad de modificar las propiedades de absorción<sup>1.41</sup> y emisión<sup>1.42</sup> de un material activo hasta el uso de sus propiedades ópticas en el campo de los sensores.<sup>1.43</sup>

La inclusión de un defecto controlado en un cristal fotónico unidimensional, es decir, una lámina de defecto rodeada por dos 1DPCs, da lugar a una estructura conocida como resonador óptico. La inclusión de esta lámina en la estructura le permite actuar como una cavidad óptica, lo que introduce estados localizados en el intervalo prohibido. La Fig. 1.5 muestra la respuesta óptica y un esquema simple de una estructura de este tipo. En ella se observa cómo la inclusión de un defecto ( $n_{\text{def}} = 2.2$  y  $d_{\text{def}} = 160$  nm) en el interior de la estructura



**Figura 1.5:** Espectros de reflectancia y transmitancia de una estructura periódica que integra una capa de defecto:  $n_1 = 2.2$  y  $n_2 = 1.5$ ,  $d_1 = 80$  nm,  $n_2 = 100$  nm,  $n_{\text{def}} = 2.2$  y  $d_{\text{def}} = 160$  nm. En el panel derecho se muestra un esquema de la configuración de capas de este tipo de estructuras.



previamente descrita ( $n_1 = 2.2$  y  $n_2 = 1.5$ ,  $d_1 = 80$  nm  $d_2 = 100$ ) da lugar a una ventana de transmisión a frecuencias contenidas en el pico de Bragg. Esta ventana de transmisión corresponde al estado de defecto asociado a la cavidad. Además, estas estructuras presentan localización de la intensidad de campo EM en una posición espacial y espectral muy concreta que puede ser modificada cambiando los parámetros que describen la estructura. Esta versatilidad lleva a estas estructuras a tomar un papel central en el desarrollo de esta tesis, ya que este control sobre la localización de la intensidad de campo EM permite una vía de control sobre las propiedades de absorción y emisión de materiales activos integrados en ellas.

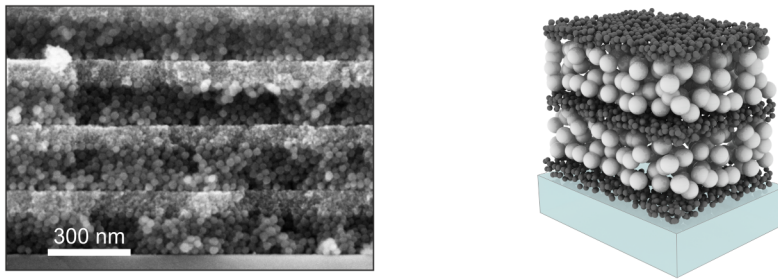
### 1.2.1.2. Cristales fotónicos unidimensionales porosos

El campo de aplicación de los 1DPCs se extiende asombrosamente cuando se fabrican con materiales que presentan una porosidad controlada. Una red interconectada de poros otorga a estas estructuras las propiedades necesarias para su integración en diferentes dispositivos. Por un lado, estos materiales porosos se pueden infiltrar con materiales pasivos simplemente para modificar el índice de refracción y controlar la respuesta óptica del cristal. Esto convierte a los 1DPCs en elementos ópticos cuya respuesta óptica se ve modificada bajo cambios ambientales. Por otro lado, la continuidad de la red porosa permite integrar estas estructuras en dispositivos que la requieran como son las celdas solares sensibilizadas con colorante<sup>1.21, 1.44, 1.45</sup> o las celdas solares de perovskita.<sup>1.46</sup>

Recientemente se han desarrollado multitud de técnicas para la fabricación de 1DPCs porosos como son: la evaporación a ángulo rasante,<sup>1.47</sup> el grabado electroquímico<sup>1.48</sup> o los métodos *sol-gel*.<sup>1.49, 1.50</sup> Estas estructuras encuentran aplicación en campos tan diversos como la energía,<sup>1.21, 1.46</sup> la detección,<sup>1.51–1.53</sup> la emisión de luz<sup>1.54, 1.55</sup> o la protección ultravioleta.<sup>1.50, 1.56, 1.57</sup>

En el marco de los métodos *sol-gel* en nuestro grupo se desarrolló una aproximación para fabricar 1DPC hechos de nanopartículas (NPs) de una manera sencilla, económica y de alta reproducibilidad.<sup>1.58</sup> En estas estructuras la modulación periódica del índice de refracción se consigue alternando diferentes tipos de NPs, usualmente óxidos metálicos como el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). La síntesis de este tipo de NPs ha sido ampliamente estudiada permitiendo obtener una gran variedad de suspensiones coloidales de las mismas.<sup>1.59, 1.60</sup> La Fig. 1.6 muestra una micrografía obtenida mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) de la sección transversal de un 1DPC poroso fabricado mediante el método *spin-coating* (ver Sec. 2.2.2.1) junto a un esquema simple de este tipo de estructuras.

Además de las propiedades previamente descritas, típicas de las estructuras fotónicas porosas, estos sistemas nanoparticulados presentan una alta capaci-



**Figura 1.6:** Micrografía SEM de una multicapa hecha con NPs de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . En el panel derecho se muestra un esquema de este tipo de estructuras.

dad para albergar nanomateriales ópticos de forma y composición arbitrarias manteniendo su calidad óptica.<sup>1.41,1.54,1.61–1.63</sup> Esto, junto a su facilidad de fabricación y su alta reproducibilidad hacen estas estructuras ideales para controlar las propiedades ópticas de nanomateriales integrados en ellas en áreas de varios centímetros cuadrados.

### 1.3. Esta tesis

El trabajo descrito en esta memoria es el resultado de cuatro años de investigación en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla bajo la dirección del Prof. Hernán Míguez y el Dr. Juan F. Galisteo-López y versa sobre el control de la absorción y emisión ópticas de nanomateriales integrados en entornos fotónicos controlados.

En el Cap. 2 se describen en detalle cada una de las herramientas utilizadas en la realización de esta tesis. Desde la simulación hasta la caracterización de los distintos materiales estudiados. En primer lugar se describen los métodos teóricos y en segundo lugar se hace una descripción completa de los métodos experimentales, incluyendo tanto fabricación como caracterización óptica de las distintas estructuras fabricadas.

En el Cap. 3 se presenta una aproximación para modificar de forma controlada la absorción óptica de nanopartículas metálicas integradas en resonadores ópticos unidimensionales. Se detalla cómo integrar nanopartículas metálicas de tamaño y forma arbitrarios en las estructuras fotónicas así como la caracterización óptica del conjunto y se explican teóricamente los resultados observados.

En el Cap. 4 se demuestra la posibilidad de emplear métodos de procesado en solución para controlar de forma determinista la emisión de nanoemisores integrándolos en el interior de resonadores ópticos unidimensionales. Se detalla cómo integrar nanoesferas emisoras con un control nanométrico de su posición

en el interior de la estructura fotónica así como la caracterización óptica del conjunto y la reproducción teórica de las modificaciones obtenidas.

En el Cap. 5 se presenta una aproximación para maximizar la potencia radiada por una monocapa de nanoemisores integrada en cristales fotónicos unidimensionales auto-soportados acoplados de manera conformal a superficies metálicas de distinta composición y geometría. Se demuestra la versatilidad de estas estructuras híbridas, dieléctricas-metálicas, mediante el diseño, fabricación y caracterización de sistemas emisores cuasi-monocromáticos, direccionales o auto-focalizados.

En los Apen. A y Apen. B se presentan resultados derivados de algunas de las herramientas desarrolladas durante el transcurso de esta tesis. Estos resultados muestran el uso de estructuras híbridas metal-dieléctrico basadas en metales de bajo coste como espejos solares de alta reflectancia y el diseño y fabricación de módulos fotovoltaicos que combinan un concentrador solar luminiscente y cristales fotónicos unidimensionales, respectivamente. Estos proyectos se realizaron en colaboración con las empresas Abengoa Solar New Technologies S. A. y Abengoa Research S. L.

En el Apen. C se presenta la aproximación numérica, basada en el método de las diferencias finitas en el dominio del tiempo, mediante la cual se obtiene información sobre la potencia extraída a través de la superficie de estructuras tipo multicapa que integran fuentes de luz nanométricas.



## Bibliografía

---

- [1.1] L. Novotny, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006. (Citado en páginas 2, 35, 81, 93 y 151.)
- [1.2] W. L. Barnes, “Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density,” *Journal of Modern Optics*, vol. 45, no. 4, pp. 661–699, 1998. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1080/09500349808230614> (Citado en página 2.)
- [1.3] E. Castanié, R. Vincent, R. Pierrat, and R. Carminati, “Absorption by an optical dipole antenna in a structured environment,” *International Journal of Optics*, vol. 2012, p. 8, 2012. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/452047> (Citado en página 2.)
- [1.4] P. Alivisatos, “The use of nanocrystals in biological detection,” *Nature Biotechnology*, vol. 22, no. 1, pp. 47–52, Jan. 2004. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nbt927> (Citado en página 2.)
- [1.5] H. A. Atwater and A. Polman, “Plasmonics for improved photovoltaic devices,” *Nature Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2629> (Citado en páginas 2, 63 y 107.)
- [1.6] K. Xie, M. Guo, and H. Huang, “Photonic crystals for sensitized solar cells: fabrication, properties, and applications,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, pp. 10 665–10 686, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TC02121A> (Citado en página 2.)
- [1.7] X. Zheng, S. Meng, J. Chen, J. Wang, J. Xian, Y. Shao, X. Fu, and D. Li, “Titanium dioxide photonic crystals with enhanced photocatalytic activity: Matching photonic band gaps of TiO<sub>2</sub> to the absorption peaks of dyes,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 41, pp. 21 263–21 273, Oct. 2013. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp404519j> (Citado en página 2.)

- [1.8] M. J. Kale, T. Avanesian, and P. Christopher, “Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures,” *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 1, pp. 116–128, 2014. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/cs400993w> (Citado en páginas 2 y 63.)
- [1.9] H. Altug, D. Englund, and J. Vuckovic, “Ultrafast photonic crystal nanocavity laser,” *Nature Physics*, vol. 2, no. 7, pp. 484–488, Jul. 2006. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nphys343> (Citado en página 2.)
- [1.10] R.-M. Ma, R. F. Oulton, V. J. Sorger, and X. Zhang, “Plasmon lasers: coherent light source at molecular scales,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 7, no. 1, pp. 1–21, 2013. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/lpor.201100040> (Citado en páginas 2 y 63.)
- [1.11] T. Kinjo, Y. Namihira, K. Arakaki, T. Koga, S. F. Kaijage, S. M. A. Razzak, F. Begum, S. Nozaki, and H. Higa, “Design of highly nonlinear dispersion-flattened square photonic crystal fiber for medical applications,” *Optical Review*, vol. 17, no. 2, pp. 61–65, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1007/s10043-010-0011-x> (Citado en página 2.)
- [1.12] L. C. Kennedy, L. R. Bickford, N. A. Lewinski, A. J. Coughlin, Y. Hu, E. S. Day, J. L. West, and R. A. Drezek, “A new era for cancer treatment: Gold-nanoparticle-mediated thermal therapies,” *Small*, vol. 7, no. 2, pp. 169–183, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201000134> (Citado en páginas 2 y 63.)
- [1.13] R. Huschka, A. Barhoumi, Q. Liu, J. A. Roth, L. Ji, and N. J. Halas, “Gene silencing by gold nanoshell-mediated delivery and laser-triggered release of antisense oligonucleotide and siRNA,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 7681–7691, 2012, pMID: 22862291. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nn301135w> (Citado en páginas 2 y 63.)
- [1.14] S. Lal, S. Link, and N. J. Halas, “Nano-optics from sensing to waveguiding,” *Nature Photonics*, vol. 1, no. 11, pp. 641–648, Nov. 2007. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2007.223> (Citado en página 2.)
- [1.15] M. I. Stockman, “Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future,” *Optics Express*, vol. 19, no. 22, pp. 22 029–22 106, Oct 2011. [Online]. Disponible: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-19-22-22029> (Citado en página 2.)

- [1.16] K. J. Vahala, “Optical microcavities,” *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 839–846, Aug. 2003. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nature01939> (Citado en páginas 2 y 81.)
- [1.17] P. Mandal and S. Sharma, “Progress in plasmonic solar cell efficiency improvement: A status review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 65, pp. 537 – 552, 2016. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116303598> (Citado en página 2.)
- [1.18] M. S. Zare, N. Nozhat, and R. Rashiditabar, “Improving the absorption of a plasmonic absorber using a single layer of graphene at telecommunication wavelengths,” *Applied Optics*, vol. 55, no. 34, pp. 9764–9768, Dec 2016. [Online]. Disponible: <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-55-34-9764> (Citado en página 2.)
- [1.19] S. Carretero-Palacios, A. Jiménez-Solano, and H. Míguez, “Plasmonic nanoparticles as light-harvesting enhancers in perovskite solar cells: A user’s guide,” *ACS Energy Letters*, vol. 1, no. 1, pp. 323–331, 2016. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00138> (Citado en páginas 2 y 63.)
- [1.20] E. R. Martins, J. Li, Y. Liu, J. Zhou, and T. F. Krauss, “Engineering gratings for light trapping in photovoltaics: The supercell concept,” *Physical Review B*, vol. 86, p. 041404, Jul 2012. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.041404> (Citado en página 2.)
- [1.21] S. Colodrero, A. Mihi, J. A. Anta, M. Ocaña, and H. Míguez, “Experimental demonstration of the mechanism of light harvesting enhancement in photonic-crystal-based dye-sensitized solar cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 4, pp. 1150–1154, 2009. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp809789s> (Citado en páginas 2 y 7.)
- [1.22] G. Lozano, D. J. Louwers, S. R. Rodriguez, S. Murai, O. T. Jansen, M. A. Verschuuren, and J. Gomez Rivas, “Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources,” *Light: Science & Applications*, vol. 2, pp. e66–, May 2013. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/lssa.2013.22> (Citado en páginas 2, 107 y 142.)
- [1.23] E. Yablonovitch, “Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics,” *Physical Review Letters*, vol. 58, pp. 2059–2062, May 1987. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.2059> (Citado en páginas 2, 3, 81 y 82.)

- [1.24] P. Lodahl, S. Mahmoodian, and S. Stobbe, “Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 87, pp. 347–400, May 2015. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.87.347> (Citado en páginas 2 y 81.)
- [1.25] H. Shen, Z. Wang, Y. Wu, and B. Yang, “One-dimensional photonic crystals: fabrication, responsiveness and emerging applications in 3D construction,” *RSC Advances*, vol. 6, pp. 4505–4520, 2016. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA21373H> (Citado en página 2.)
- [1.26] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonics crystals: Molding the flow of light*. Pinceton University Press, 2008. (Citado en página 2.)
- [1.27] L. Rayleigh, “On the maintenance of vibrations by forces of double frequency, and on the propagation of waves through a medium endowed with a periodic structure,” *Philosophical Magazine Series 5*, vol. 24, no. 147, pp. 145–159, 1887. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1080/14786448708628074> (Citado en página 3.)
- [1.28] L. Rayleigh, “On the remarkable phenomenon of crystalline reflexion described by Prof. Stokes,” *Philosophical Magazine Series 5*, vol. 26, no. 160, pp. 256–265, 1888. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1080/14786448808628259> (Citado en página 3.)
- [1.29] K. Ohtaka, “Energy band of photons and low-energy photon diffraction,” *Physical Review B*, vol. 19, pp. 5057–5067, May 1979. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.19.5057> (Citado en página 3.)
- [1.30] A. Yariv and P. Yeh, *Optical waves in crystals: Propagation and control of laser radiation*. John Wiley & sons, Inc., 1984. (Citado en página 3.)
- [1.31] S. John, “Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices,” *Physical Review Letters*, vol. 58, pp. 2486–2489, Jun 1987. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.2486> (Citado en página 3.)
- [1.32] P. W. Anderson, “Absence of diffusion in certain random lattices,” *Physical Review*, vol. 109, pp. 1492–1505, Mar 1958. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.109.1492> (Citado en página 3.)



- 
- [1.33] S. A. Furman and A. V. Tikhonravov, *Basics of optics multilayer systems*. Editions Frontières, 1992. (Citado en página 3.)
- [1.34] H. A. Macleod, *Thin film optical filters*. Institute of Physics Publishing, 2001. (Citado en página 3.)
- [1.35] S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, and J. Dumas, “Sol-gel fabrication of thick multilayers applied to bragg reflectors and microcavities,” *Thin Solid Films*, vol. 416, no. 1-2, pp. 242 – 247, 2002. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609002007228> (Citado en página 3.)
- [1.36] M. E. Calvo, S. Colodrero, N. Hidalgo, G. Lozano, C. Lopez-Lopez, O. Sanchez-Sobrado, and H. Miguez, “Porous one dimensional photonic crystals: novel multifunctional materials for environmental and energy applications,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 4800–4812, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C1EE02081A> (Citado en páginas 3, 6 y 74.)
- [1.37] J. Ge and Y. Yin, “Responsive photonic crystals,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 7, pp. 1492–1522, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200907091> (Citado en página 4.)
- [1.38] J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, and C. López, “Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals,” *Physical Review B*, vol. 68, p. 115109, Sep 2003. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.115109> (Citado en página 6.)
- [1.39] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer, and J. D. Joannopoulos, “Donor and acceptor modes in photonic band structure,” *Physical Review Letters*, vol. 67, pp. 3380–3383, Dec 1991. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.3380> (Citado en página 6.)
- [1.40] P. Braun, S. Rinne, and F. García-Santamaría, “Introducing defects in 3D photonic crystals: State of the art,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 20, pp. 2665–2678, 2006. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600769> (Citado en página 6.)
- [1.41] O. Sánchez-Sobrado, G. Lozano, M. E. Calvo, A. Sánchez-Iglesias, L. M. Liz-Marzán, and H. Míguez, “Interplay of resonant

cavity modes with localized surface plasmons: Optical absorption properties of bragg stacks integrating gold nanoparticles,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 18, pp. 2108–2112, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201004401> (Citado en páginas 6, 8, 65, 67, 74, 84 y 114.)

- [1.42] S. Furumi, H. Fudouzi, and T. Sawada, “Self-organized colloidal crystals for photonics and laser applications,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 4, no. 2, pp. 205–220, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/lpor.200910005> (Citado en página 6.)
- [1.43] Y. nan Zhang, Y. Zhao, and R. qing Lv, “A review for optical sensors based on photonic crystal cavities,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 233, pp. 374 – 389, 2015. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424715300790> (Citado en página 6.)
- [1.44] A. Mihi, M. E. Calvo, J. A. Anta, and H. Míguez, “Spectral response of opal-based dye-sensitized solar cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 1, pp. 13–17, 2008. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp7105633> (Citado en página 7.)
- [1.45] M. Anaya, M. E. Calvo, J. M. Luque-Raigón, and H. Míguez, “Resonant photocurrent generation in dye-sensitized periodically nanostructured photoconductors by optical field confinement effects,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 21, pp. 7803–7806, 2013, pMID: 23651222. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/ja401096k> (Citado en página 7.)
- [1.46] W. Zhang, M. Anaya, G. Lozano, M. E. Calvo, M. B. Johnston, H. Míguez, and H. J. Snaith, “Highly efficient perovskite solar cells with tunable structural color,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 3, pp. 1698–1702, Mar. 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl504349z> (Citado en páginas 7 y 36.)
- [1.47] L. Gonzalez-Garcia, G. Lozano, A. Barranco, H. Miguez, and A. R. Gonzalez-Elipe, “TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> one-dimensional photonic crystals of controlled porosity by glancing angle physical vapour deposition,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 6408–6412, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM00680G> (Citado en página 7.)
- [1.48] J. J. Saarinen, S. M. Weiss, P. M. Fauchet, and J. E. Sipe, “Reflectance analysis of a multilayer one-dimensional porous silicon structure: Theory

- and experiment,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 1, p. 013103, 2008. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2949265> (Citado en página 7.)
- [1.49] B. V. Lotsch and G. A. Ozin, “Photonic clays: A new family of functional 1d photonic crystals,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 10, pp. 2065–2074, 2008. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl800375e> (Citado en página 7.)
- [1.50] M. E. Calvo, O. Sanchez Sobrado, G. Lozano, and H. Míguez, “Molding with nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals: a route to flexible and transferable bragg mirrors of high dielectric contrast,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 3144–3148, 2009. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B902090J> (Citado en páginas 7, 44 y 114.)
- [1.51] N. Hidalgo, M. E. Calvo, and H. Míguez, “Mesostuctured thin films as responsive optical coatings of photonic crystals,” *Small*, vol. 5, no. 20, pp. 2309–2315, 2009. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200900411> (Citado en página 7.)
- [1.52] L. D. Bonifacio, D. P. Puzzo, S. Breslav, B. M. Willey, A. McGeer, and G. A. Ozin, “Towards the photonic nose: A novel platform for molecule and bacteria identification,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 12, pp. 1351–1354, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200902763> (Citado en página 7.)
- [1.53] M. Oliva-Ramirez, A. Barranco, M. Löffler, F. Yubero, and A. R. González-Elipe, “Optofluidic modulation of self-associated nanostructural units forming planar bragg microcavities,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 1256–1264, 2016, pMID: 26653767. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b06625> (Citado en página 7.)
- [1.54] F. Scotognella, D. P. Puzzo, A. Monguzzi, D. S. Wiersma, D. Maschke, R. Tubino, and G. A. Ozin, “Nanoparticle one-dimensional photonic-crystal dye laser,” *Small*, vol. 5, no. 18, pp. 2048–2052, 2009. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200900331> (Citado en páginas 7, 8, 82 y 90.)
- [1.55] D. P. Puzzo, F. Scotognella, M. Zavelani-Rossi, M. Sebastian, A. J. Lough, I. Manners, G. Lanzani, R. Tubino, and G. A. Ozin, “Distributed feedback lasing from a composite poly(phenylene vinylene)-nanoparticle one-dimensional photonic crystal,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 12, pp. 4273–4278, 2009, pMID: 19842702. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl902516t> (Citado en página 7.)

- [1.56] M. E. Calvo and H. Míguez, “Flexible, adhesive, and biocompatible bragg mirrors based on polydimethylsiloxane infiltrated nanoparticle multilayers,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 13, pp. 3909–3915, Jul. 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/cm1001016> (Citado en páginas 7, 44 y 114.)
- [1.57] R. Núñez-Lozano, B. Pimentel, J. R. Castro-Smirnov, M. E. Calvo, H. Míguez, and G. de la Cueva-Méndez, “Biocompatible films with tailored spectral response for prevention of DNA damage in skin cells,” *Advanced Healthcare Materials*, vol. 4, no. 13, pp. 1944–1948, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adhm.201500223> (Citado en páginas 7 y 46.)
- [1.58] S. Colodrero, M. Ocaña, A. R. González-Elipe, and H. Míguez, “Response of nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals to ambient vapor pressure,” *Langmuir*, vol. 24, no. 16, pp. 9135–9139, 2008, pMID: 18630935. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la801210q> (Citado en páginas 7, 37 y 74.)
- [1.59] S. D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, and M. Grätzel, “Self-organization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in thin films,” *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 9, pp. 2419–2425, 1998. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/cm980702b> (Citado en páginas 7 y 37.)
- [1.60] C. Brinker and G-Scherer, *Sol-Gel Science*. Academic Press, 1990. (Citado en página 7.)
- [1.61] O. Sánchez-Sobrado, M. E. Calvo, N. Nuñez, M. Ocaña, G. Lozano, and H. Míguez, “Environmentally responsive nanoparticle-based luminescent optical resonators,” *Nanoscale*, vol. 2, pp. 936–941, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B9NR00338J> (Citado en páginas 8, 67, 84 y 114.)
- [1.62] M. E. Calvo, N. Hidalgo, R. Schierholz, A. Kovacs, A. Fernández, M. G. Bellino, G. J. A. A. Soler-Illia, and H. Míguez, “Full solution processed mesostructured optical resonators integrating colloidal semiconductor quantum dots,” *Nanoscale*, vol. 7, pp. 16 583–16 589, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C5NR03977K> (Citado en página 8.)
- [1.63] D. P. Puzzo, F. Scotognella, M. Zavelani-Rossi, M. Sebastian, A. J. Lough, I. Manners, G. Lanzani, R. Tubino, and G. A. Ozin,

“Distributed feedback lasing from a composite poly(phenylene vinylene)-nanoparticle one-dimensional photonic crystal,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 12, pp. 4273–4278, 2009, pMID: 19842702. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl902516t> (Citado en páginas 8, 82 y 90.)



# 2

## Materiales y métodos

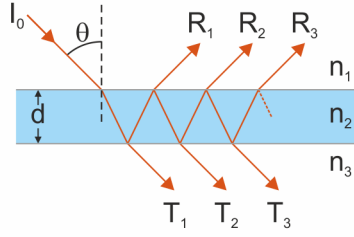
---

El propósito de este capítulo es describir en detalle cada una de las herramientas utilizadas en la realización de esta tesis. Desde la simulación hasta la caracterización de los distintos materiales estudiados. En primer lugar se describen los métodos teóricos más relevantes, el método de la matriz de transferencia y el método de las diferencias finitas en el dominio del tiempo. En segundo lugar se hace una descripción completa de los métodos experimentales, desde la fabricación (síntesis de nanopartículas dieléctricas y metálicas y arreglos periódicos de capas de estas nanopartículas tanto rígidos como flexibles) hasta la caracterización óptica de las distintas estructuras fabricadas durante el desarrollo de esta tesis.

### 2.1. Métodos de diseño

#### 2.1.1. Método de la matriz de transferencia

Una parte esencial de esta tesis es el diseño de estructuras fotónicas que modifiquen las propiedades ópticas de nanomateriales integrados en ellas. Las estructuras tipo multicapa, periódicas o aperiódicas, son las que principalmente se emplean durante esta tesis. Conocer con precisión la distribución espacial y espectral del campo electromagnético (EM) en su interior es central para así poder determinar la fracción de luz incidente que es reflejada, transmitida o absorbida por el sistema. El método de la matriz de transferencia (TMM) es comúnmente utilizado para analizar la propagación de las ondas electromagnéticas a través de un medio estratificado.<sup>2,1</sup> El éxito de este método radica en que permite obtener expresiones analíticas que describen de forma exacta la propagación de la radiación EM a través de un medio estratificado en una de las direcciones del espacio. La utilidad de este método es relevante por ejemplo, para el diseño de recubrimientos antirreflectantes y espejos dieléctricos.



**Figura 2.1:** Esquema general de propagación de la luz en un medio estratificado.

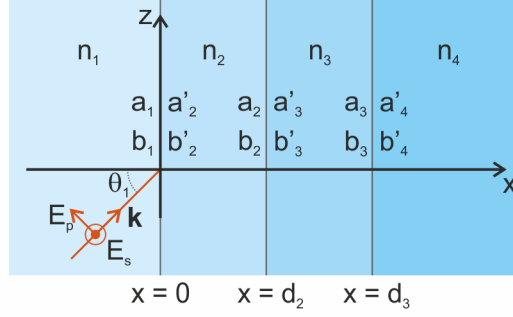
La reflexión y transmisión de la luz entre dos medios se describe mediante las ecuaciones de Fresnel.<sup>2,2</sup> Sin embargo, cuando el sistema en estudio está compuesto por varias capas, en cada una de la interfases se producen reflexiones y transmisiones parciales que, dependiendo del espesor e índice de refracción de la capa, pueden interferir constructiva o destructivamente. Así, la reflexión (transmisión) total de una estructura multicapa es la suma de un número infinito de reflexiones (transmisiones). La Fig. 2.1 muestra el esquema general de propagación de la luz en un medio estratificado simple. El TMM se basa en el hecho de que, de acuerdo con las ecuaciones de Maxwell, hay condiciones de continuidad para el campo eléctrico a través de la interfase entre dos medios. Además, si el campo eléctrico es conocido en el comienzo de una capa se puede obtener el campo eléctrico en el extremo opuesto de la capa con una simple operación matricial. De esta forma, un sistema multicapa se puede describir como el producto de las matrices que definen cada una de las capas del sistema y cada una de las interfases del mismo. El paso final del método consiste en la conversión de la matriz resultante a coeficientes de reflexión y transmisión. Considerando un sistema estratificado en la dirección  $x$  y homogéneo en la dirección  $z$  formado, por ejemplo, por cuatro capas (Fig. 2.2), el campo eléctrico de una onda EM plana de frecuencia angular  $\omega$  que se propaga por el plano  $xz$  viene dado por

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(x) e^{i(\omega t - \beta z)}, \quad (2.1)$$

donde  $\beta$  es la componente  $z$  del vector de onda. Asumiendo luz con polarización lineal, ya sea con polarización  $s$ ,  $E_x = E_z = 0$ , o con polarización  $p$ ,  $E_y = 0$ . Si asumimos que la luz incide al sistema desde el medio 1 con un ángulo  $\theta$  respecto del eje  $x$ , el campo eléctrico en las capas 1, 2 y 3 puede expresarse como una onda que se propaga en el sentido positivo del eje  $x$  y otra en el sentido negativo del mismo eje de la forma

$$\mathbf{E}(x) = a e^{-ik_x x} + b e^{ik_x x} = a(x) + b(x), \quad (2.2)$$





**Figura 2.2:** Esquema de un sistema multicapa formado por cuatro capas de índices de refracción  $n_1, n_2, n_3$  y  $n_4$ . Las amplitudes de los campos en las interfases vienen dadas por  $a_1, a'_2, a_2, a'_3, a_3, a'_4$  para las ondas que se propagan hacia la derecha y por  $b_1, b'_2, b_2, b'_3, b_3, b'_4$  para las que se propagan hacia la izquierda. La radiación incidente con vector de onda  $\mathbf{k}$  y ángulo de incidencia  $\theta_1$  está definida en el medio 1 (medio de entrada).

donde  $\pm k_x$  son las componentes  $x$  del vector de onda dado por

$$k_x = \tilde{n}_\alpha \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta_\alpha, \quad (2.3)$$

en un medio  $\alpha$  con un índice de refracción  $\tilde{n}_\alpha = \text{Re}(\tilde{n}_\alpha) + i \cdot \text{Im}(\tilde{n}_\alpha)$  y un ángulo de incidencia  $\theta_\alpha$ . Las amplitudes  $a$  y  $b$  son constantes en cada una de las capas homogéneas. Así,  $a(x)$  y  $b(x)$  representan la amplitud de la onda que viaja hacia la derecha e izquierda, respectivamente. Se definen estas amplitudes en las interfases entre los distintos medios como:

$$\begin{aligned} a_1 &= a(0^-) & a'_3 &= a(d_2^+) \\ b_1 &= b(0^-) & b'_3 &= b(d_2^+) \\ a'_2 &= a(0^+) & a_3 &= a(d_3^-) \\ b'_2 &= b(0^+) & b_3 &= b(d_3^-) \\ a_2 &= a(d_2^-) & a'_4 &= a(d_3^+) \\ b_2 &= b(d_2^-) & b'_4 &= b(d_3^+) = 0, \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde  $0^-$  representa el lado izquierdo y  $0^+$  el lado derecho de la interfase en  $x = 0$ . De igual forma,  $d^-$  y  $d^+$  representan el lado izquierdo y derecho de la interfase en  $x = d$ , respectivamente. Representando estas amplitudes como vectores columna, los vectores a cada lado de la interfase se relacionan de la forma

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} = \mathbf{D}_{1,2} \begin{pmatrix} a'_2 \\ b'_2 \end{pmatrix} \quad (2.5a)$$

$$\begin{pmatrix} a'_2 \\ b'_2 \end{pmatrix} = \mathbf{P}_2 \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix}, \quad (2.5b)$$

$$\begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix} = \mathbf{D}_{2,3} \begin{pmatrix} a'_3 \\ b'_3 \end{pmatrix}, \quad (2.5c)$$

$$\begin{pmatrix} a'_3 \\ b'_3 \end{pmatrix} = \mathbf{P}_3 \begin{pmatrix} a_3 \\ b_3 \end{pmatrix}, \quad (2.5c)$$

$$\begin{pmatrix} a_3 \\ b_3 \end{pmatrix} = \mathbf{D}_{3,4} \begin{pmatrix} a'_4 \\ b'_4 \end{pmatrix}, \quad (2.5d)$$

donde  $\mathbf{D}_{1,2}$ ,  $\mathbf{D}_{2,3}$  y  $\mathbf{D}_{3,4}$  son las llamadas matrices de transmisión y  $\mathbf{P}_2$  y  $\mathbf{P}_3$  son las llamadas matrices de propagación en las capas. Estas matrices se definen, para la capa  $\alpha$ , de la forma

$$\mathbf{D}_{\alpha,\alpha+1} = \frac{1}{t_{\alpha,\alpha+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{\alpha,\alpha+1} \\ r_{\alpha,\alpha+1} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

y

$$\mathbf{P}_\alpha = \begin{pmatrix} e^{i\phi_\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi_\alpha} \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

donde  $t_{\alpha,\alpha+1}$  y  $r_{\alpha,\alpha+1}$  son los coeficientes de Fresnel para la interfase entre las capas  $\alpha$  y  $\alpha + 1$ . Por otro lado,  $\phi_\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_\alpha \cos \theta_\alpha L_\alpha$  incluye el cambio de fase que experimenta la luz al propagarse por la capa  $\alpha$ , de espesor  $L_\alpha$  e índice de refracción  $n_\alpha$  con un ángulo  $\theta_\alpha$ .  $\lambda$  representa la longitud de onda en el vacío. De las Ec. (2.5) se puede obtener la relación entre las amplitudes  $a_1$ ,  $b_1$  y  $a'_4$ ,  $b'_4$  mediante la multiplicación de las matrices de transmisión y propagación de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} &= \mathbf{D}_{1,2} \mathbf{P}_2 \mathbf{D}_{2,3} \mathbf{P}_3 \mathbf{D}_{3,4} \begin{pmatrix} a'_4 \\ b'_4 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a'_4 \\ b'_4 \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{M} \begin{pmatrix} a'_4 \\ b'_4 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

La reflexión y transmisión de una onda plana que se propaga desde la capa 1, a través de la estructura formada por las cuatro capas, vienen dadas por

$$r = \left( \frac{b_1}{a_1} \right)_{b'_4=0} \quad (2.9)$$

y

$$t = \left( \frac{a'_4}{a_1} \right)_{b'_4=0}, \quad (2.10)$$

respectivamente. Así, partiendo de la Ec. (2.8) y de las definiciones (2.9) y (2.10), los coeficientes de reflexión y transmisión del sistema estratificado son,

$$r = \frac{M_{21}}{M_{11}} \quad (2.11)$$

y

$$t = \frac{1}{M_{11}}. \quad (2.12)$$

Por último, si los medios de entrada y salida son ambos puramente dieléctricos ( $\text{Im}(\tilde{n}_1) = \text{Im}(\tilde{n}_4) = 0$ ) la reflectancia ( $R$ ) y transmitancia ( $T$ ) de una onda plana que se propaga a través de la estructura estratificada se calcula como

$$R = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (2.13)$$

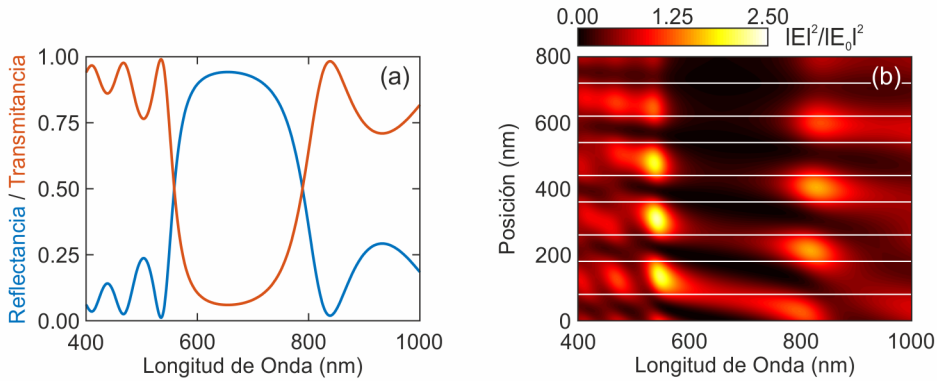
y

$$T = \frac{n_4 \cos \theta_4}{n_1 \cos \theta_1} |t|^2 = \frac{n_4 \cos \theta_4}{n_1 \cos \theta_1} \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2, \quad (2.14)$$

donde  $\theta_4$  es el ángulo que forma el vector de onda y el eje  $x$  en la capa 4 y que se relaciona con  $\theta_1$  mediante la ley de Snell.

El formalismo aquí descrito puede ser fácilmente generalizado para sistemas de  $m$  capas multiplicando las matrices de propagación y transmisión correspondientes a cada capa y cada interfase. Además el formalismo permite imponer un índice de refracción en función de la longitud de onda así como un ángulo de incidencia y una polarización.

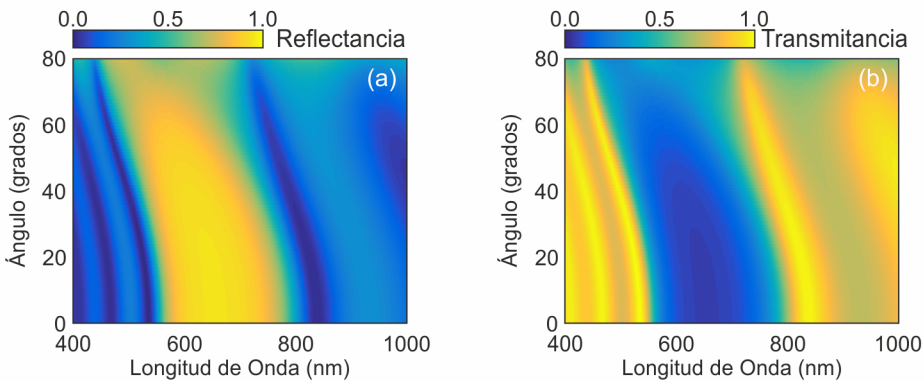
Un ejemplo que ilustra la potencialidad de este método se recoge en la Fig. 2.3, donde se muestran los espectros de reflectancia y transmitancia (Fig. 2.3a) de la estructura definida por los valores de la Tabla 2.1 y la distribución de la intensidad del campo eléctrico (Fig. 2.3b) en el interior de la misma. Este cálculo considera una onda plana que incide en la dirección normal a la superficie de la estructura. La escala de color muestra la intensidad de campo espectral (eje  $x$ ) y espacial (eje  $y$ ) a lo largo de la estructura. Las líneas horizontales muestran las interfaces entre los distintos tipos de capas que forman la estructura ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ) estando la interfase de entrada (aire-multicapa) situada en  $y = 0$ . En ella se observa la concentración de la intensidad de campo eléctrico en los bordes del intervalo espectral prohibido característica de este tipo de estructuras (ver Sec. 1.2.1). Además, como se ha comentado previamente, el TMM permite calcular la respuesta óptica de un sistema multicapa para cualquier ángulo



**Figura 2.3:** (a) Espectros de reflectancia (azul) y transmancia (rojo) de la estructura definida por los valores de la Tabla 2.1. (b) Distribución espectral y espacial de la intensidad del campo eléctrico en el interior de la estructura definida en (a). Las líneas horizontales muestran la interfase entre las distintas capas que forman la estructura.

# Capa	Ent.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Sal.
Espeor	$\infty$	80	100	80	100	80	100	80	100	80	$\infty$
n	1.0	2.2	1.5	2.2	1.5	2.2	1.5	2.2	1.5	2.2	1.51

**Tabla 2.1:** Espesores (en nanómetros) e índice de refracción de cada una de las capas que forman la estructura simulada.



**Figura 2.4:** Espectros de reflectancia (a) y transmancia (b) de la estructura definida por los valores de la Tabla 2.1 bajo diferentes ángulos de incidencia.

de incidencia (ángulo que forma el vector de onda  $\mathbf{k}$  y el eje  $x$ ). La Fig. 2.4 muestra tanto el espectro de reflectancia (Fig. 2.4a) como el de transmancia (Fig. 2.4b) del sistema definido por los valores de la Tabla 2.1 bajo diferentes

ángulos de incidencia. Todos estos cálculos (Fig. 2.3 y 2.4) consideran que la onda incidente está despolarizada.

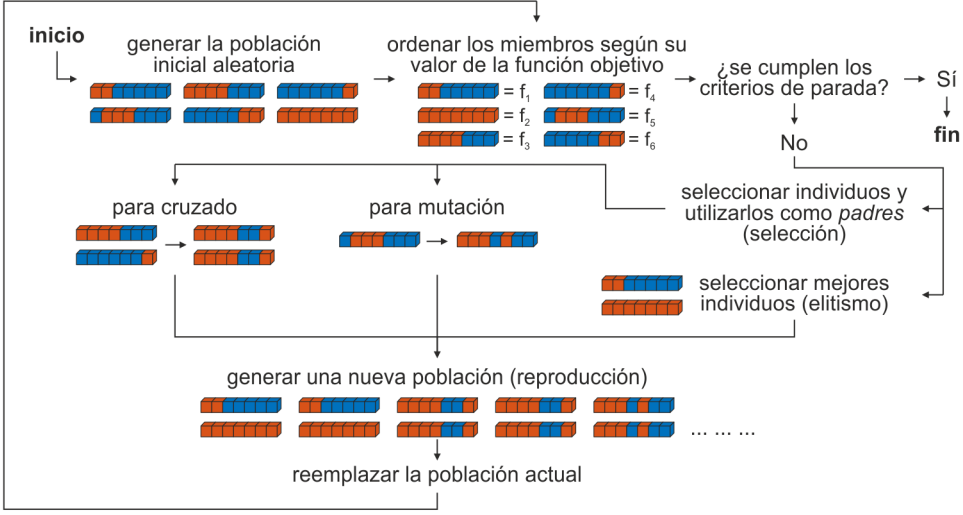
### 2.1.2. Algoritmos genéticos

Los algoritmos genéticos (GAs) son uno de los métodos numéricos más versátiles para solucionar problemas de optimización. Inspirados en la evolución biológica,<sup>2,3,2.4</sup> este tipo de algoritmos hace progresar una población de individuos sometiéndola a acciones semejantes a las que actúan en la evolución biológica como son la selección, la recombinación y la mutación. Así, en cada paso del proceso, el algoritmo conforma la siguiente generación seleccionando directamente los mejores individuos de la población actual (elitismo), seleccionando ciertos individuos (selección), utilizándolos como *padres* para generar *hijos* que formarán parte de la siguiente generación (cruzamiento) y mutando ciertos individuos (mutación). Tras varias generaciones, la población evoluciona hacia una solución óptima, minimizando el valor de la función objetivo. Los criterios de parada del algoritmo son diversos y se modifican en función del tipo de optimización. Estos incluyen el máximo número de generaciones, la precisión de la función objetivo alcanzada o el número de generaciones en las que el valor de la función objetivo permanece constante. La Fig. 2.5 muestra el diagrama de flujo típico de este tipo de algoritmos.

El trabajo de investigación propuesto en esta tesis requiere un meticuloso diseño de las estructuras fotónicas que integrarán diferentes nanomateriales para poder controlar así sus propiedades ópticas, tales como la absorción o la emisión. Con estos algoritmos, junto al TMM, se puede obtener un diseño de la estructura tal que presente una respuesta óptica deseada según su aplicación final. Por ejemplo, una de las aplicaciones directas de estos algoritmos es la reproducción teórica de la respuesta óptica de los sistemas multicapa objeto de estudio en esta investigación. Para ello se desarrolló un código computacional que combina la optimización basada en GAs y la respuesta óptica obtenida mediante el TMM (ver Sec. 2.1.1). Para esta aplicación concreta la función objetivo ( $f$ ) toma la forma

$$f = \sum_{i=\lambda} (R_i^{\text{exp}} - R_i^{\text{teo}})^2,$$

donde  $R_i^{\text{exp}}$  y  $R_i^{\text{teo}}$  son la reflectancia experimental y teórica, respectivamente, a cada longitud de onda del ajuste. En el ejemplo concreto de la Fig. 2.6, se fabricó y caracterizó una multicapa periódica alternando 11 capas de nanopartículas (NPs) de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{SiO}_2$ . La población está formada por un conjunto de vectores donde sus elementos representan el espesor base de cada tipo de capa y la desviación de espesor de cada una de las capas respecto al mismo.



**Figura 2.5:** Diagrama de flujo típico de un GA.

Así, cada miembro de la población inicial viene dado por

$$x_i = (d_{\text{TiO}_2}^i, d_{\text{SiO}_2}^i, \Delta d_1^i, \Delta d_2^i, \dots, \Delta d_{11}^i).$$

De esta forma, el vector de espesores de las capas que forman la estructura para cada miembro de la población viene descrito por

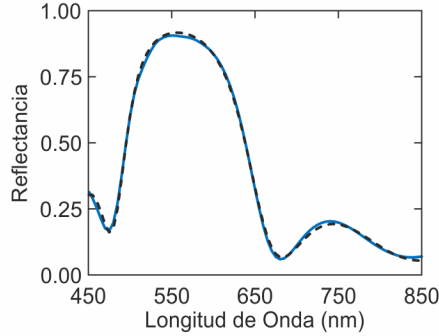
$$d_i = (d_{\text{TiO}_2}^i + \Delta d_1^i, d_{\text{SiO}_2}^i + \Delta d_2^i, d_{\text{TiO}_2}^i + \Delta d_3^i, \dots, d_{\text{TiO}_2}^i + \Delta d_{11}^i).$$

Los parámetros de deposición usados durante la fabricación dan lugar a capas de  $d_{\text{TiO}_2} \approx 50$  nm y  $d_{\text{SiO}_2} \approx 150$  nm,<sup>2,5</sup> considerando además que las capas pueden presentar una variación de espesor de  $\Delta d = \pm 5$  nm, se fijan los extremos para los valores que pueden tomar los individuos de la forma

$$x_{\min} = (20, 120, -5, -5, \dots, -5) \text{ y } x_{\max} = (80, 180, +5, +5, \dots, +5).$$

Esta desviación de espesor viene dada por la desviación experimental obtenida bajo idénticas condiciones de deposición del mismo tipo de NPs. Con estos parámetros de entrada y una población de 128 individuos se alcanza el criterio de parada deseado tras 183 generaciones: el valor de la función objetivo para el mejor individuo de la población permanece constante durante las últimas 50 generaciones. El valor del mejor individuo es

$$x_{\text{best}} = (58, 147, 2, -2, -1, 5, 5, 1, -4, -3, 3, 0, 4),$$



**Figura 2.6:** Espectro de reflectancia experimental (azul) y teórico (negro) obtenido mediante el método combinado GAs-TMM.

lo que resulta en una estructura de capas

$$d_{\text{best}} = (60, 143, 56, 144, 57, 150, 63, 147, 63, 151, 59) \text{ nm.}$$

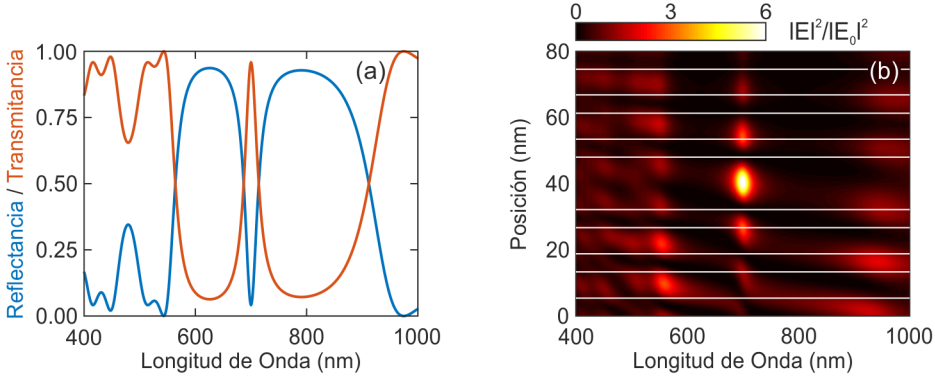
La Fig. 2.6 muestra el espectro de reflectancia de la estructura fabricada, obtenida usando un espectrofotómetro de transformada de Fourier acoplado a un microscopio (Bruker. IFS-66 FTIR, ver Sec. 2.3.2), junto al ajuste teórico obtenido con este método combinado GAs-TMM. En ella se observa la notable calidad del ajuste teórico.

Es importante señalar que los GAs son procesos estocásticos. Esto, junto a la no unicidad de la solución de este tipo de problemas puede dar lugar a que diferentes individuos presenten el mismo valor de la función objetivo. Esto se minimiza acotando los valores que pueden tomar los individuos durante el proceso,  $x_{\min}$  y  $x_{\max}$ , extraídos de una caracterización estructural del sistema en estudio.

Otro ejemplo de aplicación de estos algoritmos consiste en obtener la estructura de capas tal que maximice la intensidad del campo EM en una región espectral y espacial concreta. En este caso se quiso diseñar un resonador óptico (ver Sec. 1.2.1.1) de 11 capas, apilando NPs de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , cuya estructura maximice la intensidad del campo EM en el centro de la capa de defecto a una longitud de onda concreta,  $\lambda = 700$  nm. En este ejemplo la función objetivo ( $f$ ) toma la forma

$$f = \frac{1}{|E(x, \lambda)|^2 / |E_0(\lambda)|^2},$$

donde  $x$  es la distancia con respecto a la superficie de la estructura a la que se quiere maximizar la intensidad de campo,  $\lambda$  la longitud de onda y  $|E(x, \lambda)|^2 / |E_0(\lambda)|^2$  la intensidad de campo normalizada a la incidente. Cada miembro



**Figura 2.7:** (a) Espectros de reflectancia (azul) y transmitancia (rojo) de la estructura obtenida mediante el método combinado GAs-TMM siguiendo el criterio descrito en el texto. (b) Distribución espectral y espacial de la intensidad del campo eléctrico en el interior de la estructura definida en (a). Las líneas horizontales muestran la interfase entre las distintas capas que forman la estructura.

de la población toma la forma

$$x_i = (d_{\text{TiO}_2}^i, d_{\text{SiO}_2}^i, d_{\text{def}}^i),$$

así, el vector de espesores de capa que forma la estructura para cada individuo de la población viene descrito por

$$d^i = (d_{\text{TiO}_2}^i, d_{\text{SiO}_2}^i, d_{\text{TiO}_2}^i, d_{\text{SiO}_2}^i, d_{\text{TiO}_2}^i, d_{\text{def}}^i, d_{\text{TiO}_2}^i, d_{\text{SiO}_2}^i, d_{\text{TiO}_2}^i, d_{\text{SiO}_2}^i, d_{\text{TiO}_2}^i).$$

Los extremos para los valores que pueden tomar los individuos se fijan de la forma

$$x_{\min} = (50, 50, 50) \text{ y } x_{\max} = (150, 150, 300).$$

Con estos parámetros de entrada y una población de 128 individuos se alcanza el criterio de parada deseado tras 126 generaciones: el valor de la función objetivo para el mejor individuo de la población permanece constante durante las últimas 50 generaciones. El valor del mejor individuo es

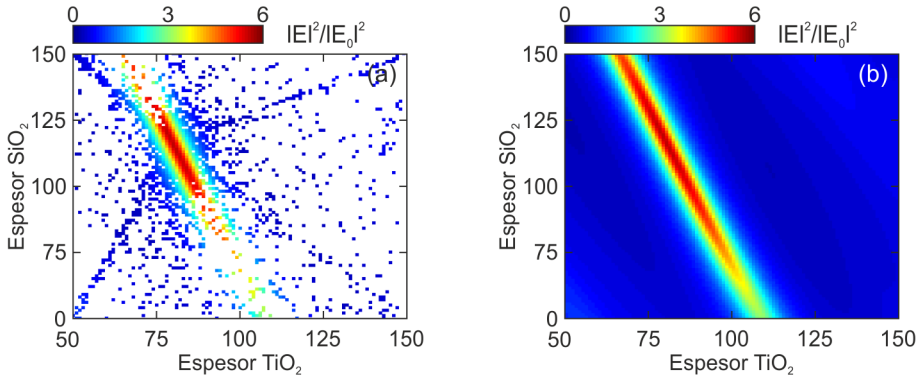
$$x_{\text{best}} = (80, 116, 233),$$

lo que resulta en una estructura de capas,

$$d_{\text{best}} = (80, 116, 80, 116, 80, 233, 80, 116, 80, 116, 80) \text{ nm}.$$

Un vez obtenido este resultado se calcula, mediante el TMM, el espectro de reflectancia (Fig. 2.7a) de la estructura junto a la distribución espectral y espacial de la intensidad del campo eléctrico en el interior de la misma (Fig. 2.7b).





**Figura 2.8:** Mapas de intensidad de campo eléctrico en función de los espesores de las capas que forman la estructura descrita en el texto para los sistemas evaluados mediante el método combinado GAS-TMM (a) y todos los posibles sistemas considerados (b).

En ella se observa cómo la estructura encontrada por el GAS-TMM describe un máximo de la intensidad del campo eléctrico en el centro del defecto a la longitud de onda de  $\lambda = 700$  nm. Para evaluar si esta estructura define el máximo valor de intensidad de campo eléctrico posible en la Fig. 2.8 se muestra el esta magnitud para todas las estructuras evaluadas por el método combinado GAS-TMM (Fig. 2.8a) y todas las estructuras posibles (Fig. 2.8b). En ella se observa como el par de espesores obtenidos hacen máxima la intensidad de campo. En este caso se fijó el valor del espesor de la cavidad óptica en  $d_{\text{def}} = 233$  nm para poder representar el valor de la magnitud a maximizar en función de dos variables. Además se observa cómo el número de sistemas evaluados por el método combinado GAS-TMM es mucho menor al número total de casos posibles, 1543 frente a 10201, lo que supone un ahorro en tiempo de cálculo de  $\sim 83$  %.

Estos dos ejemplos muestran la potencialidad de este método combinado, GAS-TMM, para el ajuste y el diseño de estructuras fotónicas unidimensionales, respectivamente. La posibilidad de selección de la función objetivo para cada aplicación concreta otorga al método una versatilidad que resultó fundamental para lograr los objetivos de esta tesis. Además, a raíz del desarrollo de este método combinado de optimización de estructuras fotónicas surgió una colaboración en el marco de la empresa privada para el diseño de multicapas aperiódicas como reflectores solares de alta eficiencia.<sup>2,6</sup> El diseño, fabricación y caracterización de estas estructuras aperiódicas se describe en detalle en el Apen. A.

### 2.1.3. Método de las diferencias finitas en el dominio del tiempo

Desarrollado por Kane S. Yee en 1966,<sup>2,7</sup> el método consiste en el modelado de las ecuaciones de Maxwell de forma computacional. Estas ecuaciones en derivadas parciales se reemplazan por un sistema de ecuaciones en diferencias finitas que posteriormente se resuelve usando el método *leap frog*. El punto de partida son las ecuaciones de Maxwell, que rigen los fenómenos EM, en su forma diferencial;

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.15a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.15b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.15c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.15d)$$

donde  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico,  $\mathbf{B}$  la inducción magnética,  $\mathbf{D}$  el desplazamiento eléctrico,  $\mathbf{H}$  la intensidad de campo magnético,  $\rho$  la densidad volumétrica de carga y  $\mathbf{J}$  la densidad de corriente equivalente. Todas estas magnitudes son dependientes de las tres coordenadas espaciales  $(x, y, z)$  y del tiempo  $(t)$ . Concretamente,  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  son consideradas magnitudes fundamentales mientras que  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{J}$  son magnitudes que dan cuenta de la respuesta del medio a la presencia del campo EM. Estos dos grupos de magnitudes están relacionados mediante las relaciones de constitución que, para medios homogéneos, lineales, isótropos y no dispersivos toman la forma:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (2.16a)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2.16a)$$

y

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (2.16a)$$

donde  $\epsilon$ ,  $\mu$  y  $\sigma$  son la permitividad eléctrica, la permeabilidad magnética y la conductividad eléctrica del medio respectivamente. Así, combinando las Ec. (2.15) y (2.16) las ecuaciones de Maxwell quedan expresadas solamente en función de  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$ ,

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (2.17a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (2.17b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (2.17c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (2.17d)$$

Finalmente las condiciones de contorno, extraídas de la forma integral de las Ec. (2.17), toman la forma

$$\mathbf{n} \cdot (\epsilon_2 \mathbf{E}_2 - \epsilon_1 \mathbf{E}_1) = \rho_s \quad (2.18a)$$

$$\mathbf{n} \cdot (\mu_2 \mathbf{H}_2 - \mu_1 \mathbf{H}_1) = 0 \quad (2.18b)$$

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = 0 \quad (2.19c)$$

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = \mathbf{K}_s, \quad (2.19d)$$

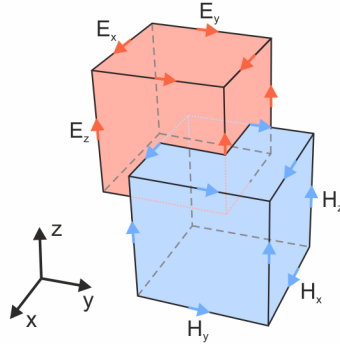
donde  $\epsilon_1$ ,  $\mu_1$  y  $\epsilon_2$ ,  $\mu_2$  representan las permitividades y permeabilidades de los medios 1 y 2 respectivamente,  $\mathbf{K}_s$  es la densidad superficial de corriente libre y  $\rho_s$  es la densidad superficial de carga libre en la superficie de separación entre los medios 1 y 2. Las Ec. (2.17) son lineales pero no independientes entre sí; se observa cómo el cambio en el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  en el tiempo depende del cambio en el campo magnético  $\mathbf{H}$  en el espacio. El método diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD) se basa en una discretización espacial y temporal que permite ir calculando, en pasos sucesivos, el valor del campo eléctrico en cada punto del espacio a partir del valor del campo eléctrico en el mismo punto del espacio en el paso temporal anterior y de los valores del campo magnético en sus nudos adyacentes en el paso temporal anterior. De la misma forma permite ir calculando el campo magnético, partiendo de su valor en el paso anterior y del campo eléctrico en sus nudos adyacentes. Concretamente, en este método la región tridimensional en estudio se divide en una grilla de celdas cubicas de forma que

$$(i, j, k) = (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z), \quad (2.20)$$

siendo  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  y  $\Delta z$  los incrementos espaciales. El papel de estos incrementos espaciales es notable, ya que a medida que estos parámetros disminuyen, el dominio de la solución discreto tiende al dominio de la solución continuo, es decir, la solución del problema en diferencias finitas tiende a la solución del problema diferencial. Así, cada función de espacio y tiempo se escribe como

$$F(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) = F^n(i, j, k), \quad (2.21)$$

siendo  $\Delta t$  el intervalo de tiempo. Las derivadas espaciales y temporales de una función se implementan utilizando una aproximación en diferencias finitas



**Figura 2.9:** Esquema de la celda de Yee usada comúnmente en los métodos FDTD. En ella se aprecia la distribución de las componentes de los vectores eléctrico y magnético.

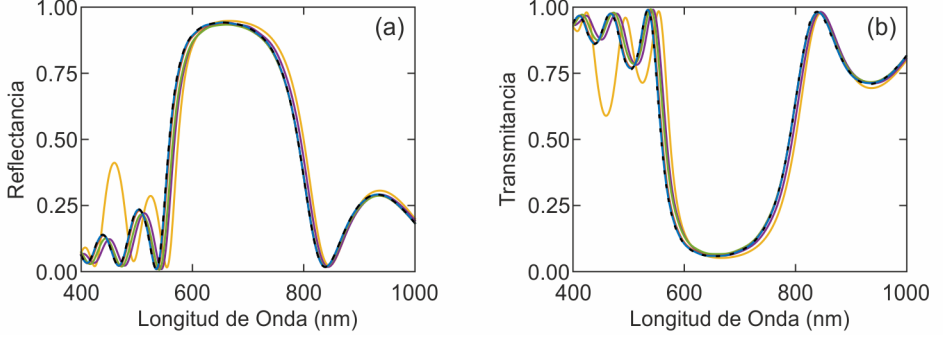
centradas evaluadas en celdas solapadas de la forma

$$\frac{\partial F^n(i, j, k)}{\partial x} = \frac{F^n(i + \frac{1}{2}, j, k) - F^n(i - \frac{1}{2}, j, k)}{\Delta x} \quad (2.21a)$$

$$\frac{\partial F^n(i, j, k)}{\partial t} = \frac{F^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k) - F^{n-\frac{1}{2}}(i, j, k)}{\Delta t}. \quad (2.21b)$$

Así, las celdas utilizadas para evaluar  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  en el espacio están solapadas, el vértice de una celda es el centro de otra (Fig. 2.9). Partiendo de las Ec. (2.17), (2.18) y la discretización mostrada en la Fig. 2.9 el método FDTD permite introducir una excitación EM en el sistema y simular su evolución temporal en la región de interés.

En esta tesis se ha usado un software comercial basado en este formalismo,<sup>2,8-2.10</sup> *Lumerical*.<sup>2.11</sup> Este software permite incorporar materiales dispersivos con un índice de refracción complejo ( $\tilde{n} = n + ik$ ) tabulado en función de la longitud de onda utilizando modelos de materiales multi-coeficiente que generan automáticamente un modelo de material basado en los datos tabulados. También permite el uso de modelos específicos como Drude, Debye, Lorentz o Sellmeier. Además *Lumerical* soporta una gama de condiciones de contorno y una serie de fuentes de luz diferentes tales como dipolos puntuales, ondas planas o pulsos gaussianos. En todos los cálculos aquí presentados se optimizaron los diferentes parámetros de cálculo que ofrece *Lumerical* con la idea de obtener la solución posible más próxima a la exacta. En los casos en los que fue posible se realizó una comprobación con la descripción del mismo sistema mediante expresiones analíticas. Así se comprueba el nivel de exactitud de los resultados obtenidos por FDTD. Por ejemplo, la Fig. 2.10 muestra el resultado obtenido para el sistema definido por la Tabla 2.1, multicapa dieléctrica



**Figura 2.10:** Espectros de reflectancia (a) y transmitancia (b) para diferentes mallas de cálculo  $dx = dy = 5$  nm (azul),  $dx = dy = 10$  nm (rojo),  $dx = dy = 20$  nm (verde),  $dx = dy = 30$  nm (morado),  $dx = dy = 40$  nm (amarillo). La línea discontinua corresponde a la respuesta óptica calculada mediante el TMM.

periódica, para diferentes condiciones de mallado del cálculo. En este estudio se observa cómo a medida que aumenta la densidad de la malla los valores obtenidos varían menos y se obtienen resultados muy similares a los analíticos obtenidos en la Sec. 2.1.1 mediante el TMM.

### 2.1.3.1. Tasa de decaimiento. Cálculo numérico

Mediante el método FDTD es inmediato obtener la función de Green la cual nos permite obtener información sobre la densidad local de estados (LDOS).<sup>2,12</sup> A partir de esta se puede obtener la tasa de decaimiento radiativa,  $\Gamma_{\text{rad}}$ , que es una parte fundamental de la caracterización que hemos llevado a cabo en esta tesis. Partiendo de la función de Green

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \frac{\mathbf{E}(\vec{r})c^2\epsilon_0\epsilon_r}{\omega^2\mu}, \quad (2.22)$$

para cada orientación de un dipolo  $(x, y, z)$  podemos obtener una componente de la LDOS (conocida como LDOS proyectada), por ejemplo para un dipolo orientado a lo largo de la dirección  $z$ :

$$\rho_z(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{6\omega}{\pi^2}(\text{Im}(G_{zz}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0; \omega))), \quad (2.23)$$

donde  $G_{zz}$  es la componente de la función de Green en la dirección  $z$  para un dipolo orientado a lo largo de la misma, de aquí se obtiene la tasa de decaimiento del dipolo con esta orientación

$$\Gamma = \frac{2\omega 2\pi}{3h\epsilon_0} = |\mu|^2 \rho_z(\mathbf{r}_0, \omega). \quad (2.24)$$

Para poder simular radiación isotrópica, puesto que experimentalmente las moléculas de colorante empleadas están orientadas de manera aleatoria, tomamos el promedio de tres orientaciones perpendiculares entre sí del propio dipolo. Además, como *Lumerical* simula un dipolo artificial con una tasa de decaimiento fija y extremadamente rápida ( $10^{-26}$  s frente a los  $10^{-9}$  s de nuestros experimentos), para poder comparar los resultados numéricos con los experimentales es necesario normalizar la tasa de decaimiento teórica a la de un dipolo en un medio homogéneo y obtener así una tasa relativa. Esto se comenta en detalle en el Cap. 4 donde se discuten cambios relativos de la tasa de decaimiento de la misma capa de nanoemisores en distinta posición de la cavidad de un resonador óptico.

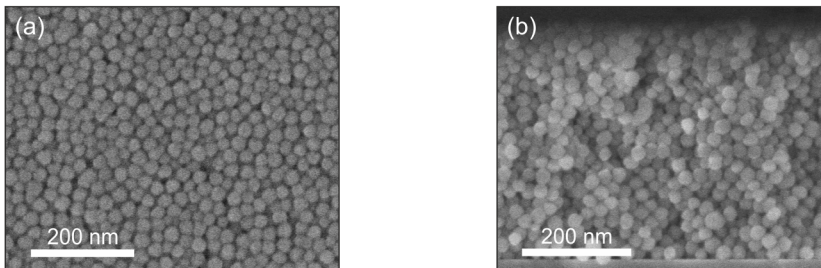
## 2.2. Métodos de preparación

### 2.2.1. Suspensiones de nanopartículas

En este apartado se describen las NPs ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ) empleadas para fabricar los sistemas fotónicos diseñados previamente. También se describen aquellas nanoestructuras (NPs metálicas y nanoesferas de poliestireno dopadas con colorante orgánico) que se integran en su interior con el fin de modificar sus propiedades ópticas.

#### 2.2.1.1. Nanopartículas de dióxido de silicio

Las suspensiones de NPs de  $\text{SiO}_2$  se obtienen diluyendo en metanol la suspensión comercial (LUDOX<sup>®</sup> TMA, Sigma-Aldrich) hasta una concentración entre el 1 y el 4 %peso. Estas NPs tienen un diámetro de  $d \approx 30$  nm y han demostrado una gran capacidad para apilarse en forma de lámina delgada.<sup>2.13-2.16</sup> La Fig. 2.11 muestra una micrografía obtenida mediante SEM de una lámina formada por estas NPs en vista superior (Fig. 2.11a) y transversal (Fig. 2.11b).

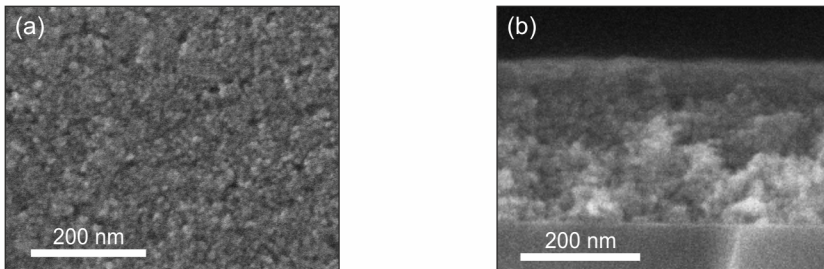


**Figura 2.11:** Micrografías SEM de una lámina de NPs de  $\text{SiO}_2$  en vista superior (a) y transversal (b).

En estas imágenes se puede apreciar que se forman capas de espesor homogéneo que, como se verá más adelante, permiten fabricar estructuras de tipo multicapa.

### 2.2.1.2. Nanopartículas de dióxido de titanio

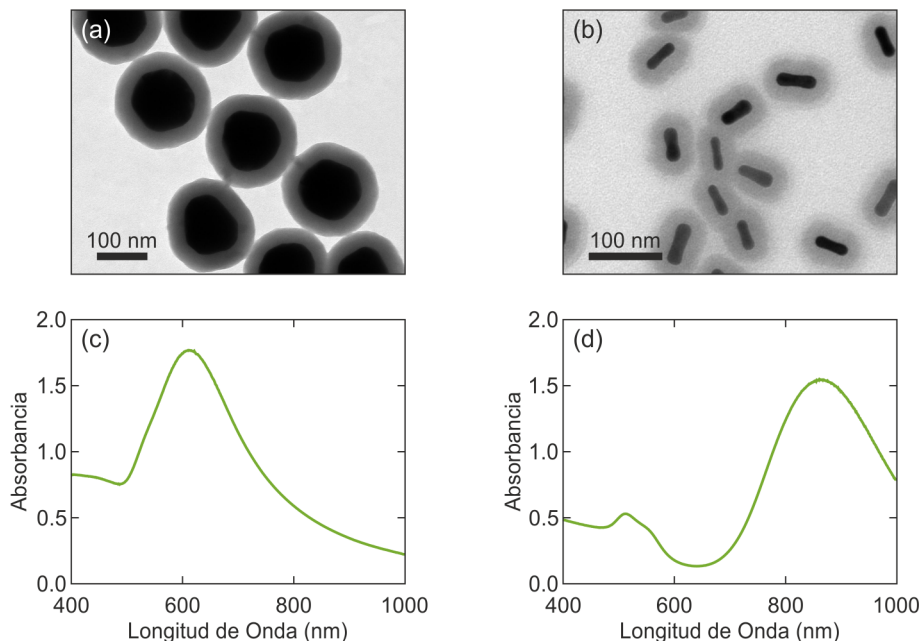
Las NPs de  $\text{TiO}_2$  se sintetizan mediante un proceso descrito previamente.<sup>2.17-2.19</sup> Esta síntesis se basa en la hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio (TTIP 97%, Sigma-Aldrich). El TTIP se mezcla con agua destilada mediante agitación durante una hora, posteriormente se filtra para eliminar todo el contenido de agua. El sólido resultante es peptizado a  $120^\circ\text{C}$  durante tres horas con hidróxido de tetrametilamonio ( $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$ ) en solución acuosa al 25%, Sigma-Aldrich). La suspensión obtenida se centrifuga a 14000 rpm durante 10 minutos para favorecer la eliminación de agregados. Esta suspensión es diluida en metanol hasta una concentración entre el 1 y el 4% peso. Estas NPs tienen una forma irregular y un tamaño medio de  $d \approx 7$  nm y al igual que las NPs de  $\text{SiO}_2$  han demostrado una gran capacidad para apilarse en forma de capa.<sup>2.13,2.14,2.16,2.20</sup> La Fig. 2.12 muestra una micrografía SEM de una lámina formada por estas NPs en vista superior (Fig. 2.12a) y transversal (Fig. 2.12b). Al igual que en el caso anterior, estas imágenes muestran la capacidad de estas NPs de formar láminas de espesor homogéneo que, como se verá más adelante, permiten fabricar estructuras de tipo multicapa.



**Figura 2.12:** Micrografías SEM de láminas de NPs de  $\text{TiO}_2$  en vista superior (a) y transversal (b).

### 2.2.1.3. Nanopartículas de oro recubiertas de dióxido de silicio

Tanto nanoesferas como *nanorods* de oro protegidos con  $\text{SiO}_2$  se sintetizaron siguiendo procedimientos previamente reportados por Liz-Marzán et al.<sup>2.21,2.22</sup> Para preparar las nanoesferas del tamaño deseado se necesita un crecimiento en dos pasos. En el primero, las NPs usadas como semillas (NPs de oro ( $d = 15$  nm) preparadas por reducción del citrato)<sup>2.23</sup> a una concentración de



**Figura 2.13:** (a-b) Micrografías TEM de nanoesferas (a) y *nanorods* (b) de oro recubiertos de SiO<sub>2</sub>. (c-d) Espectros de absorbancia de suspensiones alcohólicas de nanoesferas (c) y *nanorods* (d) mostrads en (a) y (b), respectivamente.

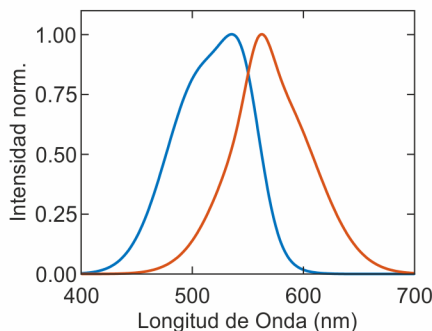
$3.95 \cdot 10^{-6}$  M se mezclan junto a HAuCl<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich) (0.25 mM), CTAB (Fluka) (0.0015 M) y ácido ascórbico (Sigma-Aldrich) (0.5 mM) a una temperatura de 37°C. En el segundo paso, las NPs previamente obtenidas se usan como semillas a una concentración de  $3.44 \cdot 10^{-5}$  M y se repite el procedimiento descrito en el primer paso. Los *nanorods* se preparan mediante un método de crecimiento de semillas asistido por plata previamente reportado.<sup>2,24</sup> La suspensión de semillas se mezcla con una solución de crecimiento compuesta por CTAB (0.1 M), HAuCl<sub>4</sub> (0.5 mM), HCl (Panreac) (0.019 M), ácido ascórbico (0.8 mM) y AgNO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) (0.12 mM). Una vez reemplazados los ligandos de las NPs por mPEG-SH<sup>2,25</sup> (Fluka) se transfieren a etanol con una concentración final de 0.5 mM donde se mezclan con TEOS (Sigma-Aldrich) (0.8 mM), NH<sub>3</sub> (Panreac) (0.2 M) y H<sub>2</sub>O (10.55 M), obteniendo finalmente el recubrimiento de SiO<sub>2</sub>. En la Fig. 2.13 se muestran micrografías obtenidas mediante TEM de las NPs sintetizadas, nanoesferas (Fig. 2.13a) y *nanorods* (Fig. 2.13b). En ellas se puede observar el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> previamente descrito. Estas micrografías TEM se obtuvieron empleado un microscopio electrónico de transmisión (JEOL. JEM 1010) trabajando a 100 kV. Como se explicará posteriormente en el Cap. 3, las resonancias plasmónicas que soportan las NPs metálicas dan lugar a una absorción óptica que puede ser



caracterizada mediante un espectro de absorbanza. La Fig. 2.13 muestra los espectros de absorbanza de suspensiones alcohólicas de estas NPs metálicas, nanoesferas y *nanorods*, Fig. 2.13a y Fig. 2.13b, respectivamente.

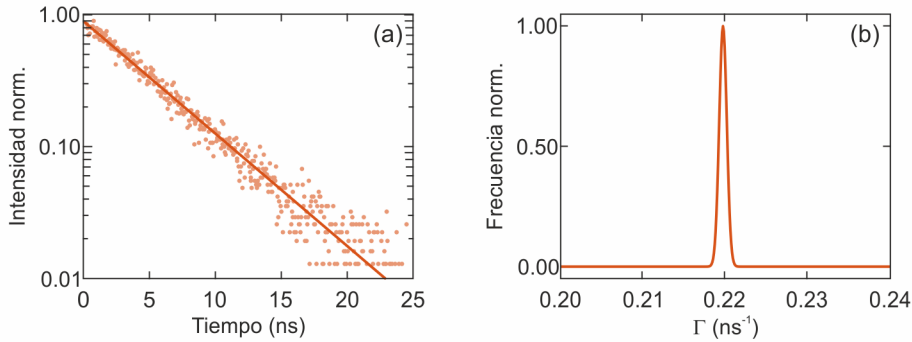
#### 2.2.1.4. Nanoesferas de poliestireno dopadas con colorante orgánico

Las nanoesferas comerciales de poliestireno (PS) dopadas con colorante orgánico (dye@PS. Fluoromax<sup>®</sup> Red, Thermo Scientific) se emplearán como fuentes de luz nanométricas que se integrarán en sistemas fotónicos diseñados previamente para modificar sus propiedades de emisión, Cap. 4 y Cap. 5. Estas NPs tienen un diámetro de  $d \approx 25$  nm según el fabricante, presentan notable foto-estabilidad (no mostraron signos de degradación bajo excitaciones prolongadas) y un rendimiento cuántico  $QY = 27\%$ , estimado siguiendo el procedimiento descrito en la Sec. 2.3.3. Los espectros de excitación y emisión de la suspensión comercial, tomados empleando un espectrofluorímetro (Horiba Jobin-Yvon. Fluorolog-3, ver Sec. 2.3.3) se muestran en la Fig. 2.14.



**Figura 2.14:** Espectros de excitación (azul) y emisión (rojo) de una suspensión de dye@PS al 1% peso en  $H_2O$ .

La Fig. 2.15 muestra la curva de decaimiento de emisión para las dye@PS en suspensión junto a su correspondiente ajuste teórico, asumiendo una distribución continua de tasas de decaimiento<sup>2,26</sup> tipo *log-normal*. El valor obtenido para la tasa de decaimiento es  $\Gamma \pm \Delta\Gamma = (0.22 \pm 0.01) \text{ ns}^{-1}$ . De este ajuste resulta una distribución cuasi-monoexponencial como se extrae de la anchura de la distribución mostrada en la Fig. 2.15b. Esto indica que las moléculas contenidas en estas nanoesferas poliméricas tienen el mismo entorno. Esta información se obtuvo mediante la técnica de recuento de fotones individuales correlacionados en el tiempo (TCSPC, ver Sec. 2.3.3) excitando con una fuente láser sintonizable y pulsada (Fianium SC400) trabajando con pulsos de baja potencia ( $\sim mW$ ) y una anchura temporal de  $\Delta t = 900$  ps. La excitación se fijó en  $\lambda_{exc} = 450$  nm y la colección de luz se realizó con un sistema de de-



**Figura 2.15:** (a) Curva de decaimiento (puntos) de la emisión de las nanoesferas de dye@PS en suspensión. La línea sólida muestra el ajuste a una distribución *log-normal* de tasas de decaimiento. (b) Distribución *log-normal* de la curva de decaimiento mostrada en (a).

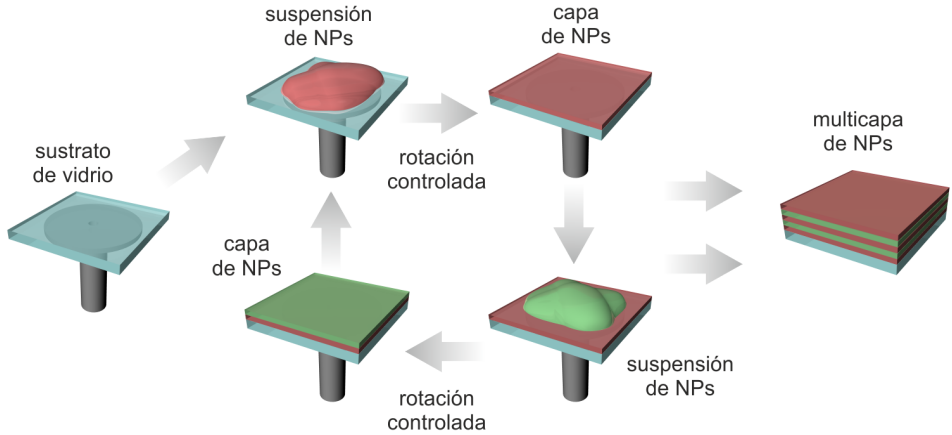
tección con sensibilidad a fotones individuales (TCSPC. Horiba Jobin-Yvon. Flurohub) colectando fotones de la longitud de onda del máximo de intensidad de emisión,  $\lambda = 560$  nm, con una anchura espectral de  $\Delta\lambda = 15$  nm. Para su integración en sistemas cristal fotónico unidimensional (1DPC), la suspensión comercial de dye@PS (1 %peso en H<sub>2</sub>O) se mezcla con NPs de TiO<sub>2</sub> (1 %peso en metanol) en una relación 2:8. Durante el proceso de fabricación de la estructura multicapa se deposita esta mezcla mediante *spin-coating* con una rampa de aceleración de 11340 rpm s<sup>-1</sup> y una velocidad final de rotación de 1500 rpm.

### 2.2.2. Fabricación de estructuras multicapa

En este apartado se describen los métodos empleados para fabricar los sistemas fotónicos diseñados previamente. En primer lugar se describen los métodos *spin-coating* y *dip-coating* utilizados para la deposición de las NPs en forma de lámina delgada de espesor controlado sobre sustratos planos. Creciendo estas capas de manera secuencial se logran fabricar estructuras multicapa. En segundo lugar se detalla el método de fabricación de la versión flexible de estas estructuras multicapa partiendo de estructuras rígidas. Por último se muestran las propiedades ópticas de estas estructuras flexibles bajo diferentes condiciones mecánicas.

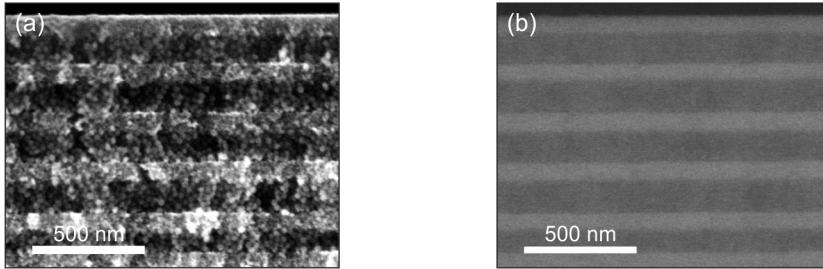
#### 2.2.2.1. Spin-coating

El proceso comienza depositando una cantidad suficiente de la solución o suspensión precursora sobre el sustrato. Este se hace girar a una velocidad controlada con el fin de difundir la suspensión por todo el el sustrato y facilitar así

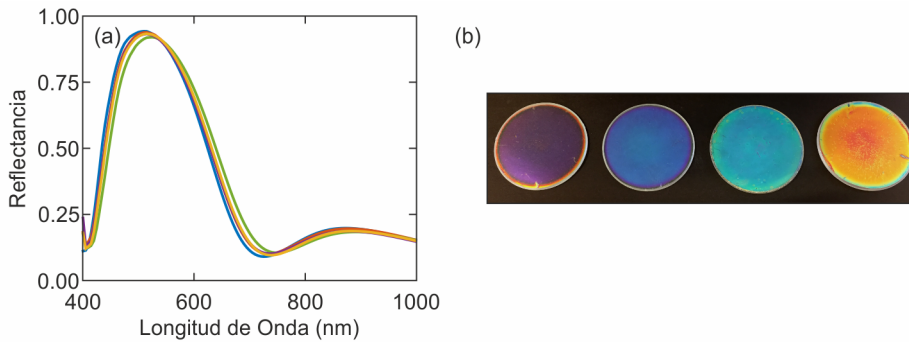


**Figura 2.16:** Esquema del proceso de *spin-coating*.

la evaporación del solvente. Con un control adecuado sobre los parámetros de deposición, el proceso provoca la formación de una capa homogénea de grosor controlado. En detalle, el proceso de *spin-coating* se divide en tres etapas bien diferenciadas: deposición de la suspensión precursora, rampa de aceleración y rotación a una velocidad final controlada. Durante todo el proceso se produce una evaporación del solvente, pero es durante las etapas de rampa y rotación final donde se acelera este fenómeno facilitando la formación de la lámina. En estas etapas existe un balance entre los procesos de evaporación y adelgazamiento por esparcimiento de la lámina cuando se ha alcanzado una viscosidad elevada. Aplicando este método de deposición de forma secuencial se fabrican estructuras fotónicas. Un esquema del proceso se muestra en la Fig. 2.16. Todas las estructuras estudiadas en esta tesis depositadas por este método son capas porosas hechas de NPs. Las suspensiones precursoras son suspensiones alcohólicas de las NPs descritas en la Sec. 2.2.1. En un estudio previo<sup>2,5</sup> llevado a cabo en nuestro grupo de investigación se realizó un análisis detallado del efecto de los distintos parámetros de deposición en el proceso de fabricación de multicapas de NPs. En él se estudió cómo las propiedades estructurales y ópticas de las multicapas de NPs dependen de la rampa de aceleración y de la velocidad final de rotación del sustrato. Basándonos en estos resultados previos se obtuvieron multicapas porosas, hechas de NPs, con las propiedades ópticas deseadas y con una alta calidad óptica. Se usó un *spin-coater* Laurell WS-400E-6NPP en el que tanto la rampa de aceleración, como la velocidad final de rotación, pueden ajustarse de manera precisa. Una deposición inicial de 200  $\mu\text{L}$  de la suspensión precursora es suficiente para la formación de cada una de las capas. El proceso de rampa y velocidad final de rotación se completa en 60 s para cada capa y se repite secuencialmente hasta obtener el número de



**Figura 2.17:** Micrografías SEM de la misma sección transversal de una multicapa porosa, hecha con NPs, colectando electrones secundarios (a) y electrones retrodispersados (b).



**Figura 2.18:** (a) Espectros de reflectancia de una multicapa periódica fabricada mediante *spin-coating* tomados en cinco puntos diferentes separados 2 mm entre sí. (b) Imágenes de varias muestras depositadas sobre sustratos de 5 cm de diámetro.

capas deseado. Los valores de rampa de aceleración se fijaron entre  $1950 \text{ rpm s}^{-1}$  y  $13650 \text{ rpm s}^{-1}$  y la velocidad final de rotación entre  $2000 \text{ rpm}$  y  $8000 \text{ rpm}$ . Las suspensiones de NPs fueron diluidas entre los valores 1 y 4 % peso y permanecen constantes durante todo el proceso de fabricación. Una sección transversal de una estructura periódica fabricada por este método se muestra en la micrografía SEM de la Fig. 2.17. En ella se observa la calidad estructural que proporciona este método de deposición. La Fig. 2.17a muestra una imagen de electrones secundarios en la que se puede observar el apilamiento de los distintos tipos de NPs. La Fig. 2.17b correspondiente a la misma región de la estructura recogiendo electrones retrodispersados en ella se observa cómo las interfaces entre las capas son continuas y suaves. La calidad óptica de las estructuras fabricadas mediante este método es también notable. Se caracterizó una muestra en varios puntos separados 2 mm entre sí. El resultado de esta caracterización se muestra en la Fig. 2.18a. En ella se observa cómo apenas existe variación del pico de Bragg entre los diferentes espectros. Esta caracterización se llevó a cabo usando un espectrofotómetro de transformada de

Fourier acoplado a un microscopio (Bruker. IFS-66 FTIR, ver Sec. 2.3.2). La Fig. 2.20b muestra una fotografía de cuatro estructuras fabricadas mediante *spin-coating* sobre sustratos planos de vidrio de diámetro  $d = 5$  cm.

### 2.2.2.2. Dip-coating

Aplicando este método de deposición de forma secuencial se fabrican estructuras fotónicas unidimensionales. Una pequeña modificación sobre este método permite crecer capas porosas de menor espesor que el método de *spin-coating*, lo que permite un mayor control sobre la respuesta óptica final de la estructura. Además, se consigue un escalado notable manteniendo una respuesta óptica constante en diferentes estructuras crecidas bajo idénticas condiciones. Esta modificación consiste en depositar cada una de las capas que forman la estructura en varias deposiciones de la misma suspensión de NPs, a concentraciones mucho más bajas de las habituales. Las estructuras estudiadas en esta tesis depositadas por este método son capas porosas hechas de NPs, las suspensiones precursoras son suspensiones alcohólicas de las NPs descritas previamente en la Sec. 2.2.1. La concentración de las mismas se fijó al 1 % peso y la velocidad de retirada del sustrato entre los valores 50 mm/min y 300 mm/min. Los tiempos de espera, tanto en la suspensión como fuera de ella, se fijaron en 30 s. La baja concentración de las soluciones precursoras permite la fabricación de cada una de las capas en varios ciclos. Esto, junto a la velocidad de retirada del sustrato, proporciona una nueva vía de control sobre el espesor de las mismas.

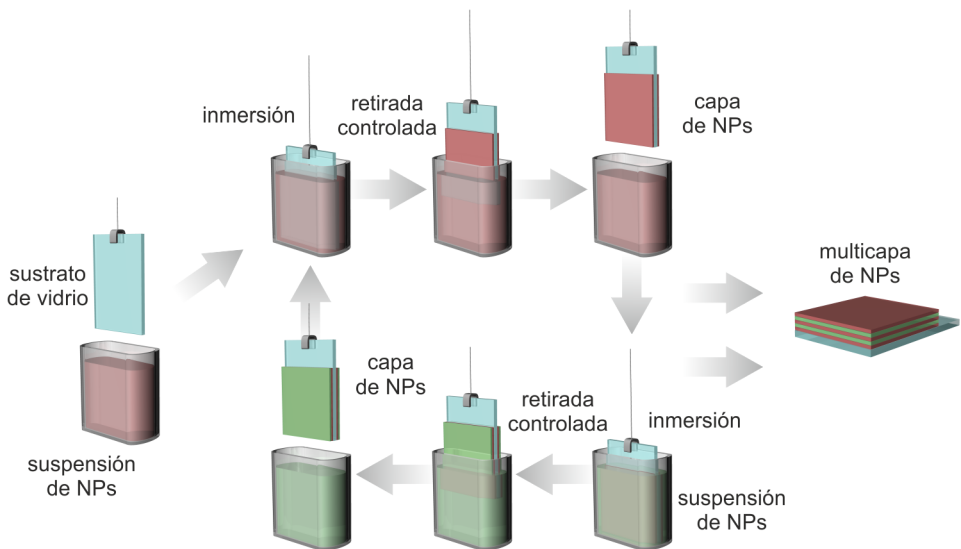
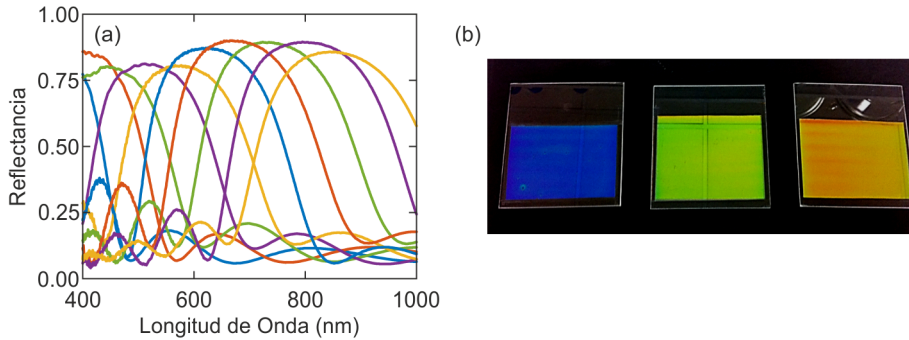


Figura 2.19: Esquema del proceso de *dip-coating*.

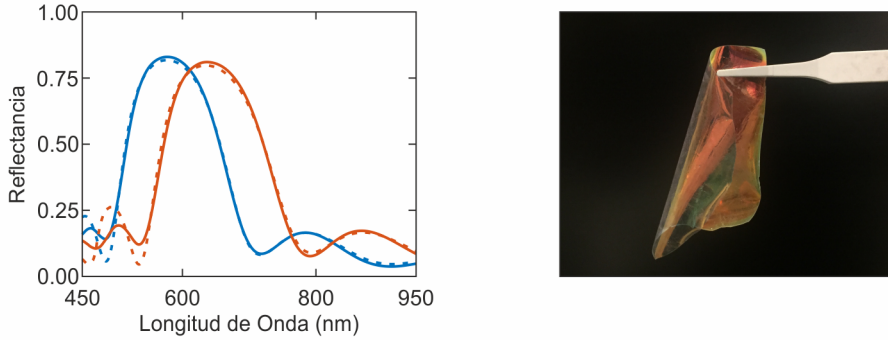


**Figura 2.20:** (a) Espectros de reflectancia de varias multicapas periódicas fabricadas mediante *dip-coating*. (b) Imágenes de varias muestras depositadas sobre sustratos de  $10 \times 10$  cm.

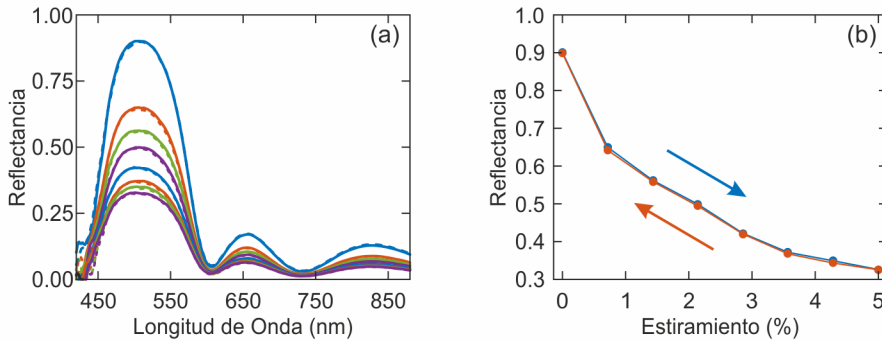
Con la correcta elección de estos parámetros se consigue la respuesta óptica deseada en cualquier punto del espectro visible y del infrarrojo cercano. Esto se observa en la Fig. 2.20a donde se muestran diez espectros de reflectancia de estructuras fabricadas mediante *dip-coating*. Otra mejora respecto al método *spin-coating* es el fácil escalado de este método, la Fig. 2.20b muestra una fotografía de tres estructuras de  $10 \times 10$  cm fabricadas mediante este método. El desarrollo de este método sub-secuencial de deposición dio lugar a una colaboración en el marco de la empresa privada para el diseño, fabricación y caracterización de concentradores solares luminiscentes que integran estructuras multicapa para aumentar su eficiencia.<sup>2,16</sup> Los resultados más relevantes de este proyecto se describen en el Apen. B.

### 2.2.2.3. Multicapas flexibles auto-soportadas

Partiendo de estructuras fotónicas fabricadas mediante los métodos de *spin-coating* o *dip-coating* se prepararon estructuras flexibles. Este protocolo ha sido descrito previamente en nuestro grupo mediante la infiltración en los poros y el posterior curado de policarbonato<sup>2,27</sup> o polidimetilsiloxano (PDMS).<sup>2,28</sup> En esta tesis se siguió el método con PDMS que proporciona muestras de mayor flexibilidad. El proceso comienza preparando una dispersión líquida con el precursor del elastómero (EP) y el agente de curado (CA) (Sylgard 184, Dow Corning) en una relación de masa EP:CA de 10:1. Posteriormente se infiltra la mezcla en la estructura porosa mediante un ciclo de *spin-coating* (40 s, 1000 rpm) y esta estructura infiltrada se somete a  $120^\circ\text{C}$  en una estufa durante 30 min. La Fig. 2.21 muestra el espectro de reflectancia antes y después de la infiltración del PDMS en el interior de los poros de una estructura tipo multicapa como las estudiadas a lo largo de esta tesis. El desplazamiento en longitud de onda que se observa con la infiltración se debe al llenado de la red

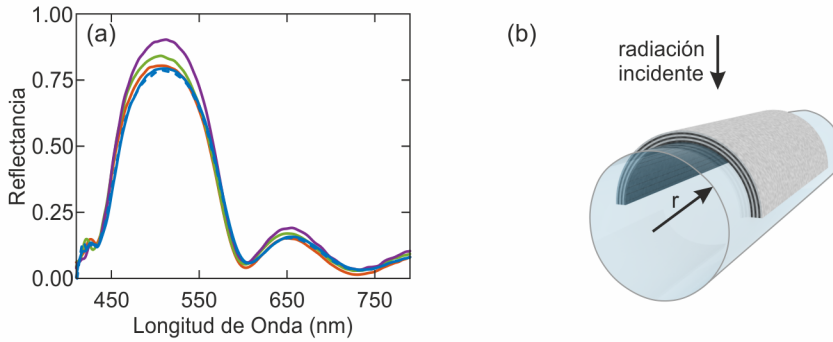


**Figura 2.21:** (a) Espectros de reflectancia correspondientes a un 1DPC antes (rojo) y después (azul) de la infiltración con PDMS. Las líneas discontinuas son los correspondientes ajustes teóricos. (b) Imagen de un 1DPC flexible auto-soportado.



**Figura 2.22:** (a) Espectros de reflectancia para un 1DPC auto-soportado bajo diferentes estiramientos a lo largo de un eje contenido en el plano de la estructura. Las curvas sólidas (discontinuas) corresponden al espectro de reflectancia coleccionado durante el ciclo de aumento (disminución) de tensión aplicada. (b) Intensidad del pico de Bragg para los diferentes espectros mostrados en (a) en función de la extensión aplicada. Los puntos azules (rojos) corresponden al aumento (disminución) de esta tensión.

de poros de la estructura con PDMS de índice de refracción ( $n=1.43$ ) mayor al del aire. A continuación se realizan incisiones siguiendo todo el contorno de la muestra y se sumerge la multicapa infiltrada, aún sobre el sustrato rígido, en nitrógeno líquido (77 K) durante unos segundos ( $\approx 10$  s). Posteriormente se retira la muestra del nitrógeno líquido y, a medida que la estructura alcanza la temperatura ambiente, se despegar del sustrato obteniendo así la versión flexible de estas estructuras unidimensionales. La estabilidad mecánica de la estructura final es una consecuencia directa de la baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del PDMS, lo que lo hace extremadamente flexible a temperatura ambiente. Las Fig. 2.22 y Fig. 2.23 muestran el espectro de reflectancia de estas estructuras bajo diferentes condiciones mecánicas así como



**Figura 2.23:** (a) Espectros de reflectancia para un 1DPC adherido a cilindros de vidrio de distinto radio. Superficie plana (azul),  $r = 6.0$  mm (rojo),  $r = 3.5$  mm (amarillo) y  $r = 0.9$  mm (verde). La línea discontinua vuelve a mostrar el espectro de reflectancia sobre vidrio plano tras el ciclo de pruebas. (b) Esquema del sistema caracterizado en (a).

su reversibilidad. En la Fig. 2.22 se observa que, para estiramientos de hasta el 5% de la longitud total de la estructura, la reflectancia de la muestra se recupera totalmente al cesar la tensión aplicada. Esto indica que no sufre una degradación notable. Sin embargo, durante este estiramiento sí que se observa una caída de la reflectancia debida principalmente a la aparición de grietas en la estructura que contribuyen a aumentar la reflectancia difusa del sistema. Estas grietas desaparecen cuando deja de aplicarse el estiramiento. Por otro lado, en la Fig. 2.23 se observa que, al aumentar el radio de curvatura de la muestra, se produce un pequeño aumento de la reflectancia del sistema acompañado de un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas. Esto es debido a la colección de haces que inciden sobre la superficie de la muestra con un ángulo mayor. De nuevo se aprecia una reversibilidad total de la respuesta óptica tras los diversos procesos de deformación. Además, el PDMS es biocompatible y estable en medios biológicos<sup>2.29, 2.30</sup> lo que le otorga un atractivo extra a este tipo de estructuras flexibles para su aplicación en el campo de la biología.<sup>2.31</sup>

### 2.3. Métodos de caracterización

Durante esta tesis se ha intentado llevar a cabo una caracterización óptica lo más integral posible de los sistemas fabricados. Para ello se ha recurrido tanto a sistemas comerciales como a montajes experimentales de distinta complejidad fabricados expresamente para estos estudios. En esta sección se describen en detalle todos los sistemas de caracterización utilizados.

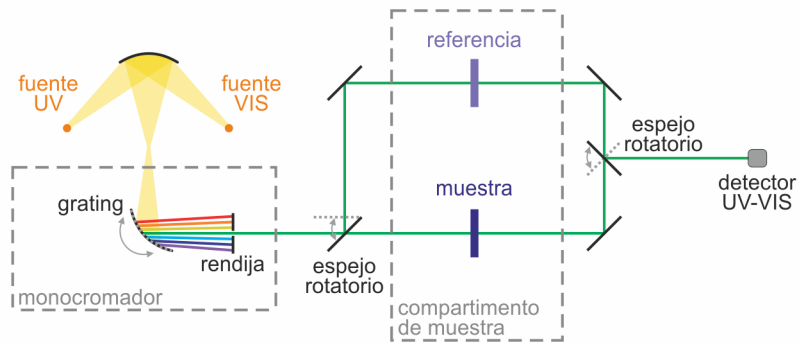


### 2.3.1. Reflectancia total, transmitancia total y absorptancia. Espectrofotómetro Shimadzu UV-2101PC

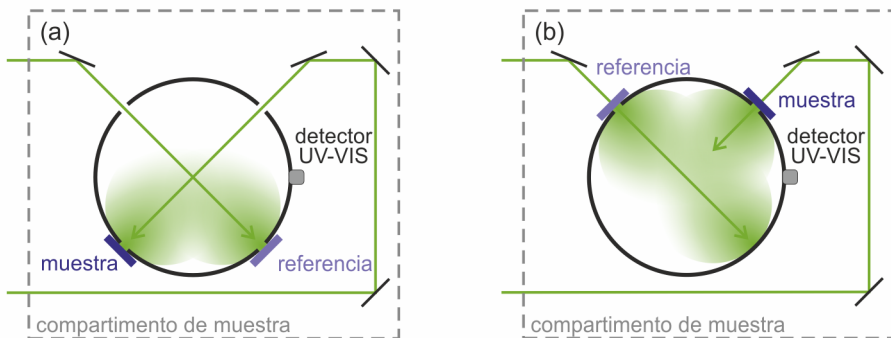
Para evaluar el efecto en la absorción óptica de nanomateriales integrados en estructuras fotónicas, se lleva a cabo una caracterización óptica que consiste en medir tanto la reflectancia total ( $R_t$ ) como la transmitancia total ( $T_t$ ) del conjunto con el fin de extraer su absorptancia ( $A$ ) según la Ec. (2.25).

$$A = 1 - R_t - T_t \quad (2.25)$$

Estas medidas ( $R_t$  y  $T_t$ ) se llevan a cabo usando un espectrofotómetro UV-Visible (Shimadzu. UV-2101PC) equipado con una esfera integradora (Shimadzu. ISR-2200). Este espectrofotómetro de doble haz permite obtener espectros de transmitancia entre 200 nm y 800 nm. La Fig. 2.24 muestra el esquema general del sistema. La esfera integradora (Fig. 2.25) de este equipo, permite



**Figura 2.24:** Esquema general de un espectrofotómetro Shimadzu UV-2101PC.



**Figura 2.25:** Esquema general de una esfera integradora en configuración de reflectancia (a) y transmitancia (b). El soporte de la muestra permite introducir un pequeño ángulo en su posición para coleccionar o desechar así las componentes especular y balística.

caracterizar tanto la reflectancia (Fig. 2.25a), separando las componentes especular ( $R_e$ ) y difusa ( $R_d$ ), como la transmitancia (Fig. 2.25b), balística ( $T_b$ ) y difusa ( $T_d$ ). En el Cap. 3 se realiza un estudio sobre el control en la absorción óptica de NPs metálicas (descritas en Sec. 2.2.1.3) mediante su integración en estructuras fotónicas unidimensionales mediante medidas llevadas a cabo en este equipo, espectrofotómetro y esfera integradora.

### 2.3.2. Reflectancia especular. Espectrofotómetro de transformada de Fourier Bruker IFS-66 FTIR

El primer paso para la caracterización óptica de estructuras multicapa es sin duda la medida del espectro de reflectancia de la misma. Además de proporcionar la posición espectral de las distintas resonancias de estas estructuras, permite obtener también información sobre su estructura. Esta información se extrae aplicando el método combinado GAS-TMM para el ajuste teórico de la respuesta óptica experimental (ver Sec. 2.1.2).

Esta caracterización se llevó a cabo con un espectrofotómetro de transformada de Fourier (Bruker. IFS-66 FTIR) acoplado a un microscopio (Bruker. Hyperion) que permite obtener espectros entre 450 nm y 2500 nm. Al estar acoplado a un microscopio nos permite obtener espectros de reflectancia a incidencia normal de zonas reducidas de la muestra. Las medidas se realizan con un objetivo 4× con una apertura numérica de  $NA = 0.1$  ( $\theta = 5.7^\circ$ ) y un área de iluminación de  $\sim 1 \text{ mm}^2$ . La Fig. 2.26 muestra el esquema general del sistema. Esta técnica se usó durante todo el desarrollo de esta tesis para determinar de forma precisa los parámetros de deposición de las estructuras multicapa mediante un proceso iterativo de fabricación-caracterización.

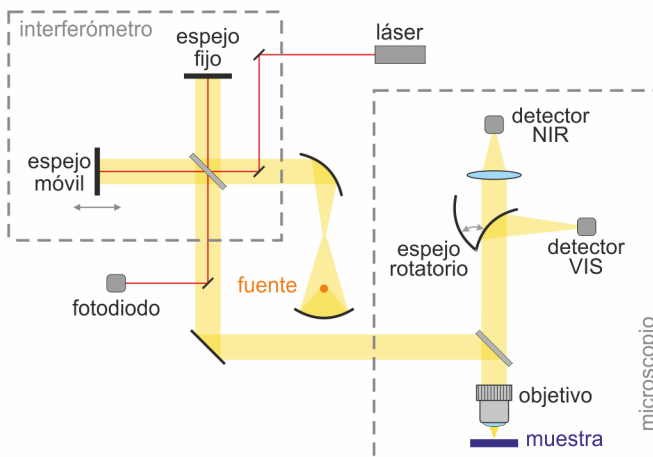


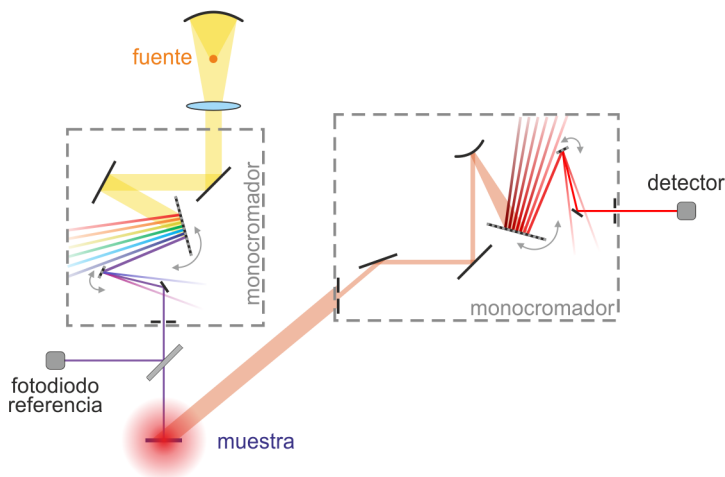
Figura 2.26: Esquema general de un espectrofotómetro Bruker IFS-66 FTIR.

### 2.3.3. Fotoluminiscencia, rendimiento cuántico y dinámica de emisión. Espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3

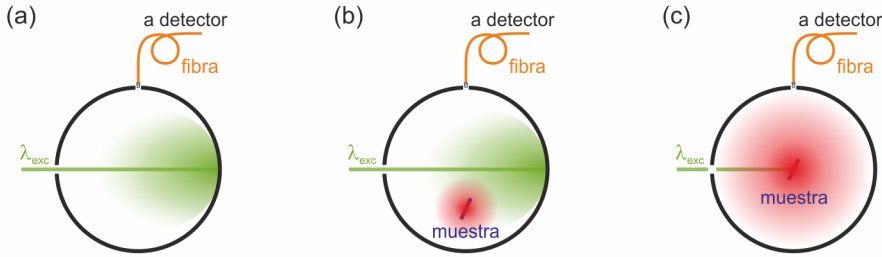
Diseñar, fabricar y caracterizar estructuras fotónicas que otorguen control sobre la fotoluminiscencia (PL), QY y la dinámica de decaimiento de emisión de fuentes de luz integradas en las mismas es uno de los objetivos principales de esta tesis. Esta caracterización se realizó mediante un espectrofluorímetro de doble monocromador (Horiba Jobin Yvon. Fluorolog-3). La Fig. 2.27 muestra el esquema general del sistema. Además, al tratarse de un equipo modular, permite acoplar a él diferentes accesorios que amplían sus capacidades. Para el caso de las medidas de QY se acopla al equipo principal mediante fibras ópticas una esfera integradora (Horiba Jobin Yvon. Quanta-phi). Siguiendo el procedimiento reportado previamente<sup>2.32, 2.33</sup> basado en tres medidas se puede estimar el QY de especies emisoras en suspensión, como es el caso de la suspensión comercial de dye@PS (ver Sec. 2.2.1.4). En este método, el rendimiento cuántico viene dado por

$$QY = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{AL_a}, \quad (2.26)$$

donde  $A$  es el coeficiente de absorción  $A = 1 - \frac{L_c}{L_b}$ ;  $L_a$ ,  $L_b$ ,  $L_c$  son las integrales del espectro de excitación para la esfera vacía y con la muestra en su interior, fuera y dentro de la trayectoria del haz de excitación, respectivamente.  $P_b$  y  $P_c$  son las integrales de los espectros de emisión bajo las mismas condiciones.



**Figura 2.27:** Esquema general de un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3.



**Figura 2.28:** Esquema ilustrativo de las tres configuraciones requeridas para determinar el QY mediante el procedimiento descrito en el texto. (a) Esfera vacía. (b-c) Esfera con la muestra en su interior, fuera (b) y dentro (c) de la trayectoria del haz de excitación.

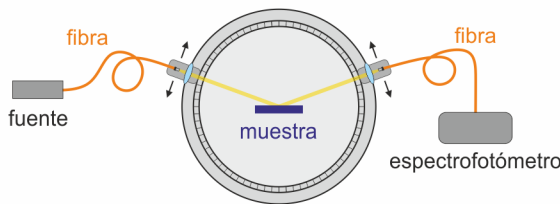
La Fig. 2.28 muestra la configuración de la esfera para las tres medidas de este método.

Por otro lado, para la caracterización de la dinámica de decaimiento de la emisión se acopla un sistema de recuento de fotones individuales correlacionados en el tiempo (TCSPC. Horiba Jobin Yvon FluoroHub) junto a una fuente de luz pulsada (Fianium SC400).

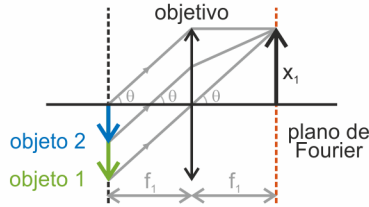
### 2.3.4. Montajes ópticos a medida

#### 2.3.4.1. Reflectancia y fotoluminiscencia resueltas en ángulo. Microscopio basado en espectroscopia del plano de Fourier

Para las medidas angulares presentadas en esta tesis se diseñó y realizó un montaje experimental para obtener de forma automatizada una caracterización óptica resuelta en ángulo de las muestras en estudio. Para este tipo de caracterización la técnica habitual consiste en dos acopladores capaces de girar de forma controlada alrededor de un eje común en el que se coloca la muestra que puede, o no, girar.<sup>2.34,2.35</sup> Un esquema simplificado de este montaje se muestra en la Fig. 2.29. Uno de los principales problemas de esta técnica es la



**Figura 2.29:** Esquema de un montaje convencional para espectroscopia resuelta en ángulo.

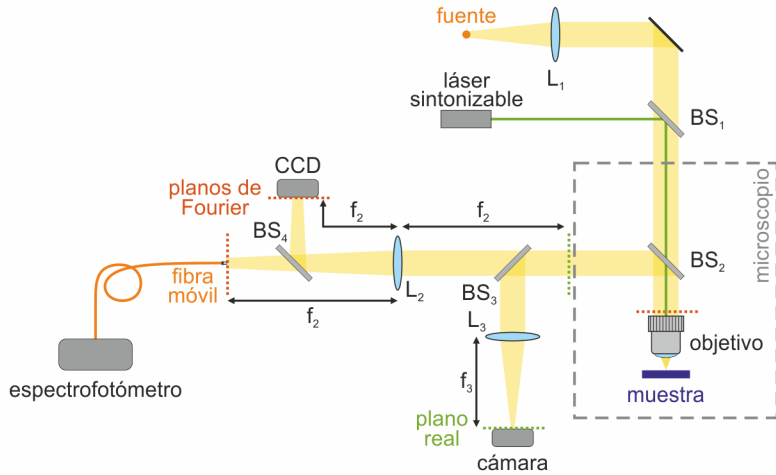


**Figura 2.30:** Diagrama de la óptica de un objetivo de distancia focal  $f_1$ .

falta de control sobre el rango angular a caracterizar. Esto es debido a que se requieren lentes de gran aumento para permitir la elección de una pequeña región de la muestra y esto conlleva trabajar a distancias de trabajo muy cortas, lo que impide girar la muestra a ángulos altos. Otra desventaja es que, a medida que el ángulo de incidencia aumenta, la proyección del haz incidente sobre la muestra se convierte en una elipse cuya área se incrementa con el ángulo y por tanto la respuesta óptica a ángulos diferentes podría no ser comparable entre sí. Con el fin de evitar estos problemas, nuestro enfoque consistió en el uso de un objetivo de microscopio de alta apertura numérica acoplado a un sistema óptico externo donde la respuesta angular se obtiene a partir de la imagen de Fourier formada por el objetivo. Un sistema óptico produce en su plano focal posterior (BFP) la imagen correspondiente a la transformada espacial de Fourier del objeto en su foco.<sup>2.36</sup> Así, la respuesta angular se puede relacionar fácilmente con la imagen de Fourier en el BFP. Esta técnica se ha usado en un amplio abanico de aplicaciones en espectroscopia.<sup>2.37–2.40</sup>

El análisis de Fourier permite describir en general la propagación de la luz. La amplitud compleja de una onda monocromática puede ser descrita como una combinación de ondas planas de vector de onda  $\mathbf{k}_i$  y amplitud  $u_i$ , las cuales interfieren dando lugar al frente de ondas inicial.<sup>2.41</sup> Por otro lado cuando una onda plana alcanza una lente (de distancia focal  $f$ ), con un ángulo  $\theta$  respecto del eje óptico del sistema, será focalizada en un punto situado a una distancia  $f$  de la lente y a una distancia  $y$  del eje óptico del sistema. En lo que se conoce como su BFP.<sup>2.41</sup> Considerando de esta forma un frente de ondas complejo en un plano  $f(x, y)$  a una distancia  $d$  de la lente, esta formará un patrón de intensidad en el BFP. Este patrón de intensidad resulta proporcional a la transformada de Fourier de  $f(x, y)$ .<sup>2.36</sup> Para el caso particular en el que el frente de onda esté situado a una distancia  $d = f$ , en lo que se conoce como su plano focal frontal (FFP), de la lente, las amplitudes complejas en los planos frontal y trasero de la lente están relacionadas mediante la transformada de Fourier en amplitud y fase. Este caso se conoce como sistema  $2-f$  y presenta unas propiedades particulares relacionadas con la fase de  $f(x, y)$ .

En nuestro montaje experimental se consideró un objetivo de microscopio (Leica. DMI300 M) como lente. La Fig. 2.30 muestra el diagrama de funcionamiento



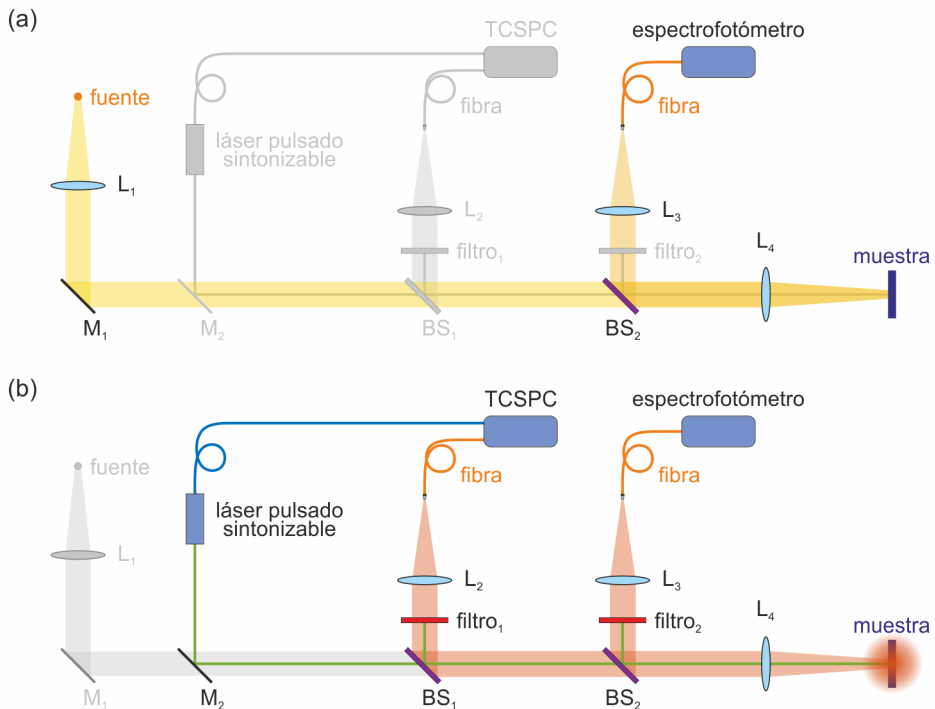
**Figura 2.31:** Esquema general de un microscopio basado en espectroscopia del plano de Fourier.

to de un objetivo de distancia focal  $f_1$ . Se muestran dos objetos de diferente tamaño, se traza la trayectoria de aquellos rayos que parten de ambos objetos con el mismo ángulo. Como se ha explicado previamente, cada onda con el mismo ángulo es enfocada por el objetivo en el mismo punto del BFP. Es decir, cada rayo que parte del plano objeto con el mismo ángulo alcanza el mismo punto en el BFP, sin importar la posición en el eje  $y$ . En nuestro montaje experimental, Fig. 2.31, la lente  $L_2$  forma una imagen del plano de Fourier que se separa con un divisor de haz  $BS_4$ . En unos de estos planos colocamos una fibra óptica móvil acoplada a un espectrofotómetro (Ocean Optics. USB200+UV-VIS). Mediante un *software* desarrollado en nuestro grupo para este propósito, se controla la posición de esta fibra a lo largo del plano de Fourier por medio de dos motores paso a paso (Thorlabs. Z825B). De esta forma, se obtiene información espectral de cada punto (con una resolución angular determinada por la sección de la fibra) del plano de Fourier. En el otro plano se coloca una cámara de carga acoplada (CCD. Andor. Luca-R DL-604M) que permite obtener mapas bidimensionales del plano de Fourier. Además de lo descrito previamente se coloca en el montaje una cámara (Pixelink. PL-B681CF) en el plano real lo que permite obtener imágenes reales de la muestra en estudio para seleccionar la zona de la muestra a caracterizar. Con este montaje se pueden realizar medidas de reflectancia y PL iluminando las muestra con luz blanca o radiación láser monocromática mediante el divisor de haz  $BS_1$ . Además, al ser la óptica de iluminación común a ambos tipos de excitación (luz blanca o monocromática) nos asegura que estudiamos exactamente la misma zona de la muestra en ambos casos y poder así comparar ambas medidas. Por

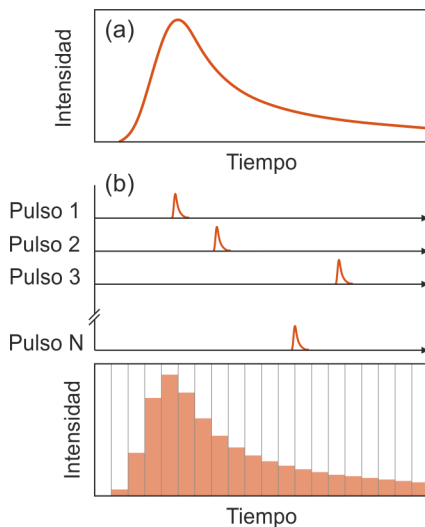
otro lado, al no tener la óptica de iluminación ninguna parte móvil, el tamaño del haz de iluminación sobre la muestra es constante independientemente del ángulo.

### 2.3.4.2. Reflectancia, fotoluminiscencia y dinámica de emisión

Para muchos de los experimentos llevados a cabo durante esta tesis fue necesaria la realización de montajes de caracterización a medida en mesa óptica. Este tipo de montajes son mucho más versátiles ya que permiten añadir elementos tales como posicionadores con precisión micrométrica, fuentes de temperatura para facilitar la evaporación de solventes, elementos que permiten la modificación mecánica de las muestras flexibles, etc. Es importante destacar que todos estos montajes comparten el mismo eje óptico, lo que permite caracterizar diferentes magnitudes colocando distintos componentes ópticos sobre el mismo montaje. De esta manera se obtiene información complementaria de la misma zona de la muestra en estudio. La Fig. 2.32 muestra este montaje común en dos configuraciones distintas. En ella se esquematiza el montaje que permite obtener espectros de reflectancia especular (Fig. 2.32a) y espectros de PL y



**Figura 2.32:** Esquema del montaje general en mesa óptica en su configuración de reflectancia (a) y de PL y dinámica de emisión (b).



**Figura 2.33:** Principio de funcionamiento de la técnica TCSPC. (a) Distribución intensidad–tiempo original. (b) Distribución intensidad–tiempo obtenida mediante esta técnica.

dinámica de emisión (Fig. 2.32b). En este último caso la iluminación se realiza empleando una fuente láser sintonizable y pulsada (Fianium SC400) trabajando con pulsos de baja potencia ( $\sim\text{mW}$ ) y una anchura temporal de  $\Delta t = 900$  ps. Ambas configuraciones permiten obtener información similar a la descrita en la Sec. 2.3.2 y la Sec. 2.3.3, respectivamente, añadiendo un grado extra de versatilidad necesario para lograr los objetivos de esta investigación. La colección se realiza con un espectrofotómetro (Ocean Optics. USB200+UV-VIS) para el caso de reflectancia y PL y un fotodiodo de avalancha (IDQ. ID100) acoplado a un sistema de recuento de fotones individuales correlacionados en el tiempo (TCSPC. Horiba Jobin Yvon. FluoroHub) junto a una fuente de luz pulsada (Fianium SC400) para el caso de la dinámica de emisión.

La técnica de TCSPC se basa en la detección de fotones individuales de una señal, la medida de los tiempos de detección de estos fotones y la reconstrucción de la forma de onda a partir de las medidas de tiempo individuales. Este método tiene su fundamento en la equivalencia de la distribución de probabilidad para la emisión de un fotón tras la excitación y la distribución intensidad–tiempo para todos los fotones emitidos como resultado de una excitación. De esta forma, determinando la probabilidad del primer fotón que llega al detector tras la excitación durante un número elevado de pulsos de excitación, es posible reconstruir la dependencia temporal de la PL estudiada. Así, cuando se detecta un fotón, se mide el tiempo desde la excitación (indicado por el *trigger* que proporciona la electrónica del láser pulsado) y se va



construyendo un histograma intensidad–tiempo. Este proceso se muestra en la Fig. 2.33 donde se reproduce la distribución intensidad–tiempo original (Fig. 2.33a) a partir de fotones individuales (Fig. 2.33b).



## Bibliografía

---

- [2.1] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media*. Wiley-Interscience, 2005. (Citado en página 21.)
- [2.2] E. Hecht, *Optics*. Addison Wesley, 2002. (Citado en página 22.)
- [2.3] D. E. Goldberg, *Genetic algorithms in search, optimization and machine learning*. Addison-Wesley, 1989. (Citado en página 27.)
- [2.4] J. H. Holland, *Adaptation in natural and artificial systems*. The MIT Press, 1992. (Citado en página 27.)
- [2.5] M. E. Calvo, O. Sánchez-Sobrado, S. Colodrero, and H. Míguez, “Control over the structural and optical features of nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals,” *Langmuir*, vol. 25, no. 4, pp. 2443–2448, Feb. 2009. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la8030057> (Citado en páginas 28 y 41.)
- [2.6] A. Jiménez-Solano, M. Anaya, M. E. Calvo, M. Alcon-Camas, C. Alcañiz, E. Guillén, N. Martínez, M. Gallas, T. Preussner, R. Escobar-Galindo, and H. Míguez, “Aperiodic metal-dielectric multilayers as highly efficient sunlight reflectors,” *Advanced Optical Materials*, pp. 1600833–n/a, 2017, 1600833. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201600833> (Citado en páginas 31 y 109.)
- [2.7] K. Yee, “Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media,” *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, May 1966. (Citado en páginas 32 y 151.)
- [2.8] D. M. Sullivan, *Electromagnetic Simulation Using the FDTD Method*. Wiley-IEEE Press, 2013. (Citado en página 34.)
- [2.9] A. Taflove and S. C. Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*. Boston: Artech House, 2004. (Citado en páginas 34 y 153.)

- [2.10] S. D. Gedney, *Introduction to the Finite-Difference Time-Domain (FDTD) Method for Electromagnetics*. Morgan & Claypool Publishers, 2011. (Citado en página 34.)
- [2.11] Lumerical Solutions, Inc., “FDTD Solutions,” <http://www.lumerical.com/tcad-products/fdtd/>, [Online: 09-Jan-2017]. (Citado en páginas 34 y 151.)
- [2.12] L. Novotny, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006. (Citado en páginas 2, 35, 81, 93 y 151.)
- [2.13] S. Colodrero, A. Mihi, L. Häggman, M. Ocaña, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and H. Míguez, “Porous one-dimensional photonic crystals improve the power-conversion efficiency of dye-sensitized solar cells,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 7, pp. 764–770, 2009. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200703115> (Citado en páginas 36 y 37.)
- [2.14] C. Lopez-Lopez, S. Colodrero, and H. Miguez, “Panchromatic porous specular back reflectors for efficient transparent dye solar cells,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 663–668, 2014. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP53939C> (Citado en páginas 36 y 37.)
- [2.15] W. Zhang, M. Anaya, G. Lozano, M. E. Calvo, M. B. Johnston, H. Míguez, and H. J. Snaith, “Highly efficient perovskite solar cells with tunable structural color,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 3, pp. 1698–1702, Mar. 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl504349z> (Citado en páginas 7 y 36.)
- [2.16] A. Jiménez-Solano, J.-M. Delgado-Sánchez, M. E. Calvo, J. M. Miranda-Muñoz, G. Lozano, D. Sancho, E. Sánchez-Cortezón, and H. Míguez, “Design and realization of transparent solar modules based on luminescent solar concentrators integrating nanostructured photonic crystals,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 12, pp. 1785–1792, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2621> (Citado en páginas 36, 37 y 44.)
- [2.17] S. D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, and M. Grätzel, “Self-organization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in thin films,” *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 9, pp. 2419–2425, 1998. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/cm980702b> (Citado en páginas 7 y 37.)
- [2.18] S. Colodrero, M. Ocaña, A. R. González-Elipe, and H. Míguez, “Response of nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals to

- ambient vapor pressure,” *Langmuir*, vol. 24, no. 16, pp. 9135–9139, 2008, pMID: 18630935. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la801210q> (Citado en páginas 7, 37 y 74.)
- [2.19] S. Colodrero, M. Ocaña, and H. Míguez, “Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals,” *Langmuir*, vol. 24, no. 9, pp. 4430–4434, 2008, pMID: 18366232. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la703987r> (Citado en páginas 37 y 131.)
- [2.20] M. E. Calvo, L. González-García, J. Parra-Barranco, A. Barranco, A. Jiménez-Solano, A. R. González-Elipe, and H. Míguez, “Flexible distributed bragg reflectors from nanocolumnar templates,” *Advanced Optical Materials*, vol. 3, no. 2, pp. 171–175, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201400338> (Citado en página 37.)
- [2.21] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, and P. Mulvaney, “Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles,” *Langmuir*, vol. 12, no. 18, pp. 4329–4335, 1996. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la9601871> (Citado en páginas 37, 64 y 65.)
- [2.22] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and P. Mulvaney, “Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 17-18, pp. 1870 – 1901, 2005. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854505000287> (Citado en páginas 37, 65 y 70.)
- [2.23] B. V. Enustun and J. Turkevich, “Coagulation of colloidal gold,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, no. 21, pp. 3317–3328, 1963. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00904a001> (Citado en página 37.)
- [2.24] B. Nikoobakht, , and M. A. El-Sayed, “Preparation and growth mechanism of gold nanorods (nrs) using seed-mediated growth method,” *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 10, pp. 1957–1962, 2003. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/cm020732l> (Citado en página 38.)
- [2.25] C. Fernández-López, C. Mateo-Mateo, R. A. Álvarez Puebla, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, and L. M. Liz-Marzán, “Highly controlled silica coating of peg-capped metal nanoparticles and preparation of SERS-Encoded particles,” *Langmuir*, vol. 25, no. 24, pp. 13 894–13 899, 2009, pMID: 19591480. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la9016454> (Citado en página 38.)

- [2.26] A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, P. Vergeer, P. Lodahl, D. Vanmaekelbergh, and W. L. Vos, “Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots: Interpretation of exponential decay models,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 035329, Jan 2007. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.035329> (Citado en páginas 39, 93, 94 y 122.)
- [2.27] M. E. Calvo, O. Sanchez Sobrado, G. Lozano, and H. Míguez, “Molding with nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals: a route to flexible and transferable bragg mirrors of high dielectric contrast,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 3144–3148, 2009. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B902090J> (Citado en páginas 7, 44 y 114.)
- [2.28] M. E. Calvo and H. Míguez, “Flexible, adhesive, and biocompatible bragg mirrors based on polydimethylsiloxane infiltrated nanoparticle multilayers,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 13, pp. 3909–3915, Jul. 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/cm1001016> (Citado en páginas 7, 44 y 114.)
- [2.29] A. Mata, A. J. Fleischman, and S. Roy, “Characterization of polydimethylsiloxane (pdms) properties for biomedical micro/nanosystems,” *Biomedical Microdevices*, vol. 7, no. 4, pp. 281–293, 2005. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1007/s10544-005-6070-2> (Citado en página 46.)
- [2.30] T. G. van Kooten, J. F. Whitesides, and A. F. von Recum, “Influence of silicone (PDMS) surface texture on human skin fibroblast proliferation as determined by cell cycle analysis,” *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 43, no. 1, pp. 1–14, 1998. [Online]. Disponible: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199821\)43:1<1::AID-JBM1>3.0.CO;2-T](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199821)43:1<1::AID-JBM1>3.0.CO;2-T) (Citado en página 46.)
- [2.31] R. Núñez-Lozano, B. Pimentel, J. R. Castro-Smirnov, M. E. Calvo, H. Míguez, and G. de la Cueva-Méndez, “Biocompatible films with tailored spectral response for prevention of DNA damage in skin cells,” *Advanced Healthcare Materials*, vol. 4, no. 13, pp. 1944–1948, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adhm.201500223> (Citado en páginas 7 y 46.)
- [2.32] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, “An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency,” *Advanced Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 230–232, 1997. [Online].

- Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.19970090308> (Citado en página 49.)
- [2.33] D. Faulkner, J. McDowell, A. Price, D. Perovic, N. Kherani, and G. Ozin, “Measurement of absolute photoluminescence quantum yields using integrating spheres - which way to go?” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 6, no. 6, pp. 802–806, 2012. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/lpor.201200077> (Citado en página 49.)
- [2.34] C. Billaudeau, S. Collin, C. Sauvan, N. Bardou, F. Pardo, and J.-L. Pelouard, “Angle-resolved transmission measurements through anisotropic two-dimensional plasmonic crystals,” *Optics Letters*, vol. 33, no. 2, pp. 165–167, Jan 2008. [Online]. Disponible: <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-33-2-165> (Citado en página 50.)
- [2.35] C. O’Dwyer and C. Sotomayor Torres, “Epitaxial growth of an antireflective, conductive, graded index ito nanowire layer,” *Frontiers in Physics*, vol. 1, p. 18, 2013. [Online]. Disponible: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fphy.2013.00018> (Citado en página 50.)
- [2.36] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*. John Wiley & sons, Inc., 1991. (Citado en página 51.)
- [2.37] M. Richard, J. Kasprzak, R. Romestain, R. André, and L. S. Dang, “Spontaneous coherent phase transition of polaritons in CdTe microcavities,” *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 187401, May 2005. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.187401> (Citado en página 51.)
- [2.38] W. J. Cottrell, J. D. Wilson, and T. H. Foster, “Microscope enabling multimodality imaging, angle-resolved scattering, and scattering spectroscopy,” *Optics Letters*, vol. 32, no. 16, pp. 2348–2350, Aug 2007. [Online]. Disponible: <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-32-16-2348> (Citado en página 51.)
- [2.39] D. Bajoni, D. Gerace, M. Galli, J. Bloch, R. Braive, I. Sagnes, A. Miard, A. Lemaître, M. Patrini, and L. C. Andreani, “Exciton polaritons in two-dimensional photonic crystals,” *Physical Review B*, vol. 80, p. 201308, Nov 2009. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.201308> (Citado en página 51.)
- [2.40] J. F. Galisteo-López, M. López-García, A. Blanco, and C. López, “Studying light propagation in self-assembled hybrid photonic-plasmonic

crystals by fourier microscopy,” *Langmuir*, vol. 28, no. 24, pp. 9174–9179, 2012, pMID: 22468889. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la300448y> (Citado en páginas 51, 90, 118 y 154.)

[2.41] J. W. Goodman, *Introduction to Fourier Optics*. Roberts & Company Publishers, 2005. (Citado en página 51.)



# 3

## Modificación de la absorción óptica de nanopartículas metálicas integradas en resonadores ópticos

---

En este capítulo se presenta una aproximación para modificar de forma controlada la absorción óptica de nanopartículas metálicas integradas en resonadores ópticos unidimensionales. Las estructuras fotónicas se fabrican partiendo de suspensiones de nanopartículas dieléctricas depositándolas mediante la técnica de *spin-coating*. Se detalla cómo integrar nanopartículas metálicas de tamaño y forma arbitrarios en las estructuras fotónicas así como la caracterización óptica del conjunto. Por último, las modificaciones observadas en la absorción óptica del sistema se explican en base a la distribución de resonancias electromagnéticas que tiene lugar en el interior de la estructura unidimensional. Este estudio es fruto de una colaboración con el grupo del Prof. L. M. Liz-Marzán de la Universidad de Vigo.

### 3.1. Introducción

La modificación y el confinamiento del campo electromagnético (EM) en la escala de los nanómetros en interfases metal-dieléctrico constituyen el objeto de estudio de la plasmónica. De esta forma se puede llevar la óptica a la nanoescala, ya que permite el confinamiento del campo EM en dimensiones mucho menores que la longitud de onda de la luz, algo posible debido a las notables propiedades de los plasmones superficiales (SPs).

Un aspecto importante de los SP es que al confinar el campo EM en la nanoescala se supera el límite de difracción que determina que el volumen de los modos ópticos no puede ser inferior a  $\lambda_0/(2n)$ , donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda de la radiación y  $n$  es el índice de refracción del medio en el que la luz se propaga.<sup>3.1</sup> Este hecho ha dado lugar a una intensa actividad científica multidisciplinar en campos tan diversos como biosensores,<sup>3.2-3.4</sup> energía,<sup>3.5-3.7</sup> catálisis,<sup>3.8</sup> óptica,<sup>3.9</sup> almacenamiento de información<sup>3.10</sup> o medicina.<sup>3.11,3.12</sup> En estas aplicaciones se explota tanto la capacidad de localización del cam-

po EM por debajo de la longitud de onda como el aumento de interacción radiación-materia a la que da lugar.

Los SPs surgen de la interacción entre la radiación EM incidente y la excitación colectiva de los electrones libres del metal inducida por esta radiación.<sup>3.13</sup> Esta oscilación de la densidad de carga puede ser tanto confinada en la interfase metal-dieléctrico como en todo el volumen del metal. Dependiendo de la geometría considerada se pueden encontrar plasmones soportados por superficies metálicas planas, polaritones de plasmón superficial (SPPs), y plasmones soportados por nanopartículas (NPs) metálicas.<sup>3.14</sup> En estas últimas un haz de luz incidente de longitud de onda mucho mayor que las dimensiones de la NP induce la excitación colectiva de la nube electrónica de las NPs, como consecuencia de la fuerte interacción con la luz incidente. Esta oscilación, confinada en la superficie de las NPs,<sup>3.15</sup> se denomina plasmón localizado en superficie (LSP) y es fuertemente dependiente tanto del tamaño<sup>3.16,3.17</sup> y la forma<sup>3.17-3.19</sup> de la NP como de su entorno.<sup>3.17,3.20</sup> Debido a los procesos de dispersión en el caso de las NPs la excitación del LSP por parte de la radiación externa incidente no requiere de un medio acoplador como en el caso de los SPPs.<sup>3.21</sup> Para los SPPs el vector de onda de la luz incidente es siempre menor que el de los SPPs por lo que es imposible que los fotones incidentes se acoplen a los mismos. Para resolver esto existen soluciones basadas en el uso de prismas, configuraciones de Kretschmann<sup>3.22</sup> y Otto,<sup>3.23</sup> o de corrugaciones.<sup>3.24</sup> En el caso de las NPs los procesos de dispersión La posición espectral de esta resonancia también es dependiente del metal, lo que permite seleccionar un material u otro dependiendo del intervalo espectral de interés, por ejemplo: el oro,<sup>3.25,3.26</sup> la plata,<sup>3.17,3.25,3.27</sup> el cobre<sup>3.28</sup> o el aluminio<sup>3.29,3.30</sup> presentan esta resonancia en el intervalo visible del espectro EM.

En este capítulo se demuestra cómo se puede modificar de forma controlada la absorción óptica de NPs de oro integradas en estructuras fotónicas unidimensionales (1D). Esta modificación se basa en la interacción de los modos propios de la cavidad y los LSPs de las NPs. Para ello se depositan de manera alterna suspensiones de NPs de óxidos metálicos formando estructuras fotónicas que albergan tanto nanoesferas como *nanorods* de oro (protegidas con dióxido de silicio) mediante la técnica de deposición en fase líquida *spin-coating* (ver Sec. 2.2). Posteriormente, se lleva a cabo la caracterización óptica de las muestras que permite observar cambios de la absorptancia en los intervalos de longitud de onda diseñados *a priori*, demostrando que nuestro método proporciona un medio fiable y versátil para modificar la absorción óptica originada en las resonancias plasmónicas de NPs metálicas con forma y tamaño arbitrario. Los cambios observados se discuten en base a la dependencia espectral y espacial del campo EM en el interior de la estructura fotónica.

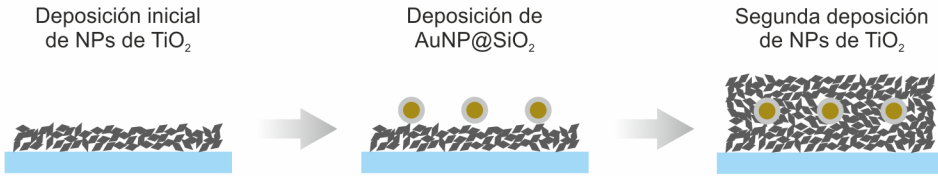
### 3.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro protegidas por dióxido de silicio

La dependencia del LSP con el tamaño y forma de la NP proporciona un grado de libertad a la hora de obtener una respuesta óptica deseada. Por otro lado, la estructura que alberga las NPs metálicas proporciona otra forma de control de la absorción vía la distribución del campo EM en ella. Previamente en nuestro grupo se ha conseguido una modificación de la absorción óptica de NPs metálicas (diámetro  $d \approx 30$  nm) integradas en resonadores ópticos fabricados con NPs dieléctricas.<sup>3.31</sup> Sin embargo, ni el tamaño y forma ni la posición de las NPs metálicas en el interior de la cavidad habían sido aprovechados para un mejor control de la respuesta óptica. La combinación de estos parámetros permite un mayor control de la interacción radiación-materia en posiciones espectrales bien definidas, lo que da lugar a una absorción óptica que puede ser diseñada.

Para ello, en este estudio se sintetizaron tanto nanoesferas ( $\text{AuNS@SiO}_2$ ) de mayores dimensiones (diámetro  $d \approx 200$  nm) como *nanorods* ( $\text{AuNR@SiO}_2$ ) (relación de aspecto 2:1) de oro recubiertos de dióxido de silicio. Este tipo de NPs se denomina *core-shell*. El crecimiento controlado de la capa dieléctrica sobre la superficie de las NPs metálicas y su composición (usualmente  $\text{SiO}_2$ ) permite eliminar la dependencia de la absorción óptica con el entorno dieléctrico que las alberga puesto que el SPP está confinado en una región espacial de dimensiones inferiores a este recubrimiento. Además, esta capa dieléctrica apantalla las interacciones entre partículas vecinas.<sup>3.32</sup> Estas NPs *core-shell* fueron sintetizadas siguiendo procedimientos previamente reportados por Liz-Marzán et al.,<sup>3.26,3.33</sup> descritos en la Sec. 2.2.1.3. De las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) que se muestran en la Fig. 2.13 se extraen unas dimensiones de 113@35 nm, con un diámetro total de aproximadamente 183 nm para las  $\text{AuNS@SiO}_2$  y de 60x15@16x16 nm, con un tamaño total de aproximadamente 92x47 nm para los  $\text{AuNR@SiO}_2$ . Las dimensiones del recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  fueron elegidas teniendo en cuenta un espesor suficiente tanto para minimizar las interacciones entre núcleos vecinos como para eliminar la dependencia de la absorción con el medio externo.<sup>3.31</sup>

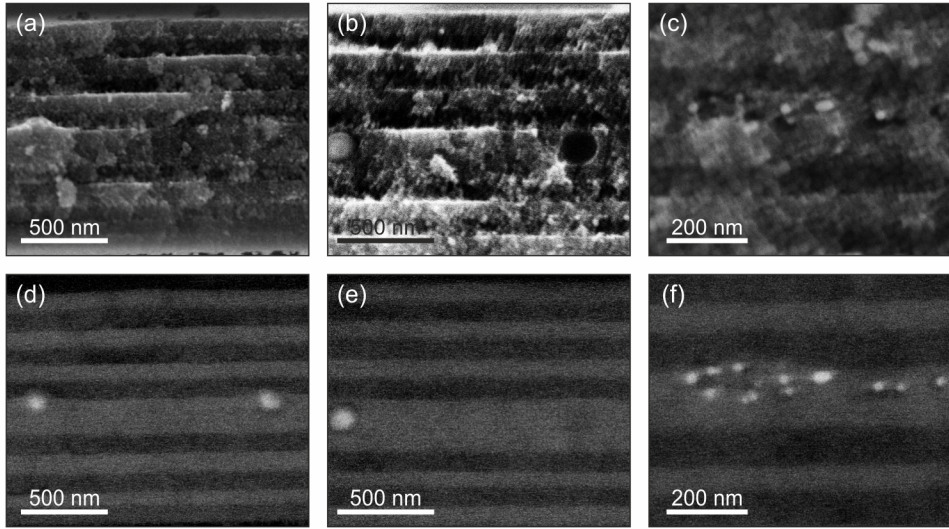
### 3.3. Resonadores ópticos que incorporan nanopartículas de oro

Los resultados presentados en este capítulo se obtuvieron analizando resonadores ópticos que integran tanto  $\text{AuNS@SiO}_2$  como  $\text{AuNR@SiO}_2$ , los cuales se fabricaron alterando la periodicidad de cristales fotónicos unidimensionales (1DPCs) mediante la inclusión de una capa intermedia de  $\text{TiO}_2$  *dopada*



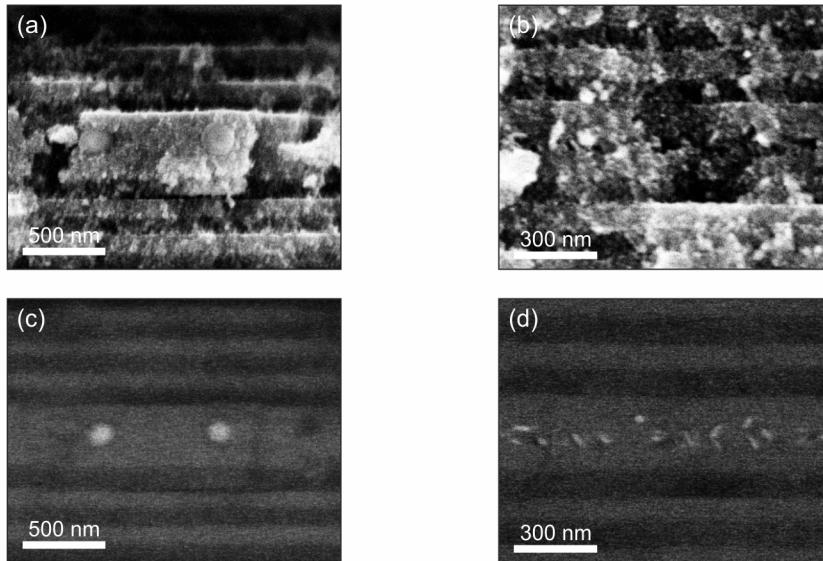
**Figura 3.1:** Proceso de fabricación en tres pasos de la capa que integra las NPs metálicas.

con diferentes NPs metálicas a la que se denomina defecto o cavidad. Las estructuras fotónicas que albergan esta cavidad son deposiciones alternas, sobre sustratos planos de vidrio, de suspensiones de NPs dieléctricas ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ) mediante la técnica de *spin-coating* tal y como se describe en la Sec. 2.2.2.1. Tanto la síntesis de las NPs de  $\text{TiO}_2$  como la preparación de las suspensiones usadas ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ) para la fabricación de los resonadores ópticos está descrita en detalle en la Sec. 2.2.1.1 y 2.2.1.2. Ambas suspensiones se prepararon en metanol con una concentración de 4 %peso ( $\text{TiO}_2$ ) y 3 %peso ( $\text{SiO}_2$ ). Para aumentar el control sobre la posición espacial de la capa de NPs de oro en el interior de la cavidad la capa se depositó en tres pasos (Fig. 3.1): una deposición inicial de  $\text{TiO}_2$ , una segunda de las NPs de oro y una última de  $\text{TiO}_2$ , quedando así la cavidad constituida de la forma:  $\text{TiO}_2\text{--AuNP@SiO}_2\&\text{TiO}_2\text{--TiO}_2$ . La primera deposición de  $\text{TiO}_2$  (1 %peso) forma una capa uniforme sobre la que se depositan las NPs de oro (100  $\mu\text{L}$  de suspensiones al 0.5 %peso (nanoesferas) y 1.1 %peso (*nanorods*) en etanol alcanzando una velocidad de rotación de 3500 rpm, con una rampa de aceleración de 8100 rpm  $\text{s}^{-1}$ . Finalmente se deposita una segunda capa de  $\text{TiO}_2$  (1 %peso), a una velocidad de rotación menor que la primera, con el fin de cubrir los intersticios entre las NPs metálicas y formar una capa superior uniforme de espesor similar a la inferior. La uniformidad de esta última deposición de  $\text{TiO}_2$  permite continuar el crecimiento coplanar del resonador albergando las NPs metálicas en el centro de la cavidad. En el Cap. 4 se presenta una mejora de esta técnica colocando emisores nanométricos ( $d \approx 30$  nm) en el interior de resonadores ópticos similares con un control aún mayor de la posición espacial de los mismos. La Fig. 3.2 muestra micrográficas obtenidas mediante SEM de secciones transversales de diferentes muestras que integran tanto  $\text{AuNS@SiO}_2$  como  $\text{AuNR@SiO}_2$  con diferentes condiciones de deposición de la capa final ( $\text{TiO}_2$ ) de la cavidad. En ellas se aprecia cómo se consigue un apilamiento de las NPs de  $\text{TiO}_2$  en los intersticios de las NPs de oro. Sin embargo la capa superior de la cavidad no presenta un espesor similar a la inicial. Se puede comprobar así cómo las NPs *core-shell* de forma y tamaño arbitrario no modifican el orden a largo alcance de la estructura completa. Esta adaptabilidad es una propiedad fundamental de los espejos dieléctricos



**Figura 3.2:** (a-c) Micrografías SEM (electrones secundarios) de la sección transversal de resonadores ópticos que contienen tanto AuNS@SiO<sub>2</sub> (a) y (b) como AuNR@SiO<sub>2</sub> (c). (d-e) Micrografías de las mismas zonas mostradas en (a-c), colectando electrones retrodispersados que permiten una clara diferenciación de los distintos elementos que componen la estructura.

fabricados con NPs, lo que les confiere una elevada calidad óptica y versatilidad. El pequeño tamaño de las NPs de TiO<sub>2</sub> les permite empaquetarse creando una capa uniforme cuando se depositan sobre superficies rugosas. En nuestro grupo esta propiedad se ha demostrado previamente en diversos trabajos en los que se han integrado componentes activos de forma arbitraria en este tipo de estructuras.<sup>3.31, 3.34, 3.35</sup> Con un control preciso sobre los parámetros de deposición de la capa superior de la cavidad se consigue el espesor deseado. En la Fig. 3.3 se recogen micrografías SEM de secciones transversales representativas de estas estructuras con las NPs metálicas en el centro de la cavidad. Para poder evaluar el efecto de la cavidad sobre las NPs se fabricaron dos tipos de referencias, de forma que se pudiera estudiar la respuesta óptica de las NPs y de la cavidad por separado. Para las NPs se prepararon estructuras de referencia bajo idénticas condiciones, salvo que fuera de una estructura multicapa, es decir, la cavidad (TiO<sub>2</sub>–AuNP@SiO<sub>2</sub>&TiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>) crecida directamente sobre sustratos planos de vidrio. Estas muestras de referencia permiten conocer la absorción óptica de las NPs metálicas sin el efecto del entorno fotónico de un resonador óptico y así poder comparar con la absorción de las mismas en el interior de una cavidad óptica. Para la cavidad se fabricaron resonadores similares en estructura fotónica sin ningún tipo de NP metálica, con la cavidad de la forma: TiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>. Estas muestras se fabricaron con la idea de verificar



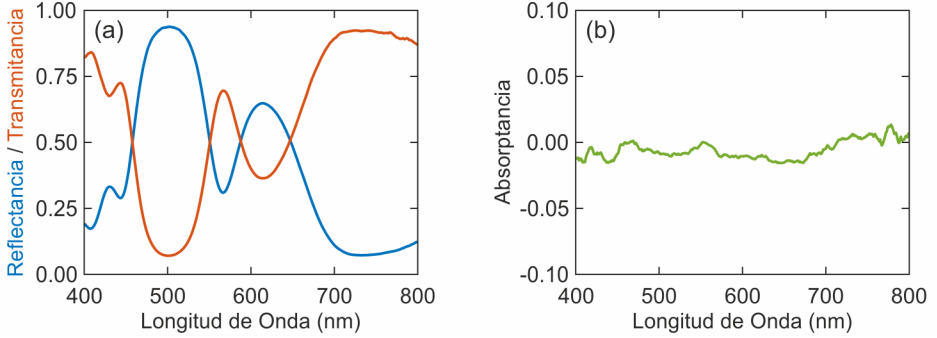
**Figura 3.3:** (a-b) Micrografías SEM (electrones secundarios) de secciones transversales de resonadores ópticos que contienen AuNS@SiO<sub>2</sub> (a) y AuNR@SiO<sub>2</sub> (b). (c-d) Micrografías análogas, colectando electrones retrodispersados, de las mismas estructuras.

la exactitud en la caracterización óptica llevada a cabo posteriormente. Estas estructuras de control carecen de absorción óptica en el intervalo espectral estudiado ( $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ) al estar fabricadas con NPs de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, transparentes en esas frecuencias, por lo que permiten una calibración del sistema de medida empleado en este estudio.

Las micrografías SEM presentadas en esta sección se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de barrido (Hitachi. FE-SEM S5200) trabajando a 5 kV, colectando tanto electrones secundarios como retrodispersados.

### 3.3.1. Caracterización óptica

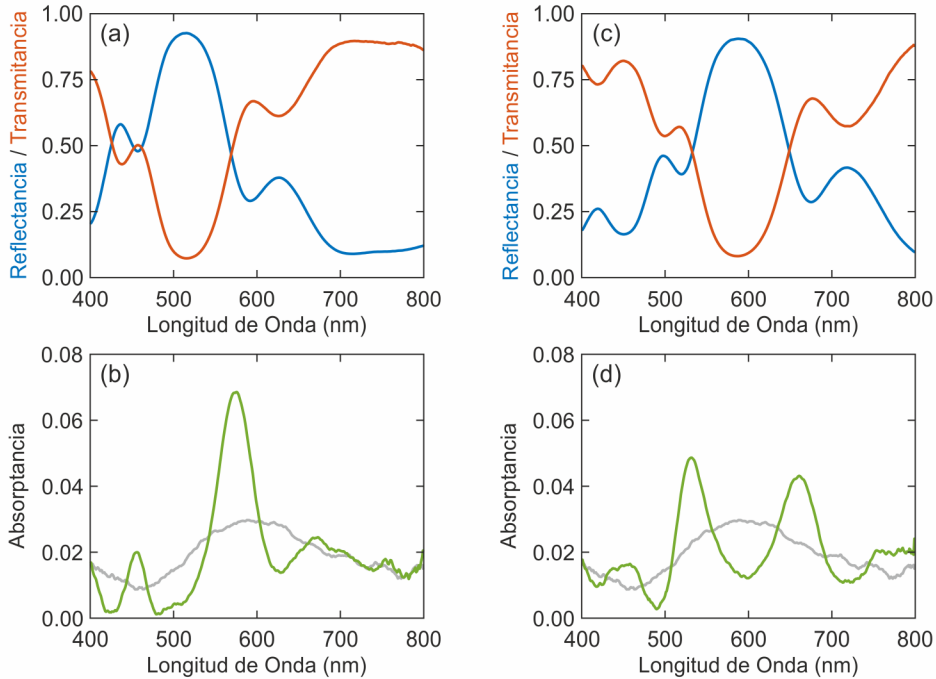
Para evaluar el efecto de incluir NPs metálicas en resonadores ópticos sobre la absorción de las primeras, se lleva a cabo una caracterización óptica de los distintos sistemas en estudiados. Esta caracterización consiste en medir tanto la reflectancia total ( $R_t$ ) como la transmitancia total ( $T_t$ ) con el fin de extraer la absorptancia ( $A$ ) (ver Sec. 2.3.1). Para poder asociar la absorptancia del sistema a la absorción óptica de las NPs metálicas integradas se caracteriza de igual forma la muestra de control (resonador sin NPs metálicas). En la Fig. 3.4 se muestran tanto las medidas experimentales de  $R_t$  y  $T_t$ , Fig. 3.4a, como la absorptancia, Fig. 3.4b, obtenida según la Ec. (2.25). Debido a que la muestra



**Figura 3.4:** (a) Espectros de  $R_t$  (azul) y  $T_t$  (rojo) del resonador óptico usado como muestra de control, es decir, sin NPs de oro. (b) Espectro de  $A$  obtenido según la Ec. (2.25) a partir de los resultados mostrados en (a).

de control no esta formada por ningún componente con absorción óptica en el intervalo  $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$  el análisis de este espectro de absorptancia nos permite estimar el error de la medida en torno a un  $\pm 1.5\%$ .

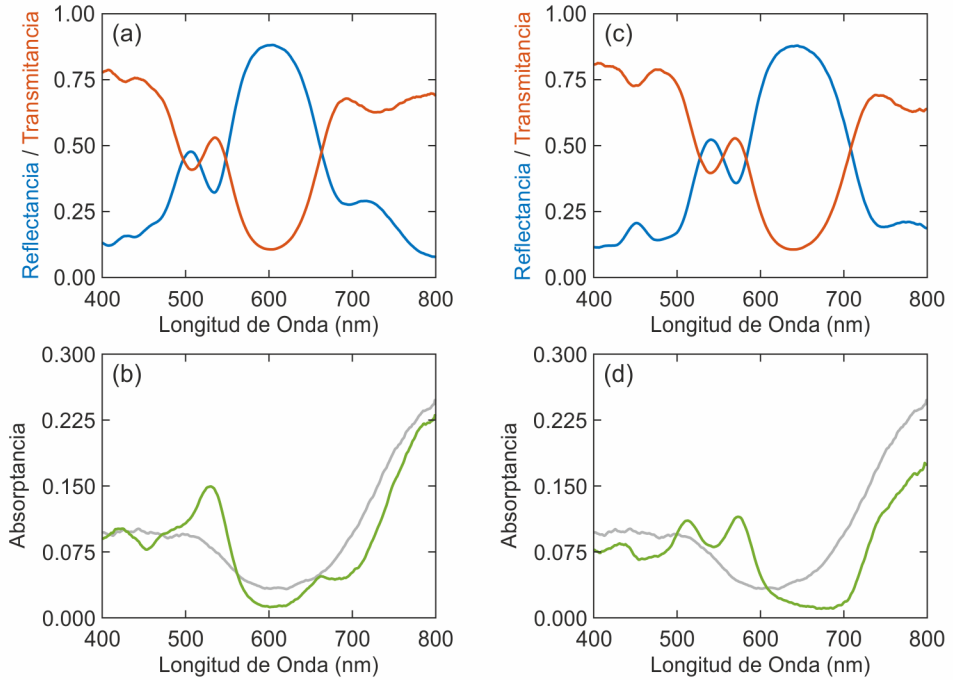
La versatilidad de este método de integración de NPs metálicas en 1DPC permite diseñar y fabricar dos estructuras similares con distinto parámetro de red. De esta forma demos desplazar espectralmente los modos de la cavidad y, de esta forma, estudiar su interacción con la absorción propia de las NPs. La Fig. 3.5 muestra la  $R_t$ ,  $T_t$  y  $A$  de dos resonadores que contienen AuNS@SiO<sub>2</sub>. En este caso, debido al espesor necesario de la capa central para albergar las nanoesferas, se observan dos modos resonantes en lugar de la típica respuesta óptica de este tipo de estructuras en las que solo se observa un modo resonante debido al menor espesor de la cavidad (ver Sec. 1.2.1.1). En las Fig. 3.5b y Fig. 3.5d también se muestra el espectro de  $A$  correspondiente a la muestra de referencia (curva gris, idéntica cavidad óptica integrando AuNP@SiO<sub>2</sub> fuera de una estructura multicapa), lo que nos permite hacer una comparación directa entre las absorptancias de la misma capa que integra NPs de oro dentro y fuera de un entorno fotónico controlado. En ambos resonadores se puede observar la diferencia de absorptancia de una capa de AuNS@SiO<sub>2</sub> de idénticas características dependiendo de la posición espectral de las resonancias plasmónicas con respecto a los modos de cada resonador. Mientras que la referencia presenta una absorción espectralmente ancha, característica de nanoesferas de oro de grandes dimensiones (con un máximo en torno a  $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ ), los resonadores muestran picos de absorptancia mucho más estrechos e intensos localizados espectralmente en  $\lambda \approx 576 \text{ nm}$  para el primer resonador (Fig. 3.5b) y  $\lambda \approx 530 \text{ nm}$  y  $\lambda \approx 660 \text{ nm}$  para el segundo (Fig. 3.5d) correspondiendo con las resonancias de la cavidad y evidenciando el efecto de estas sobre la absorción de las NPs metálicas. En el caso del primer resonador el efecto de la segunda resonancia ( $\lambda \approx 475 \text{ nm}$ ) se minimiza forzando que coincidan su



**Figura 3.5:** (a) Espectros de reflectancia total (azul) y transmitancia total (rojo) de un resonador óptico que integra AuNS@SiO<sub>2</sub>. (b) Espectro de absorbancia del resonador (verde) comparado con la absorbancia de la muestra tomada como referencia (gris). (c-d) Mismo set de resultados para un resonador de distinto parámetro de red.

posición espectral con un mínimo de absorción óptica de las NPs metálicas. En el caso de resonadores que integran *nanorods* (Fig. 3.6) el análisis es significativamente diferente debido a los dos modos plasmónicos localizados en superficie que presentan este tipo de morfologías. Estas NPs presentan un modo transversal ( $\lambda_T \approx 520$  nm) y un modo longitudinal ( $\lambda_L \approx 840$  nm), como puede observarse en las Fig. 3.6b y Fig. 3.6d, como consecuencia de la dependencia de la polarizabilidad con la sección eficaz de extinción para NPs de forma asimétrica.<sup>3.33</sup> Para albergar estos *nanorods* se diseñaron resonadores cuyo modo de cavidad coincidiese con el modo plasmónico transversal (Fig. 3.6a y Fig. 3.6c). Al igual que en el caso de las nanoesferas se observa un aumento de la absorción en una región espectralmente estrecha ( $\lambda \approx 530$  nm, Fig. 3.6b y en  $\lambda \approx 570$  nm, Fig. 3.6d). Además, tanto el espectro como la intensidad de la luz absorbida asociada al modo longitudinal ( $\lambda > 650$  nm) no se ven afectadas debido a la ausencia de modos resonantes propios de la estructura fotónica en ese intervalo espectral. Esto corrobora la versatilidad de este método para sintonizar la absorción de NPs metálicas, de forma arbitraria,





**Figura 3.6:** (a) Espectros de reflectancia total (azul) y transmitancia total (rojo) de un resonador óptico que integra AuNR@SiO<sub>2</sub>. (b) Espectro de absorptancia del resonador (verde) comparado con la absorptancia de la muestra tomada como referencia (gris). (c-d) Mismo set de resultados para un resonador de distinto parámetro de red.

Muestra	Capa	AuNS@SiO <sub>2</sub> (nm)	AuNR@SiO <sub>2</sub> (nm)
Resonador 1	TiO <sub>2</sub>	80 ± 11	106 ± 13
	SiO <sub>2</sub>	95 ± 10	104 ± 14
	Cavidad	229	286
Resonador 2	TiO <sub>2</sub>	85 ± 12	129 ± 7
	SiO <sub>2</sub>	125 ± 11	78 ± 15
	Cavidad	265	340

**Tabla 3.1:** Espesores de cada una de las capas que forman las muestras estudiadas.

diseñando el entorno fotónico que las alberga.

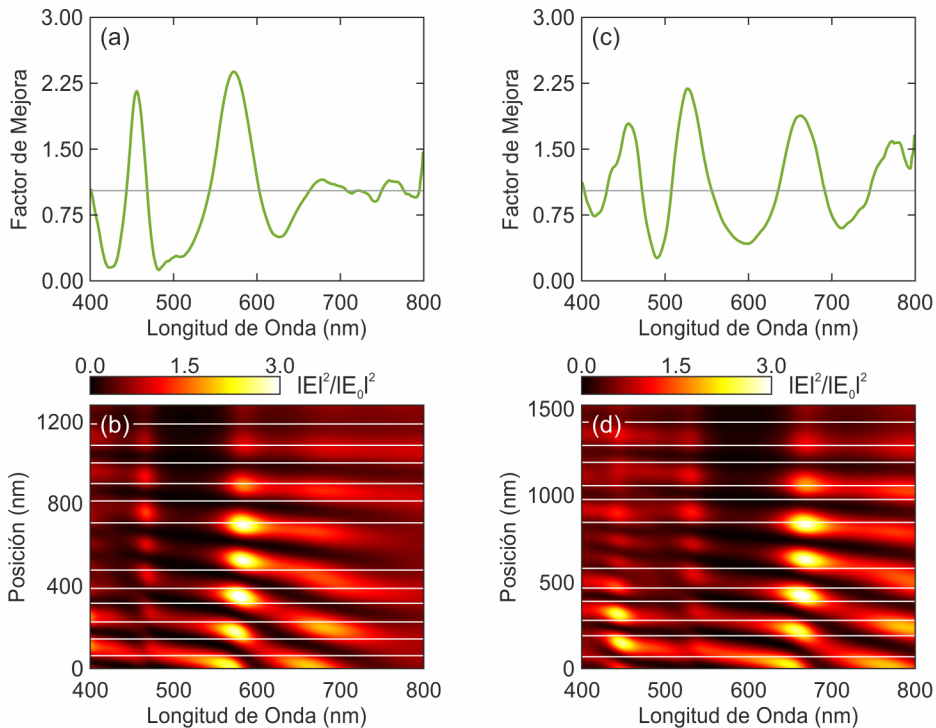
Los espesores de cada una de las capas que forman las estructuras descritas se detallan en la Tabla 3.1. Estos espesores se extraen de ajustes a los espectros experimentales mediante el método combinado algoritmos genéticos (GAs)-método de la matriz de transferencia (TMM).

### 3.3.2. Análisis de la modificación de la absorción óptica

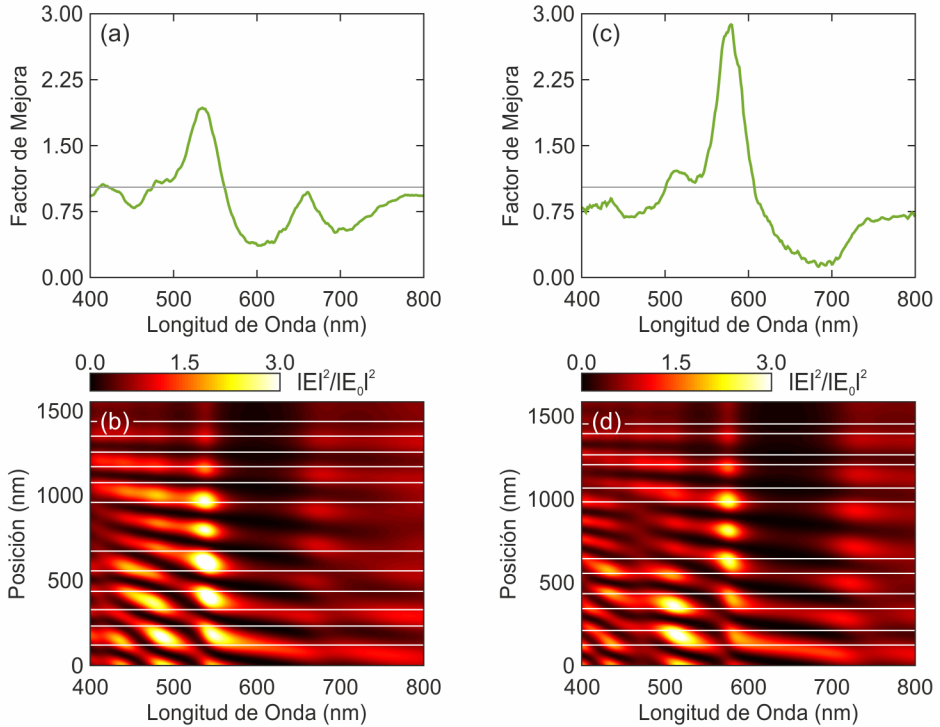
Para correlacionar los cambios en absorción óptica observados con los fenómenos que tienen lugar en el interior de la estructura fotónica definimos el factor de mejora,  $\eta(\lambda)$ , como el ratio de la absorptancia de los resonadores que contienen NPs de oro y sus referencias correspondientes,

$$\eta(\lambda) = \frac{A_{\text{res}}(\lambda)}{A_{\text{ref}}(\lambda)}. \quad (3.1)$$

Este factor de mejora espectral permite cuantificar de manera más precisa el cambio en la absorción óptica de las NPs metálicas que los espectros de absorptancia mostrados en las Fig. 3.5b, Fig. 3.5d, Fig. 3.6b y Fig. 3.6d ya que estos últimos no desacoplan la absorción de referencia de las NPs metálicas. Este factor de mejora y la distribución espacial y espectral de la intensidad de campo eléctrico en el resonador óptico, calculada considerando una onda



**Figura 3.7:** (a-b) Factor de mejora (a) y distribución espacial y espectral del campo eléctrico (b) en el interior de un resonador óptico (resonador 1) que integra AuNS@SiO<sub>2</sub>. Las líneas horizontales muestran las interfaces entre los distintos tipos de capas que forman la estructura. (c-d) Mismo set de resultados para un resonador de distinto parámetro de red (resonador 2).



**Figura 3.8:** (a-b) Factor de mejora (a) y distribución espacial y espectral del campo eléctrico (b) en el interior de un resonador óptico (resonador 1) que integra AuNR@SiO<sub>2</sub>. Las líneas horizontales muestran las interfaces entre los distintos tipos de capas que forman la estructura. (c-d) Mismo set de resultados para un resonador de distinto parámetro de red (resonador 2).

plana externa incidente sobre la estructura en la dirección de la periodicidad (ver Sec. 2.1.1), se muestra en las Fig. 3.7 y Fig. 3.8 para el caso de las nanofibras y los *nanorods*, respectivamente. La escala de color muestra la intensidad de campo espectral (eje  $x$ ) y espacial (eje  $y$ ) a lo largo de la estructura. Las líneas horizontales muestran las interfaces entre los distintos tipos de capas que forman la estructura (TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>) estando la interfase de entrada (aire-multicapa) situada en  $y = 0$ . A partir de esta comparación se puede concluir que los picos de absorptancia observados en el caso de los resonadores que integran NPs metálicas se deben a un aumento en la interacción entre las NPs metálicas y la luz de frecuencias que acopla a los modos resonantes propios de la cavidad. Además, para frecuencias cercanas al borde del *gap* fotónico de mayor energía también se observa un refuerzo del campo eléctrico en el interior de la cavidad. Este fenómeno de localización de campo eléctrico en este borde de banda de la estructura también produce un aumento de absorción<sup>3,36</sup> y contribuye al complejo patrón de picos observados en los espectros

de  $\eta(\lambda)$ . Por otro lado, la absorptancia disminuye para frecuencias dentro del *gap* fotónico debido a la propiedad de la estructura de impedir a la radiación incidente penetrar en la misma. Esta comparación ilustra cómo el aumento o disminución espectral de la intensidad de campo eléctrico en este tipo de estructuras proporciona una mayor o menor interacción radiación-materia. Esto implica una mayor o menor probabilidad de absorción por parte de las NPs metálicas.

Estas estructuras híbridas, fónicas-plasmónicas, proporcionan una nueva vía de control de la respuesta óptica derivada de las resonancias plasmónicas localizadas en la superficie de NPs metálicas. Además, la naturaleza porosa y accesible de la estructura final permite a componentes de distinto índice de refracción fluir por el interior de la estructura, lo que provocaría una modificación de la respuesta óptica<sup>3.31,3.37,3.38</sup> de la multicapa y por tanto de la absorción óptica de las NPs metálicas. Así, el sistema completo supone un material base en la detección de compuestos químicos<sup>3.37</sup> o biológicos.<sup>3.39</sup> Tanto el control en la localización de campo EM en regiones espaciales y espectrales concretas como la versatilidad de este tipo de estructuras para albergar NPs de forma y tamaño arbitrarios permitirán emplear estas estructuras en campos diversos que se beneficiarían de una elevada interacción radiación-materia como la fotocatalisis, la energía o la iluminación.

### 3.4. Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado la versatilidad de los resonadores ópticos 1D para albergar NPs metálicas de tamaño y forma arbitrarios así como para modificar la absorción óptica originada por los LSPs. Se ha demostrado que la técnica de *spin-coating* permite obtener resonadores de la calidad óptica necesaria, fabricados con NPs dieléctricas, para el estudio de la interacción entre las resonancias fónicas, debidas a los modos localizados en la cavidad, y plasmónicas, localizadas en la superficie de NPs metálicas. Debido al complejo patrón de la distribución (espacial y espectral) de la intensidad de campo eléctrico en el interior de este tipo de estructuras se precisa llevar a cabo un diseño basado en el cálculo de la misma para conseguir una distribución espectral de absorción a medida.

## Bibliografía

---

- [3.1] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1998. (Citado en página 63.)
- [3.2] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, “Biosensing with plasmonic nanosensors,” *Nature Materials*, vol. 7, no. 6, pp. 442–453, 2008. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2162> (Citado en página 63.)
- [3.3] A. G. Brolo, “Plasmonics for future biosensors,” *Nature Photonics*, vol. 6, no. 11, pp. 709–713, 2012. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2012.266> (Citado en página 63.)
- [3.4] M. Li, S. K. Cushing, and N. Wu, “Plasmon-enhanced optical sensors: a review,” *Analyst*, vol. 140, pp. 386–406, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C4AN01079E> (Citado en página 63.)
- [3.5] H. A. Atwater and A. Polman, “Plasmonics for improved photovoltaic devices,” *Nature Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2629> (Citado en páginas 2, 63 y 107.)
- [3.6] M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. S. Kumar, V. D’Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner, and H. J. Snaith, “Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 2, pp. 438–445, 2011, pMID: 21194204. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl1031106> (Citado en página 63.)
- [3.7] S. Carretero-Palacios, A. Jiménez-Solano, and H. Míguez, “Plasmonic nanoparticles as light-harvesting enhancers in perovskite solar cells: A user’s guide,” *ACS Energy Letters*, vol. 1, no. 1, pp. 323–331, 2016. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00138> (Citado en páginas 2 y 63.)

- [3.8] M. J. Kale, T. Avanesian, and P. Christopher, “Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures,” *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 1, pp. 116–128, 2014. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/cs400993w> (Citado en páginas 2 y 63.)
- [3.9] R.-M. Ma, R. F. Oulton, V. J. Sorger, and X. Zhang, “Plasmon lasers: coherent light source at molecular scales,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 7, no. 1, pp. 1–21, 2013. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/lpor.201100040> (Citado en páginas 2 y 63.)
- [3.10] D. O’Connor and A. V. Zayats, “Data storage: The third plasmonic revolution,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 7, pp. 482–483, Jul. 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.137> (Citado en página 63.)
- [3.11] L. C. Kennedy, L. R. Bickford, N. A. Lewinski, A. J. Coughlin, Y. Hu, E. S. Day, J. L. West, and R. A. Drezek, “A new era for cancer treatment: Gold-nanoparticle-mediated thermal therapies,” *Small*, vol. 7, no. 2, pp. 169–183, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201000134> (Citado en páginas 2 y 63.)
- [3.12] R. Huschka, A. Barhoumi, Q. Liu, J. A. Roth, L. Ji, and N. J. Halas, “Gene silencing by gold nanoshell-mediated delivery and laser-triggered release of antisense oligonucleotide and siRNA,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 7681–7691, 2012, pMID: 22862291. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nn301135w> (Citado en páginas 2 y 63.)
- [3.13] D. Pines and D. Bohm, “A collective description of electron interactions: II. collective vs individual particle aspects of the interactions,” *Physical Review*, vol. 85, pp. 338–353, Jan 1952. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.85.338> (Citado en página 64.)
- [3.14] M. Pelton, J. Aizpurua, and G. Bryant, “Metal-nanoparticle plasmonics,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 2, no. 3, pp. 136–159, 2008. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/lpor.200810003> (Citado en página 64.)
- [3.15] E. Hutter and J. Fendler, “Exploitation of localized surface plasmon resonance,” *Advanced Materials*, vol. 16, no. 19, pp. 1685–1706, 2004. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400271> (Citado en página 64.)
- [3.16] S. Link, , and M. A. El-Sayed, “Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles,” *The Journal of*

- Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 21, pp. 4212–4217, 1999. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp984796o> (Citado en página 64.)
- [3.17] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, , and G. C. Schatz, “The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp026731y> (Citado en página 64.)
- [3.18] C. L. Nehl and J. H. Hafner, “Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, pp. 2415–2419, 2008. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B714950F> (Citado en página 64.)
- [3.19] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, “Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 15, pp. 6755–6759, 2002. [Online]. Disponible: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/116/15/10.1063/1.1462610> (Citado en página 64.)
- [3.20] M. M. Miller and A. A. Lazarides, “Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 46, pp. 21 556–21 565, Nov. 2005. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp054227y> (Citado en página 64.)
- [3.21] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer US, 2007. (Citado en página 64.)
- [3.22] E. Kretschmann, “Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 241, pp. 313–324, Aug. 1971. (Citado en página 64.)
- [3.23] A. Otto, “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, 1968. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01391532> (Citado en página 64.)
- [3.24] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer, 1988. (Citado en página 64.)
- [3.25] Y. Sun and Y. Xia, “Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles,” *Science*, vol. 298, no. 5601, pp. 2176–2179, 2002.

[Online]. Disponible: <http://science.sciencemag.org/content/298/5601/2176> (Citado en página 64.)

- [3.26] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, and P. Mulvaney, “Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles,” *Langmuir*, vol. 12, no. 18, pp. 4329–4335, 1996. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la9601871> (Citado en páginas 37, 64 y 65.)
- [3.27] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, , and R. P. V. Duyne, “Nanosphere lithography: Tunable localized surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 45, pp. 10 549–10 556, 2000. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp002435e> (Citado en página 64.)
- [3.28] G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz, , and R. P. V. Duyne, “Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 7, pp. 1947–1952, 2007. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl070648a> (Citado en página 64.)
- [3.29] G. H. Chan, J. Zhao, G. C. Schatz, and R. P. V. Duyne, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular aluminum nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 36, pp. 13 958–13 963, 2008. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp804088z> (Citado en página 64.)
- [3.30] S. R. Ghanta and K. Muralidharan, “Chemical synthesis of aluminum nanoparticles,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, no. 6, pp. 1–10, 2013. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-013-1715-1> (Citado en página 64.)
- [3.31] O. Sánchez-Sobrado, G. Lozano, M. E. Calvo, A. Sánchez-Iglesias, L. M. Liz-Marzán, and H. Míguez, “Interplay of resonant cavity modes with localized surface plasmons: Optical absorption properties of bragg stacks integrating gold nanoparticles,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 18, pp. 2108–2112, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201004401> (Citado en páginas 6, 8, 65, 67, 74, 84 y 114.)
- [3.32] L. M. Liz-Marzán, , and P. Mulvaney, “The assembly of coated nanocrystals,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 30, pp. 7312–7326, 2003. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp027835b> (Citado en página 65.)
- [3.33] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and P. Mulvaney, “Gold nanorods: Synthesis, characterization and



- applications,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 17-18, pp. 1870 – 1901, 2005. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854505000287> (Citado en páginas 37, 65 y 70.)
- [3.34] O. Sánchez-Sobrado, M. E. Calvo, N. Nuñez, M. Ocaña, G. Lozano, and H. Míguez, “Environmentally responsive nanoparticle-based luminescent optical resonators,” *Nanoscale*, vol. 2, pp. 936–941, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B9NR00338J> (Citado en páginas 8, 67, 84 y 114.)
- [3.35] A. Jiménez-Solano, J. F. Galisteo-López, and H. Míguez, “Fine tuning the emission properties of nanoemitters in multilayered structures by deterministic control of their local photonic environment,” *Small*, vol. 11, no. 23, pp. 2727–2732, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201402898> (Citado en páginas 67, 84, 114 y 122.)
- [3.36] N. A. R. Bhat and J. E. Sipe, “Optical pulse propagation in nonlinear photonic crystals,” *Physical Review E*, vol. 64, p. 056604, 2001. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.64.056604> (Citado en página 73.)
- [3.37] S. Colodrero, M. Ocaña, A. R. González-Elipe, and H. Míguez, “Response of nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals to ambient vapor pressure,” *Langmuir*, vol. 24, no. 16, pp. 9135–9139, 2008, pMID: 18630935. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la801210q> (Citado en páginas 7, 37 y 74.)
- [3.38] M. E. Calvo, S. Colodrero, N. Hidalgo, G. Lozano, C. Lopez-Lopez, O. Sanchez-Sobrado, and H. Miguez, “Porous one dimensional photonic crystals: novel multifunctional materials for environmental and energy applications,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 4800–4812, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C1EE02081A> (Citado en páginas 3, 6 y 74.)
- [3.39] K. A. Willets and R. P. V. Duyne, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 267–297, 2007, pMID: 17067281. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607> (Citado en página 74.)



# 4

## Control determinista de la fotoluminiscencia de fuentes de luz nanométricas integradas en resonadores ópticos

---

En este capítulo se demuestra la posibilidad de emplear métodos de procesado en solución para controlar de forma determinista la emisión de nanoesferas de poliestireno dopadas con colorante orgánico integrándolas en el interior de resonadores ópticos unidimensionales. Al igual que en el capítulo anterior las estructuras fotónicas se fabrican partiendo de suspensiones de nanopartículas dieléctricas. Se detalla cómo integrar las nanoesferas de poliestireno con un control nanométrico en el interior de la estructura fotónica así como la caracterización óptica, estacionaria y dinámica, del conjunto. Por último las modificaciones observadas se reproducen teóricamente con cálculos basados en los métodos de la matriz de transferencia y de las diferencias finitas en el dominio del tiempo.

### 4.1. Introducción

Las propiedades de emisión de una fuente de luz están determinadas directamente por su entorno fotónico mediante la densidad local de estados ópticos (LDOS).<sup>4.1</sup> Esta determina el número de estados fotónicos accesibles por unidad de frecuencia para cada punto espacial del sistema. Esta dependencia lleva a uno de los principales objetivos en el campo de la nanofotónica, el control de la LDOS en la vecindad de nanoemisores mediante una meticulosa ingeniería del entorno local de los mismos. De esta forma la tasa de decaimiento radiativo de un cierto emisor puede ser sintonizada y así su rendimiento cuántico (QY) mejorado, facilitando el camino hacia fuentes de luz más eficientes. Además el control sobre la LDOS abre una amplia vía hacia nuevas fuentes de luz no convencionales como los láseres sin umbral<sup>4.2</sup> o las fuentes emisoras de fotones individuales.<sup>4.3</sup>

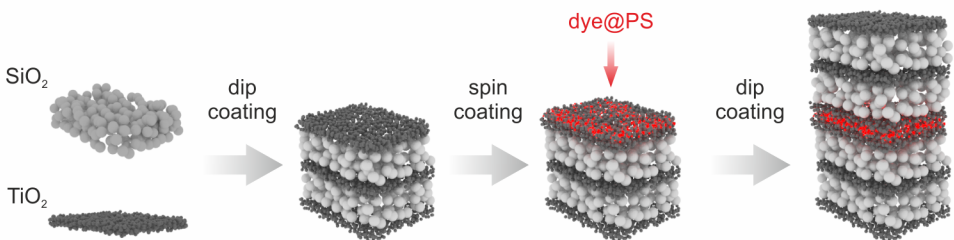
En las últimas décadas, tanto los sistemas plasmónicos<sup>4.4–4.11</sup> como los dieléctricos<sup>4.12</sup> han sido explorados como una plataforma de control sobre el en-

torno óptico de emisores de distinta naturaleza. Dentro de estos últimos la variación periódica, en el espacio, del índice de refracción proporciona una redistribución espectral y espacial de su LDOS. Esta redistribución puede dar lugar a una fuerte modulación de la emisión espontánea de los emisores integrados en ellos.<sup>4.2</sup> En este campo encontramos ejemplos tanto en sistemas unidimensionales (1D),<sup>4.13, 4.14</sup> bidimensionales (2D)<sup>4.15, 4.16</sup> como tridimensionales (3D).<sup>4.17</sup> En sistemas 2D y 3D colocar fuentes individuales de luz durante la fabricación en posiciones bien definidas de la estructura es un proceso costoso,<sup>4.18, 4.19</sup> sin embargo en los sistemas 1D el control preciso sobre la localización de los emisores en el interior de la estructura se hace más accesible desde el punto de vista de la fabricación, ya que los emisores se pueden colocar en una de las capas que forman la estructura, lo que implica un plano de LDOS constante. Esto permite el uso de cristales fotónicos unidimensionales (1DPCs) para obtener una modificación de la dinámica de emisión.<sup>4.13, 4.14, 4.20–4.22</sup> En los estudios previos en que se consigue un control determinista<sup>4.13, 4.15–4.17, 4.22</sup> de la LDOS no es asequible un escalado debido al método de fabricación, por lo general crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE). Por otro lado los que se desarrollan con métodos de fabricación de fácil escalado<sup>4.20, 4.21</sup> (usualmente métodos *sol-gel*) no permiten un control determinista de la LDOS debido a la presencia de nanoemisores en toda la estructura.

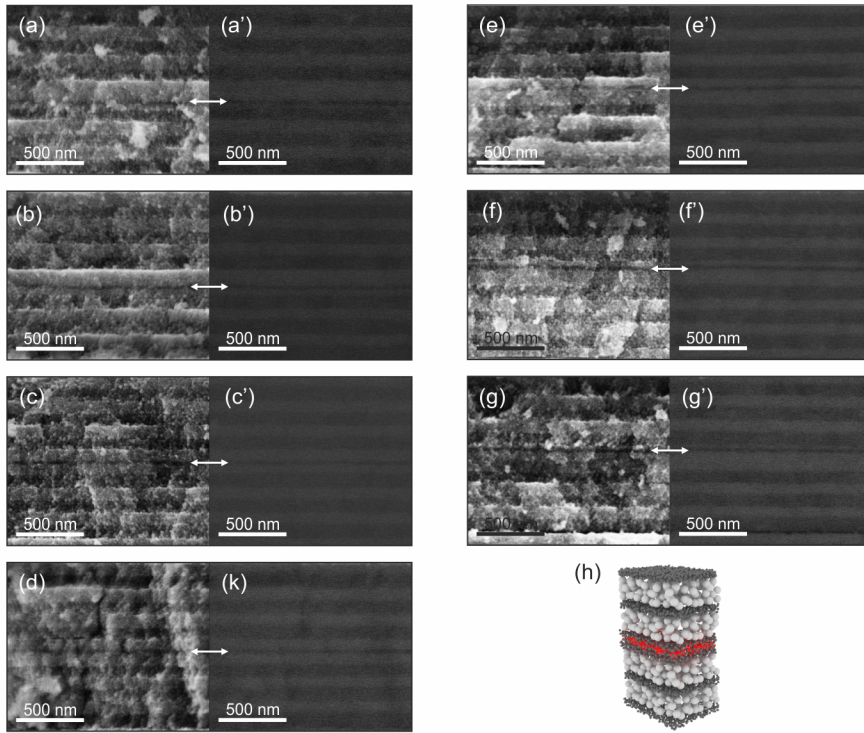
En este capítulo se presenta una aproximación basada en métodos de procesamiento en solución para controlar de forma determinista la emisión de nanoesferas de poliestireno (PS) dopadas con colorante orgánico (dye@PS) situándolas en el interior de resonadores ópticos 1D. Para ello se colocan monocapas de estas nanoesferas emisoras en diversas posiciones bien definidas dentro de una cavidad óptica. Posteriormente, se lleva a cabo una caracterización combinada de espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) estacionaria y emisión resuelta en tiempo. Mientras la primera da información sobre la dependencia de la intensidad y direccionalidad de la PL con la posición espacial de los emisores dentro de la cavidad, la segunda muestra cómo se pueden monitorizar cambios en la LDOS vía el tiempo de vida de los estados excitados propios de los emisores. Se demuestra cómo con esta serie de medidas macroscópicas se puede obtener información del entorno fotónico con una resolución espacial proporcionada por el tamaño de la *sonda*. Se obtienen cambios relativos en la tasa de decaimiento de los estados excitados en torno al 1%. Las pequeñas dimensiones de estas nanoesferas ( $d \approx 30$  nm) constituyen una *sonda* ideal para el estudio de la distribución de la LDOS en el interior de estructuras fotónicas como las estudiadas ya que no alteran las propiedades estructurales de las mismas. Los cambios observados se apoyan teóricamente con cálculos basados en los métodos de la matriz de transferencia (TMM, ver Sec. 2.1.1) y de las diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, ver Sec. 2.1.3).

## 4.2. Resonadores ópticos que incorporan nanoesferas poliméricas con colorante

Los resultados presentados en este capítulo se obtuvieron analizando resonadores ópticos que integran dye@PS, descritas en detalle en la Sec. 2.2.1.4. Estos resonadores se fabricaron mediante la inclusión de una cavidad óptica de  $\text{TiO}_2$  que integra una monocapa de dye@PS en diferentes posiciones de la misma, en el centro de una estructura periódica 1D. Estas estructuras fotónicas son 1DPCs que se obtienen mediante la deposición sucesiva y alterna de suspensiones de nanopartículas (NPs) dieléctricas ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ). Ambas suspensiones de NPs, descritas en la Sec. 2.2.1.1 y la Sec. 2.2.1.2, se diluyen en metanol con una concentración de 1 %peso y se depositan mediante la técnica de *dip-coating* (ver Sec. 2.2.2.2) a una velocidad de retirada de  $110 \text{ mm min}^{-1}$ . Para aumentar la resolución del espesor de cada una de las capas que forman la estructura, estas se depositan en varios pasos de la misma suspensión de NPs. Esto permite obtener un espesor mínimo de  $d \approx 30 \text{ nm}$  para las capas de  $\text{TiO}_2$  y de  $d \approx 40 \text{ nm}$  para las de  $\text{SiO}_2$ . En concreto para controlar la posición espacial de la monocapa de dye@PS en el interior de la cavidad esta se depositó en ocho pasos. Se interrumpe este proceso en diferentes etapas y se deposita una mezcla de NPs de  $\text{TiO}_2$  al 1 %peso en metanol y de dye@PS al 1 %peso en agua en una relación 2:8 mediante *spin-coating* con una rampa de aceleración de  $11340 \text{ rpm s}^{-1}$  y una velocidad final de rotación  $1500 \text{ rpm}$ . Con estos parámetros de deposición se forma una monocapa bien definida de dye@PS (Fig. 4.1). Este proceso combinado *dip/spin/dip-coating* da lugar a siete muestras estructuralmente idénticas con la misma monocapa de dye@PS en diferentes posiciones de la cavidad. La relación  $\text{TiO}_2$ :dye@PS de la mezcla depositada por *spin-coating* se optimizó para obtener una capa emisora, resistente a los procesos posteriores de *dip-coating*, lo más delgada posible cuya señal de PL pudiera ser detectada. La Fig. 4.2 muestra micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) de secciones transversales



**Figura 4.1:** Diagrama del proceso de fabricación de un resonador óptico que integra dye@PS en su cavidad mediante el proceso combinado *dip/spin/dip-coating*.



**Figura 4.2:** (a-g') Micrografías SEM de electrones secundarios (a-g) y retrodispersados (a'-g') de secciones transversales de idénticos resonadores ópticos que integran dye@PS en distintas posiciones de la cavidad. (h) Esquema de la estructura caracterizada.

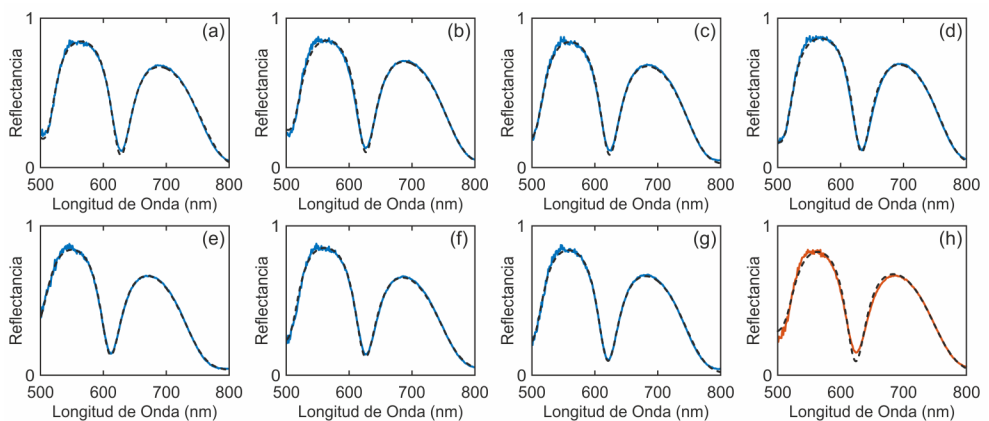
de las siete muestras fabricadas que integran una monocapa de dye@PS en la cavidad. En las micrografías de electrones secundarios (Fig. 4.2a-g) se aprecia la topografía de los diferentes tipos de capas que forman la estructura. Para obtener los espesores de cada una de estas capas así como la posición precisa de la capa de dye@PS en el interior de la cavidad se recurre a coleccionar electrones retrodispersados (Fig. 4.2a'-g'). En estas micrografías se aprecia un apilamiento de las NPs de TiO<sub>2</sub> continuo y suave sobre la monocapa de dye@PS que permite continuar el crecimiento de la estructura periódica manteniendo la calidad óptica de la misma. La monocapa de dye@PS aparece como una banda oscura dentro de otra banda mucho más ancha y clara correspondiente a la cavidad de TiO<sub>2</sub>. Esta incorporación de dye@PS en resonadores ópticos verifica lo señalado previamente sobre la capacidad de estas estructuras de integrar componentes ópticos debido a su naturaleza nanoparticulada.<sup>4.23-4.26</sup>

### 4.2.1. Caracterización óptica

Para evaluar el efecto estructural de incluir una monocapa de dye@PS en este tipo de resonadores ópticos se fabricó un resonador con idéntica estructura sin integrar una monocapa de dye@PS (muestra de control). Posteriormente se llevó a cabo una caracterización óptica de las distintas muestras que consistió en medir la reflectancia a incidencia normal de las mismas y posteriormente realizar un ajuste teórico mediante la combinación de un código de optimización basado en algoritmos genéticos (GAs, ver Sec. 2.1.2) y en el TMM (ver Sec. 2.1.1). Este ajuste teórico permite conocer los espesores de cada una de las capas que forman los resonadores. Los espectros experimentales, obtenidos usando un espectrofotómetro de transformada de Fourier acoplado a un microscopio (Bruker. IFS-66 FTIR, ver Sec. 2.3.2), junto con los ajustes obtenidos con el método combinado GAs-TMM se muestran en la Fig. 4.3.

De las medidas anteriores se puede extraer una posición espectral de la resonancia asociada al modo de la cavidad en incidencia normal de  $\lambda = 624 \pm 7$  nm además de una variación de la reflectancia máxima entre resonadores de  $\Delta R_{\text{máx}} \approx 1\%$  (Tabla 4.1). De ambos datos se puede concluir que se obtiene una alteración prácticamente nula de la respuesta óptica de los resonadores por contener la capa de dye@PS en distintas posiciones dentro de la cavidad. Así mismo, la integración de la monocapa de dye@PS no está introduciendo desorden adicional en la estructura.

Los valores de cada una de las capas que forman la estructura para todos los resonadores estudiados, obtenidos del ajuste teórico (GAs-TMM), junto a su desviación estándar se detallan en la Tabla 4.2. Esto evidencia la posibilidad



**Figura 4.3:** (a-g) Espectros de reflectancia experimentales (azul) y teóricos (negro) del conjunto de resonadores estudiados. (h) Espectro de reflectancia para un resonador con idéntica estructura que los mostrados en (a-g) sin integrar una capa de dye@PS (rojo) y su correspondiente ajuste teórico (negro).

	# Resonador							media $\pm \sigma$
	A	B	C	D	E	F	G	
$\lambda_{\text{res}}$ (nm)	628	627	624	634	612	626	621	$624 \pm 7$
$R_{\text{máx}}$	0.84	0.85	0.84	0.86	0.84	0.85	0.83	$0.84 \pm 0.01$

**Tabla 4.1:** Posición espectral ( $\lambda_{\text{res}}$ ) de la resonancia asociada a la cavidad óptica a incidencia normal y reflectancia máxima ( $R_{\text{máx}}$ ) de cada una de las muestras estudiadas.

# Capa	# Resonador							media $\pm \sigma$
	A	B	C	D	E	F	G	
1	124	117	124	124	122	118	121	$121 \pm 3$
2	86	93	97	94	90	102	98	$94 \pm 5$
3	123	127	114	113	120	115	110	$117 \pm 6$
4	87	88	100	97	97	99	99	$95 \pm 5$
5	128	115	126	125	114	118	116	$120 \pm 6$
6	101	97	81	87	98	87	93	$92 \pm 7$
Cavidad	232	233	245	244	240	244	237	$239 \pm 5$
7	89	81	91	85	80	92	83	$86 \pm 5$
8	124	124	111	116	110	114	115	$116 \pm 6$
9	86	78	77	75	77	75	82	$79 \pm 4$
10	109	111	124	123	112	114	112	$115 \pm 6$
11	78	76	82	76	77	75	76	$77 \pm 2$
12	128	129	133	130	135	138	124	$131 \pm 5$

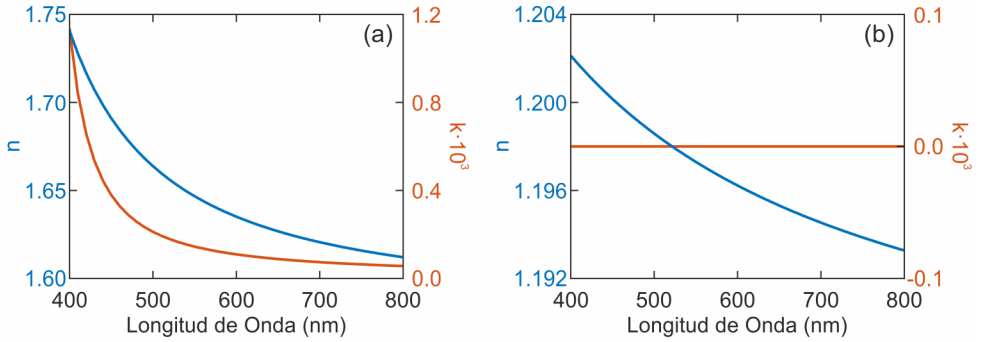
**Tabla 4.2:** Espesor (en nanómetros) de cada una de las capas que forman las muestras estudiadas.

de ejercer un control sobre el espesor de cada capa de  $\Delta d \approx 5\%$ , con lo que se puede concluir que este método de fabricación combinado, *dip/spin/dip-coating*, otorga la reproducibilidad necesaria para este estudio.

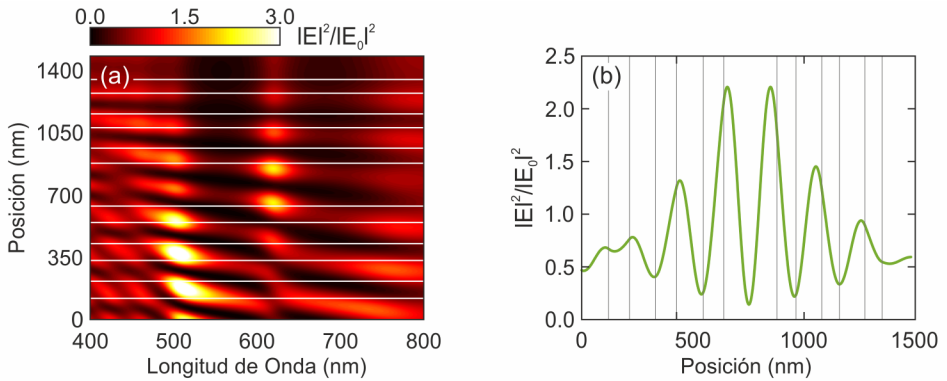
#### 4.2.2. Distribución espacial y espectral de la intensidad de campo eléctrico

Partiendo de los valores medios correspondientes al espesor de las capas que forman la estructura (Tabla 4.2) y los índices de refracción mostrados en la Fig. 4.4 se calcula, mediante el TMM (ver Sec. 2.1.1), la distribución espacial y espectral de la intensidad de campo eléctrico en el interior de la misma. Este cálculo supone una onda plana externa incidente sobre la estructura en la dirección de la periodicidad. Los índices de refracción mostrados en la Fig. 4.4





**Figura 4.4:** Dispersión de la parte real (azul) e imaginaria (rojo) del índice de refracción de capas porosas de  $\text{TiO}_2$  (a) y  $\text{SiO}_2$  (b) depositadas mediante la técnica de *dip-coating*.



**Figura 4.5:** (a) Distribución espacial y espectral de la intensidad de campo eléctrico en un resonador óptico cuyas capas tienen un espesor correspondiente al valor medio de cada una de las capas que forman las siete estructuras estudiadas (Tabla 4.2). Las líneas horizontales muestran las interfaces entre los distintos tipos de capas que forman la estructura. (b) Distribución monocromática ( $\lambda = 620 \text{ nm}$ ) del campo eléctrico a lo largo de la misma estructura mostrada en (a). Las líneas verticales muestran las interfaces entre los distintos tipos de capas que forman la estructura.

se obtuvieron de ajustes teóricos de la respuesta óptica de monocapas de los dos de materiales ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ) a la ecuación de Cauchy con absorción.<sup>4.27, 4.28</sup>

La Fig. 4.5a representa la distribución de la intensidad de campo eléctrico donde la escala de color muestra la intensidad de campo espectral (eje  $x$ ) y espacial (eje  $y$ ) a lo largo de la estructura. Las líneas horizontales señalan las interfaces entre los distintos tipos de capas que forman la estructura ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) estando la interfase de entrada (aire-multicapa) situada en  $y = 0$ . Este tipo de figura indica cómo se acopla un haz externo a los modos propios de la estructura. En ella se aprecia tanto la resonancia del modo asociado a la

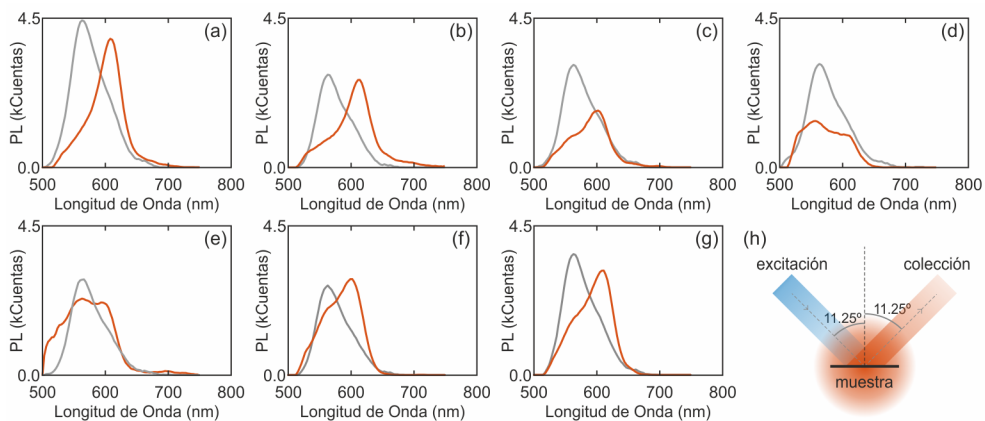
cavidad ( $\lambda_{\text{cav}} \approx 620$  nm), localizado espacialmente en el interior de la misma, como las de los bordes del *gap* fotónico ( $\lambda_{\text{borde}} \approx 500$  nm y  $\lambda_{\text{borde}} \approx 750$  nm). En una primera aproximación se puede descartar un cambio en la distribución de campo eléctrico de la estructura por la inclusión de la capa de dye@PS, ya que el índice de refracción de las nanoesferas de PS ( $n \approx 1.59$ ) y el de la capa porosa de TiO<sub>2</sub> que forma la cavidad son similares. Por otro lado, la Fig. 4.5b muestra la dependencia espacial de esta distribución de campo para una onda monocromática de longitud de onda igual a la de la resonancia de la cavidad,  $\lambda = 620$  nm. Las líneas verticales señalan la interfase entre capas.

### 4.3. Análisis de la modificación de fotoluminiscencia

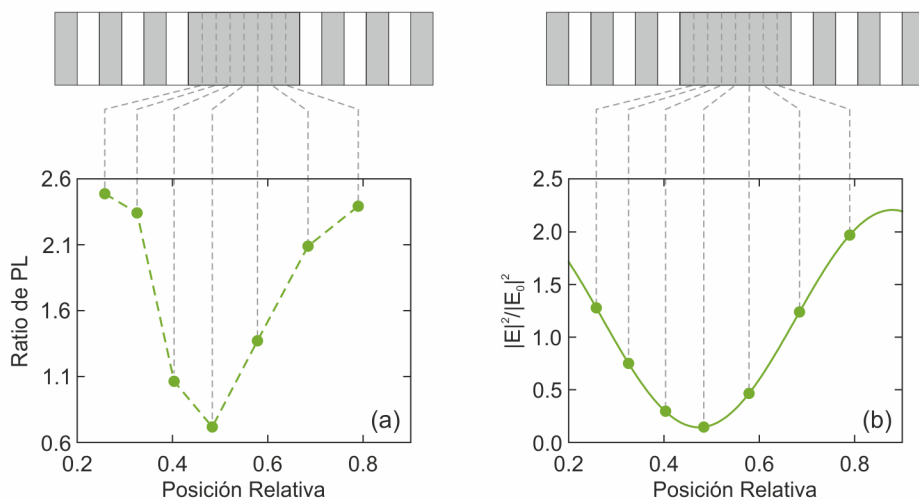
El siguiente paso en el estudio de las propiedades ópticas del sistema es una caracterización tanto estacionaria como dinámica de la PL de la monocapa de dye@PS integrada en los resonadores ópticos.

### 4.4. Caracterización estacionaria

Los espectros de PL que se muestran en la Fig. 4.6 se obtuvieron empleando un espectrofluorímetro (Horiba Jobin-Ybon. Fluorolog-3, ver Sec. 2.3.3) excitando con una lámpara de xenón de 450 W. Estos se tomaron para una longitud de onda de excitación de  $\lambda_{\text{exc}} = 480$  nm empleando filtros espectrales de 5 nm y 3 nm para la excitación y la emisión, respectivamente. Tanto la dirección de excitación como la de colección de la luz emitida se fijaron casi normales a la superficie de la muestra ( $\theta = 11.25^\circ$ ). Con estas condiciones de excitación se puede descartar una modificación de la excitación de la capa de dye@PS debida a efectos fotónicos propios de la estructura, ya que la intensidad de campo eléctrico en esta posición espectral y espacial es similar a la obtenida para una lámina homogénea de TiO<sub>2</sub>. Por tanto se espera que todos los cambios observados sobre la PL sean debidos exclusivamente al entorno óptico de los nanoemisores a la frecuencia de emisión. Junto a los espectros de PL de los siete resonadores estudiados, en la Fig. 4.6 se muestra también la PL medida para las muestras de referencia en idénticas condiciones. Las muestras consideradas como referencias son la misma cavidad que la integrada en los resonadores (TiO<sub>2</sub> con una monocapa de dye@PS en siete posiciones diferentes) depositada directamente sobre sustratos planos de vidrio usando el proceso combinado *dip/spin/dip-coating* descrito previamente en la Sec. 4.2. Es decir, capas gruesas de TiO<sub>2</sub> integrando la misma capa de dye@PS en distintas posiciones. Con la variación de la posición de la capa de emisores a lo



**Figura 4.6:** (a-g) Espectros de PL de los distintos resonadores en estudio (rojo) junto a los de sus correspondientes referencias (gris). (h) Esquema simple del montaje para la caracterización de la PL.



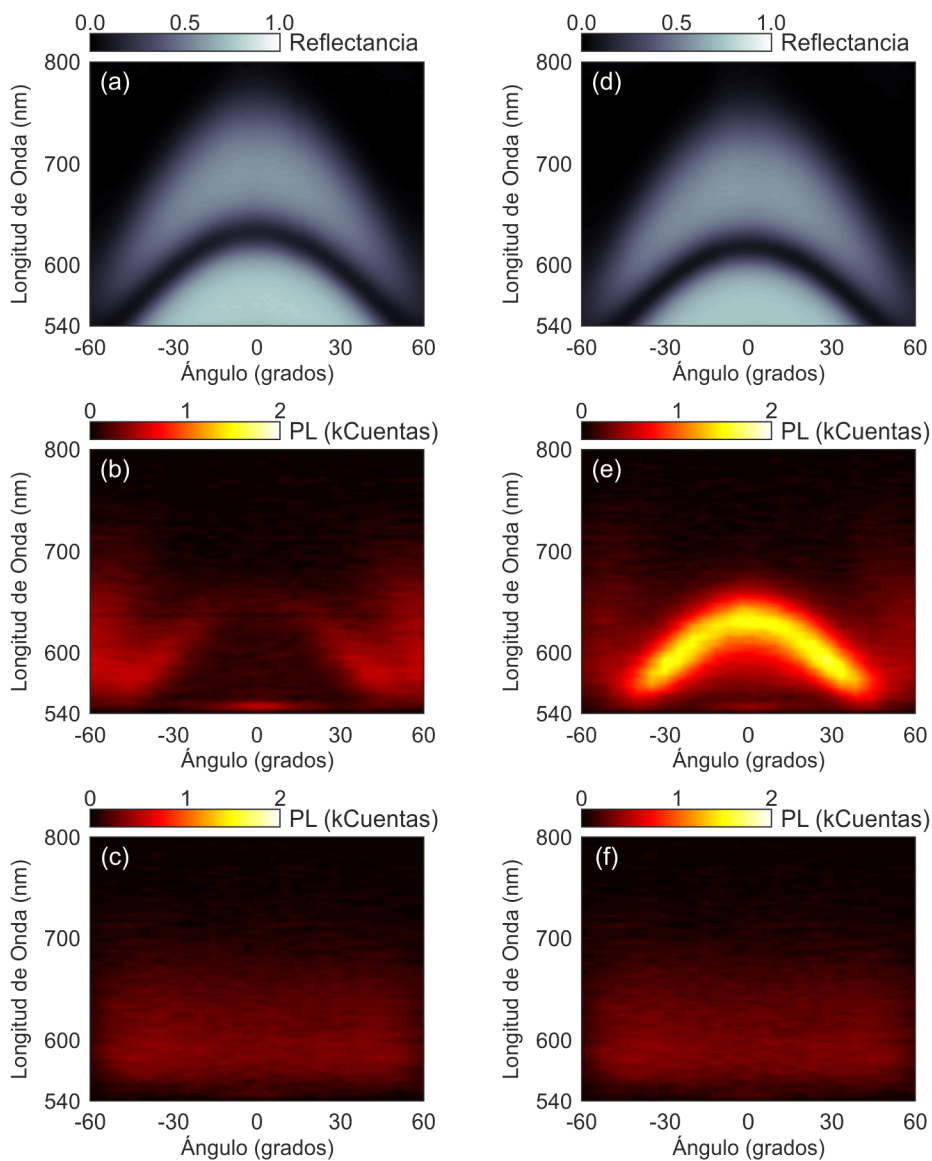
**Figura 4.7:** (a) Ratio entre la PL (a la longitud de onda del modo resonante) de resonadores que integran una capa de dye@PS en distintas posiciones de la cavidad y sus correspondientes referencias. (b) Intensidad de campo eléctrico en las mismas posiciones espaciales que las mostradas en (a). Los paneles superiores muestran esquemas de la posición relativa de la capa de dye@PS en el interior de la estructura.

largo de la cavidad se observa tanto un aumento (Fig. 4.6a, Fig. 4.6b, Fig. 4.6f y Fig. 4.6g) como una disminución (Fig. 4.6d) en la intensidad de PL respecto de las capas de referencia a la longitud de onda correspondiente al modo de la cavidad. Estos cambios en la PL están controlados por la LDOS parcial,<sup>4.29</sup> que considera los modos permitidos para la propagación de la luz a lo largo de la dirección de colección.

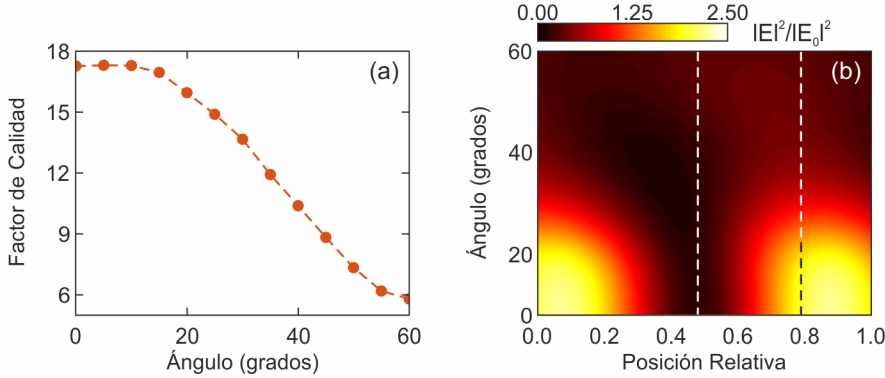
Representando el ratio entre la PL de cada resonador y su correspondiente referencia, a la longitud de onda del modo resonante, frente a la posición relativa de la capa de emisores dentro de la cavidad óptica (extraídas de las micrografías SEM de la Fig. 4.2) se observa una evolución continua de la PL (Fig. 4.7a). Desde un aumento cerca de los bordes de la cavidad hasta un mínimo situado aproximadamente en el centro de la misma. Estos ratios muestran una fuerte dependencia de la PL con la posición de los emisores en el interior de la estructura<sup>4.30</sup> imposible de resolver en sistemas en los cuales los emisores están distribuidos a lo largo de toda la estructura.<sup>4.20,4.21,4.30</sup> Junto al ratio de PL se muestra (Fig. 4.7b) la distribución de intensidad de campo eléctrico en las mismas posiciones espaciales y a la misma longitud de onda que en la Fig. 4.7a. En esta comparación se observa una tendencia prácticamente idéntica entre el ratio de PL y la intensidad de campo eléctrico calculada previamente en la Sec. 4.2.2 siendo la diferencia en valor absoluto notable. Si bien esta comparativa se apoya en el teorema de reciprocidad<sup>4.31–4.34</sup> las diferencias observadas se pueden explicar teniendo en cuenta que la intensidad del campo eléctrico se calcula suponiendo una onda plana externa propagándose por la estructura mientras que la luz emitida por la capa de dye@PS no puede ser descrita como una onda plana si no, más bien, como una colección de dipolos puntuales. Por otro lado, pese a la robustez del método de fabricación, existen imperfecciones estructurales que reducen los cambios predichos teóricamente. No obstante, con esta aproximación la tendencia general se reproduce de manera notable, describiendo la posibilidad de aumentar o disminuir la PL direccional de una fuente de luz en función de su posición en la cavidad.

Como se explica en el Cap. 1 una característica intrínseca de este tipo de estructuras 1D es la fuerte dependencia angular de su respuesta óptica. Haciendo uso de la espectroscopia basada en el plano de Fourier<sup>4.35</sup> (ver Sec. 2.3.4.1) se obtiene una caracterización óptica angular completa. Nuestro montaje experimental permite iluminar la misma área de la muestra con luz blanca o con luz monocromática ( $\lambda = 532$  nm). Esto permite obtener tanto los espectros de reflectancia como los de PL de la misma región de las muestras estudiadas.

En la Fig. 4.8 se muestran los espectros de reflectancia (Fig. 4.8a y 4.8d) y de PL (Fig. 4.8b y 4.8e) angulares para dos de los resonadores en estudio; integrando la capa de dye@PS en el centro (resonador  $\mathbb{D}$ ), cerca del borde de la cavidad (resonador  $\mathbb{G}$ ) y de sus correspondientes referencias (Fig. 4.8c y



**Figura 4.8:** (a) Espectro de reflectancia angular del resonador  $\mathbb{D}$ . (b-c) Espectros angulares de PL del resonador  $\mathbb{D}$  (b) y de su correspondiente referencia (c). (d-f) Mismo set de resultados para el resonador  $\mathbb{G}$ .



**Figura 4.9:** (a) Factor de calidad de la resonancia de la cavidad en función del ángulo de incidencia. (b) Distribución de intensidad de campo eléctrico en el interior de la cavidad en función de la dirección de la radiación incidente ( $\lambda = 620$  nm). Las líneas verticales muestran la posición de la capa de emisores en los resonadores  $\mathbb{D}$  ( $x_{rel} \approx 0.48$ ) y  $\mathbb{G}$  ( $x_{rel} \approx 0.79$ ).

4.8f). Estas medidas se realizan colectando únicamente el modo transversal magnético (TM) de la luz reflejada o emitida, obteniéndose para el modo transversal eléctrico (TE) un efecto similar tanto en la reflectancia como en la PL. Como se observó en las medidas de PL mostradas en la Fig. 4.6 el resonador  $\mathbb{D}$  muestra una inhibición en la emisión mientras que el  $\mathbb{G}$  muestra un refuerzo de la misma. Con esta caracterización se puede concluir cómo al colocar los emisores adecuadamente en la cavidad se puede controlar, además de la intensidad, la direccionalidad de su emisión.

Estos cambios se hacen menos notables a ángulos altos debido a la disminución del factor de calidad del resonador,

$$Q = \frac{f_{res}}{\Delta f}, \quad (4.1)$$

donde  $f_{res}$  es la frecuencia de la resonancia y  $\Delta f$  el ancho de banda a mitad de altura de la resonancia. La Fig. 4.9a muestra la dependencia del factor de calidad del resonador con el ángulo de incidencia de la radiación incidente. Además, como se ha comentado previamente en esta sección, en una primera aproximación la distribución de la intensidad de campo eléctrico en el interior de la estructura (ver Sec. 4.2.2) puede explicar los cambios en emisión. Esta distribución en el interior de la cavidad en función del ángulo de incidencia de la radiación incidente se muestra en la Fig. 4.9b. En ella se observa un aumento de la intensidad de campo eléctrico para ángulos altos para el resonador  $\mathbb{D}$  ( $x_{rel} \approx 0.48$ ) y una disminución de la misma para el resonador  $\mathbb{G}$  ( $x_{rel} \approx 0.79$ ). Este cálculo considera una onda externa monocromática con

longitud de onda igual a la del modo resonante ( $\lambda = 620$  nm).

## 4.5. Caracterización dinámica

Para completar el estudio de las propiedades ópticas del sistema se miden los cambios en la tasa de decaimiento de la emisión de la misma capa de dye@PS integrada en las distintas posiciones de la cavidad de un resonador óptico. Estas medidas se realizan en ausencia de cambios en el entorno químico de los emisores que afecten a las vías no radiativas de desexcitación de los mismos. Los resultados mostrados en esta sección se obtuvieron con la técnica de recuento de fotones individuales correlacionados en el tiempo (TCSPC, ver Sec. 2.3.3). Para esta caracterización se modificó el espectrofluorímetro (Horiba Jobin-Yvon. Fluorolog-3) con el que se obtuvieron los espectros de PL de la Sec. 4.3 acoplado una fuente de luz láser pulsada (Fianium SC400) trabajando con pulsos de baja potencia ( $\sim$ mW) y una anchura temporal de  $\Delta t = 900$  ps. Al igual que en la sección anterior la estructura fue excitada con luz monocromática de  $\lambda_{\text{exc}} = (480 \pm 2.5)$  nm fuera de cualquier efecto fotónico propio de la estructura multicapa. Para llevar a cabo la colección de luz se acopló un sistema de detección con sensibilidad a fotones individuales (Horiba Jobin-Yvon. Flurohub) colectando fotones de la longitud de onda del modo resonante de la cavidad, a incidencia normal, y una anchura espectral de  $\Delta\lambda = 5$  nm. Las medidas de la dinámica de la PL aquí descritas facilitan información solamente del entorno fotónico local de los emisores<sup>4.36</sup> ya que el entorno químico de los mismos permanece constante, gracias al encapsulado de PS de las nanosferas.

La Fig. 4.10 muestra los decaimientos experimentales de los siete resonadores estudiados junto a su ajuste a una distribución continua de tasas de decaimiento,<sup>4.37</sup>

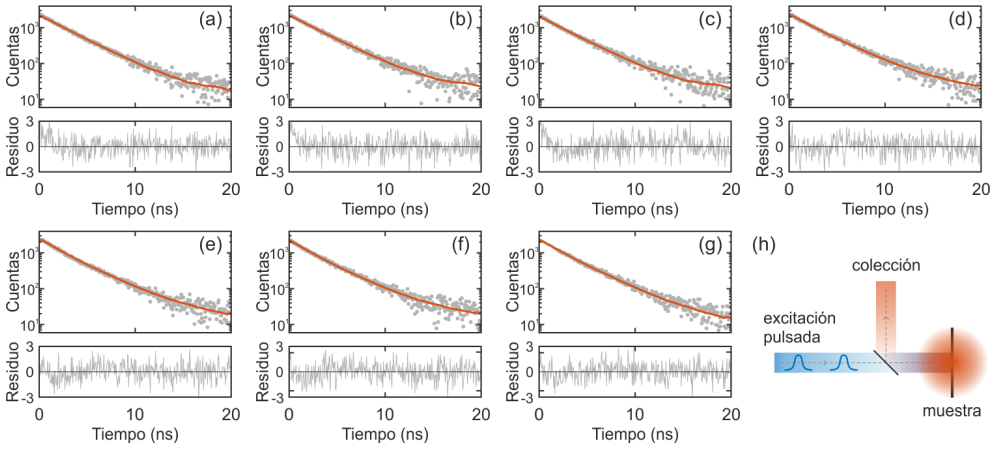
$$\int_0^{\infty} \rho(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma, \quad (4.2)$$

cuya distribución es una función *log-normal*,

$$\rho(\Gamma) = \frac{1}{\sigma\Gamma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln\Gamma-\mu}{\sigma}\right)^2}, \quad (4.3)$$

donde  $\Gamma$  es la tasa de decaimiento y  $\sigma$  y  $\mu$  son la desviación estándar y la media de su logaritmo, respectivamente. Con esta función se obtiene el mejor ajuste, con un valor de  $\chi^2 \in (1.1, 1.4)$  para todo los casos.

Atendiendo a la regla de oro de Fermi<sup>4.1</sup> los cambios en la dinámica de decaimiento de un emisor están directamente relacionados con cambios en la LDOS de su posición. De esta forma consideramos esta como una medida directa de los cambios en la LDOS. Esta dinámica de decaimiento de emisores a lo



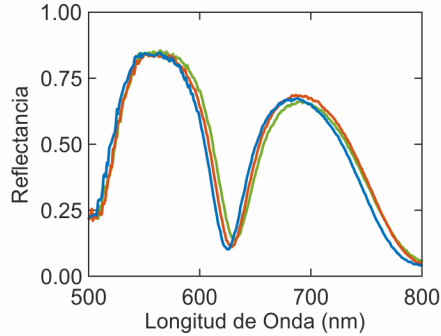
**Figura 4.10:** (a-g) Curvas experimentales de decaimiento (gris) para los diferentes sistemas en estudio junto a su ajuste a una distribución de decaimientos tipo *log-normal* (rojo). Los paneles inferiores muestran el residuo obtenido para cada uno de los ajustes. (h) Esquema simple del montaje para la caracterización de la dinámica de emisión.

largo de estructuras multicapa fue predicha previamente en una aproximación analítica.<sup>4.38</sup> A diferencia de análisis previos en sistemas fotónicos<sup>4.37</sup> en los cuales la existencia de una distribución de tasas de decaimiento se asocia a una distribución de los emisores en zonas de diferente LDOS, en nuestro estudio se asocia a la distribución intrínseca característica de las nanoesferas emisoras<sup>4.39</sup> ya que la capa de dye@PS se localiza en un plano de LDOS constante. Sin embargo, debido al diámetro de estas nanoesferas ( $d \approx 30$  nm) el resultado de nuestra medida es el promedio de la LDOS en ese espesor. Es decir, el tamaño de esta *sonda* determina la resolución espacial de la medida de la LDOS en nuestra aproximación. El posible motivo de ensanchamiento de la distribución de tasas de decaimiento debido a la heterogeneidad de las muestras se descartó ya que no se observa un cambio en la respuesta óptica de las mismas a lo largo de un área similar a las de iluminación ( $s = 0.9$  cm<sup>2</sup>). Esto se aprecia en la Fig. 4.11 donde se representa el espectro de reflectancia de una misma muestra en diferentes puntos del área de iluminación observada con un *spot* de  $s_0 = 1$  mm<sup>2</sup>. Esta medida se realizó con un espectrofotómetro de transformada de Fourier acoplado a un microscopio (Bruker. IFS-66 FTIR, ver Sec. 2.3.2). La Fig. 4.12 muestra los valores medios de los tiempos de vida ( $\tau_m$ ) obtenidos a partir de

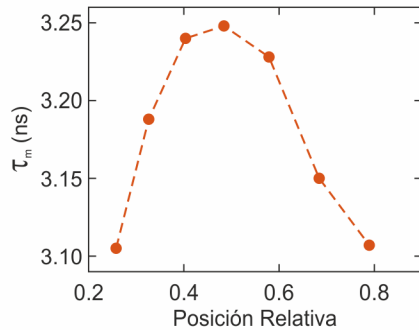
$$\tau_m = \frac{1}{\Gamma_m} \quad (4.4)$$

y de los valores medios de las distribuciones de las tasas de decaimiento ( $\Gamma_m$ ) de los ajustes de la Fig. 4.10. De estos ajustes se obtiene una anchura a mitad



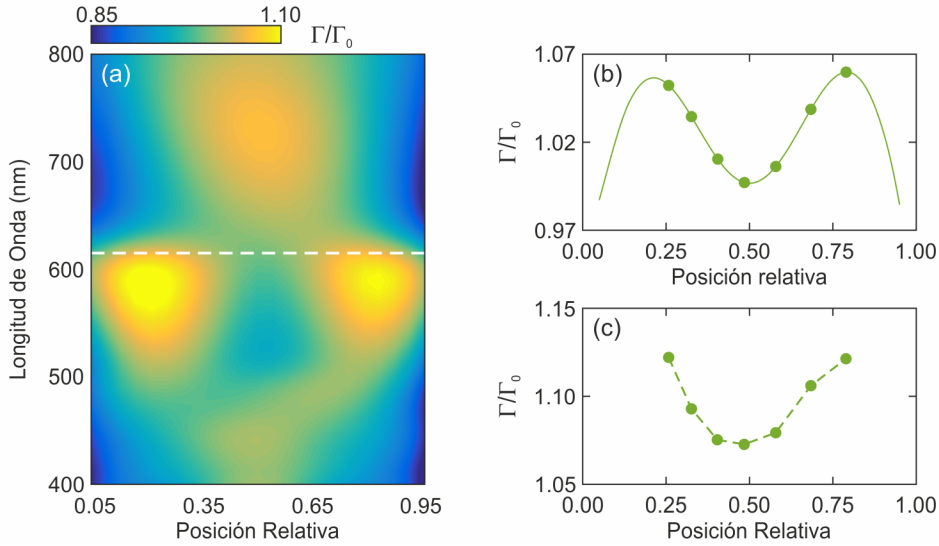


**Figura 4.11:** Espectros de reflectancia en distintos puntos de un resonador óptico que integra dye@PS.



**Figura 4.12:** Valor medio de la distribución de tiempos de vida de los estados excitados de los nanoemisores en las siete posiciones de la cavidad.

de altura de la distribución de tasas de decaimiento para todos los casos de  $\Delta\tau = (1 \pm 0.15)$  ns. Se observa una tendencia hacia decaimientos más rápidos cerca de los extremos de la cavidad y más lentos hacia el centro de la misma. Estos resultados experimentales se simulan mediante el método de las diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, ver Sec. 2.1.3). Para ello se emplea la misma estructura que en la Sec. 4.2.2 sustituyendo la onda plana externa incidente por un fuente de luz puntual e isotrópica (dipolo en tres orientaciones perpendiculares entre sí) en diferentes posiciones de la cavidad óptica. Se obtienen las tasas de decaimiento de la emisión del dipolo (ver Sec. 2.1.3.1) en función de su posición relativa en el interior de la cavidad. La distribución de estos decaimientos en función de la longitud de onda radiada ( $\lambda \in (400, 800)$  nm), por el dipolo y de su posición en el interior de la la estructura ( $\Gamma(\lambda, x)$ ) se muestran en la Fig. 4.13a. La comparativa de estos valores teóricos y los experimentales previamente mostrados en la Fig. 4.12 a la longitud de onda de colección se muestra en la Fig. 4.13b y 4.13c, respectivamente. Todos estos valores, tanto experimentales como teóricos, se normalizan a la tasa de decai-



**Figura 4.13:** (a) Tasa de decaimiento calculada en función de la longitud de onda y de la posición relativa ( $\Gamma(\lambda, x)$ ) de un dipolo isótropo a lo largo de la cavidad de los resonadores en estudio. La línea blanca discontinua muestra la posición espectral de la resonancia, medida en incidencia normal, de la cavidad. (b-c) Valores teóricos (b) y experimentales (c) a la longitud de onda correspondiente al estado de defecto en función de la posición relativa de los emisores en la cavidad. Todos los valores aquí mostrados se normalizan a la tasa de decaimiento del mismo dipolo en una muestra de control ( $\Gamma_0$ ).

miento del mismo dipolo en el centro de una muestra de control, es decir una capa de  $\text{TiO}_2$ , de espesor similar al de la cavidad con la capa de dye@PS en el centro de la misma depositada sobre vidrio. En el caso experimental el valor del tiempo de vida medio para la muestra de control es de  $\tau_m = 3.484$  ns. En esta comparación teórica-experimental (Fig. 4.13b y Fig. 4.13c) se observa una tendencia prácticamente idéntica aunque existe una ligera diferencia en valor absoluto, siendo los valores experimentales aproximadamente un 7% más altos que los teóricos. Si bien la capa de dye@PS no se tiene en cuenta en la simulación esta no debería modificar la respuesta del sistema ya que su índice de refracción ( $n \approx 1.59$ ) es similar al de la capa porosa de  $\text{TiO}_2$  en la que está integrada (ver Fig. 4.4). El origen de esta discrepancia está relacionado probablemente con el tamaño de las nanoesferas dye@PS ( $d \approx 30$  nm) ya que en la simulación se consideran emisores puntuales.

Los cambios observados en la tasa de decaimiento ( $\Gamma = \Gamma_R + \Gamma_{NR}$ ) son debidos únicamente a cambios en la componente radiativa ( $\Gamma_R$ ) ya que la componente no radiativa ( $\Gamma_{NR}$ ) permanece constante debido a la invariabilidad del entorno químico de los emisores. Así su QY se ve modificado a medida que varía su

	# Resonador						
	A	B	C	D	E	F	G
QY (%)	48.8	47.4	46.5	46.4	46.7	48.0	48.7

**Tabla 4.3:** QY estimados según la Ec. (4.5) correspondientes a cada uno de los resonadores descritos en el texto.

posición en la cavidad y viene dado por

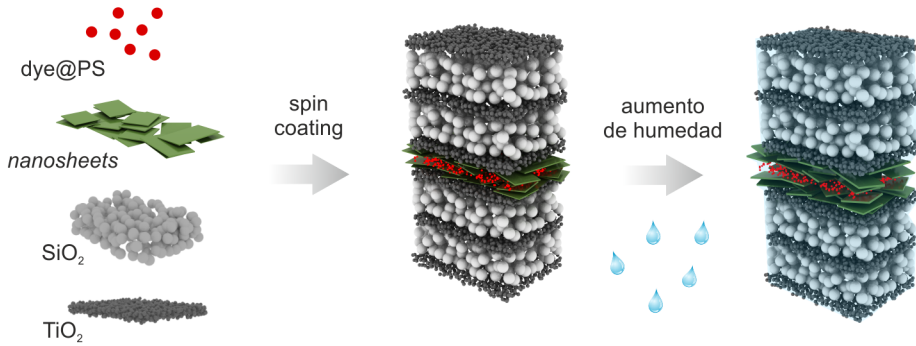
$$QY = \Gamma_R / (\Gamma_R + \Gamma_{NR}). \quad (4.5)$$

Partiendo de la determinación experimental del QY (ver Sec. 2.3.3) de las nanoesferas emisoras en suspensión,  $QY_{\text{susp}} = 25\%$ , y de su tasa de decaimiento,  $\Gamma_{\text{susp}} = 0.22 \text{ ns}^{-1}$ , podemos estimar un decaimiento no radiativo de  $\Gamma_{NR} = (1 - QY)\Gamma = 0.17 \text{ ns}^{-1}$ , con esto y la Ec. (4.5) se obtienen los valores de QY para las resonadores en estudio recogidos en la Tab. 4.3. En ella se observan cambios absolutos en el QY de  $\Delta QY \sim 3\%$

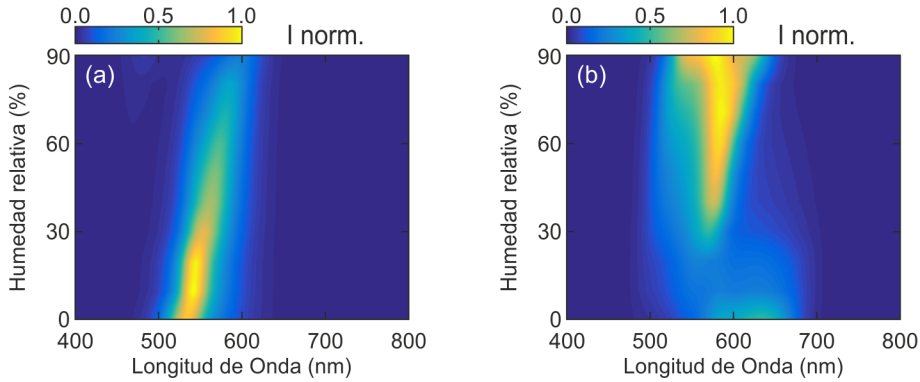
## 4.6. Sensor fotoluminiscente de humedad basado en nanosheets bidimensionales

En esta sección se presenta un resumen de los resultados obtenidos en colaboración con el grupo que lidera la Prof. Bettina Lotsch del Max Planck Institute for Solid State Research y de la Ludwig-Maximilians-Universität de Munich. Este trabajo es fruto de la combinación de las aproximaciones de diseño y fabricación desarrolladas en esta tesis y de los *nanosheets*<sup>4.40,4.41</sup> de ácido fosfatoantimónico  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  sintetizados en el grupo de la Prof. Lotsch. En esta colaboración se han obtenido estructuras fotónicas con respuesta fotoluminiscente variable en función de la humedad ambiente. La alta sensibilidad de estos *nanosheets* frente a los cambios de humedad<sup>4.42</sup> junto al control de la respuesta óptica de las estructuras fotónicas estudiadas en esta tesis motivaron la fabricación de una estructura tipo resonador óptico (ver Sec. 1.2.1.1) en la que la cavidad esté formada por estos *nanosheets* integrando a su vez una monocapa de dye@PS. Esta estructura es similar a la presentada en la Fig. 4.1 pero en este caso el defecto es de la forma: *nanosheets*–dye@PS–*nanosheets*. La Fig. 4.14 muestra un esquema del tipo de estructura estudiada.

Mediante un diseño basado en el método combinado GAs-TMM descrito en la Sec. 2.1.2 se determina la estructura del resonador que albergará la capa de defecto. Este diseño maximiza (o minimiza) el producto de la intensidad

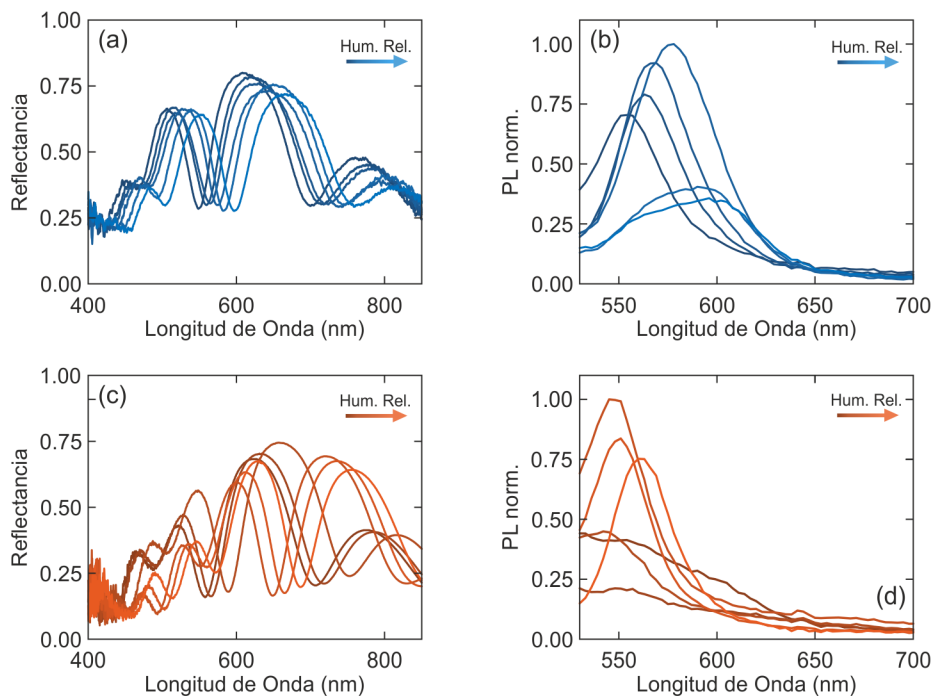


**Figura 4.14:** Esquema de la estructura estudiada que integra una cavidad óptica del tipo *nanosheets–dye@PS–nanosheets*.



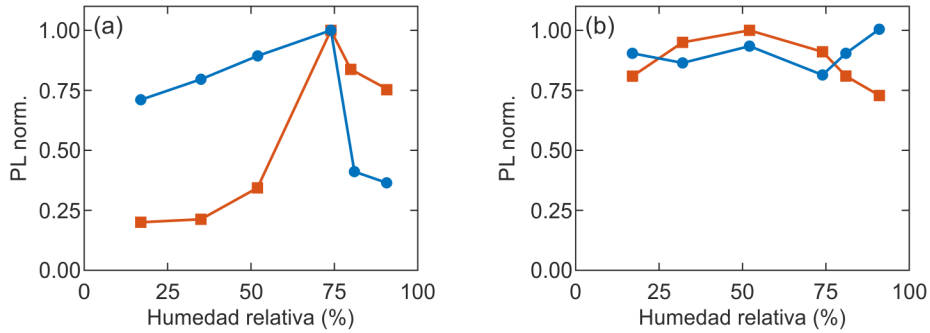
**Figura 4.15:** Intensidad de campo EM, en la posición de la cavidad óptica que contiene la monocapa de dye@PS, multiplicada por la intensidad de PL de una monocapa similar depositada sobre vidrio para el resonador  $\mathbb{A}$  que presenta un comportamiento *on–off* (a) y el resonador  $\mathbb{B}$  que presenta el comportamiento inverso, *off–on*, frente a un aumento de humedad.

de campo EM en el plano donde se encuentran las dye@PS y la intensidad de PL de una capa de dye@PS a medida que la humedad ambiental aumenta (o disminuye). De esta forma se obtienen dos estructuras distintas que a su vez albergan la monocapa de dye@PS en distintas posiciones relativas de la lámina de defecto, resonador  $\mathbb{A}$ :  $x = 1/2$  (sistema con comportamiento secuencial *on–off*) y resonador  $\mathbb{B}$ :  $x = 2/3$  (sistema con comportamiento secuencial *off–on*) frente a un aumento de la humedad. Este producto en función de la longitud de onda y de la humedad relativa para ambos resonadores se muestra en la Fig. 4.15. La intensidad de campo EM se calculó mediante el TMM (ver Sec. 2.1.1). La intensidad de PL empleada para estimar la respuesta de los resonadores se midió para una capa de dye@PS sobre vidrio utilizando la técnica descrita en la Sec. 2.3.3.



**Figura 4.16:** (a) Espectros de reflectancia del resonador **A** bajo diferentes condiciones de humedad relativa. (b) Espectros de intensidad de PL del sistema descrito en (a) bajo las mismas condiciones de humedad relativa. (c-d) Mismo set de resultados, reflectancia (c) e intensidad de PL (d) para el resonador **B**.

Un vez realizado el diseño se fabricaron estos dos resonadores ópticos con la idea de conseguir el comportamiento esperado. Estos resonadores se caracterizaron bajo distintas condiciones de humedad relativa siguiendo los procedimientos descritos en la Sec. 2.3.2 y la Sec. 2.3.3, respectivamente. Estos resultados se recogen en la Fig. 4.16. En ella se observa un comportamiento totalmente opuesto de la evolución de intensidad de PL frente a variaciones similares de humedad relativa dependiendo del resonador. Para mostrar con más claridad el comportamiento de estos sistemas frente a los cambios de humedad, en la Fig. 4.17 se muestran los máximos de la intensidad de PL para ambos sistemas junto a sus correspondientes referencias. Aquí se observa cómo a medida que varía la humedad ambiente entre  $\sim 10\%$  y  $\sim 90\%$  se producen cambios en la intensidad de PL entorno al  $\sim 75\%$ . Estos resultados comparan favorablemente con las simulaciones teóricas mostradas en la Fig. 4.15 y constituyen una prueba de concepto de la posibilidad de emplear las estructuras desarrolladas en este capítulo como sensores de humedad.



**Figura 4.17:** (a) Máximos de intensidad de PL del resonador A (azul) y del resonador B (rojo) bajo diferentes condiciones de humedad relativa. (b) Máximos de intensidad de PL de sus correspondientes referencias bajo las mismas condiciones de humedad.

## 4.7. Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado la versatilidad de los resonadores ópticos 1D para integrar nanoesferas de PS dopadas con colorantes orgánicos de pequeño tamaño que pueden ser usados como *sonda* para estudiar la LDOS de este tipo de estructuras. Se han medido cambios en la PL, tanto en intensidad como en direccionalidad, de emisores colocados en distintas posiciones de un resonador óptico. Se ha demostrado cómo, empleando medidas macroscópicas, se puede obtener información sobre el entorno fotónico de estructuras multicapa, con una resolución espacial nanométrica sobre la posición de los emisores en el interior de la cavidad. Este grado de control permite obtener variaciones de la tasa de decaimiento del orden del 1% asociadas a cambios en el entorno fotónico de la cavidad. Esta modificación determinista de las propiedades radiativas de emisores implica un control preciso sobre su rendimiento cuántico. Si bien estos resultados prueban la potencialidad de estos sistemas, el empleo de materiales dieléctricos con mayor contraste entre sus índices de refracción o de metales podría ayudar a obtener mayores cambios en la PL y el QY de emisores integrados en ellos. Se ha presentado una prueba de concepto del uso de este tipo de estructuras junto con *nanosheets* bidimensionales como material base para el desarrollo de sensores de humedad fotoluminiscentes.

## Bibliografía

---

- [4.1] L. Novotny, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006. (Citado en páginas 2, 35, 81, 93 y 151.)
- [4.2] E. Yablonovitch, “Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics,” *Physical Review Letters*, vol. 58, pp. 2059–2062, May 1987. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.2059> (Citado en páginas 2, 3, 81 y 82.)
- [4.3] P. Lodahl, S. Mahmoodian, and S. Stobbe, “Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 87, pp. 347–400, May 2015. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.87.347> (Citado en páginas 2 y 81.)
- [4.4] J. S. Biteen, D. Pacifici, N. S. Lewis, , and H. A. Atwater, “Enhanced radiative emission rate and quantum efficiency in coupled silicon nanocrystal-nanostructured gold emitters,” *Nano Letters*, vol. 5, no. 9, pp. 1768–1773, 2005, pMID: 16159221. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl051207z> (Citado en página 81.)
- [4.5] P. Bharadwaj and L. Novotny, “Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement,” *Optics Express*, vol. 15, no. 21, pp. 14 266–14 274, Oct 2007. [Online]. Disponible: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-15-21-14266> (Citado en página 81.)
- [4.6] M. H. Chowdhury, J. Pond, S. K. Gray, and J. R. Lakowicz, “Systematic computational study of the effect of silver nanoparticle dimers on the coupled emission from nearby fluorophores,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 30, pp. 11 236–11 249, 2008, pMID: 19777130. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp802414k> (Citado en página 81.)
- [4.7] M. Kuttge, F. J. G. de Abajo, and A. Polman, “Ultrasmall mode volume plasmonic nanodisk resonators,” *Nano Letters*, vol. 10,

no. 5, pp. 1537–1541, 2010, PMID: 19813755. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl902546r> (Citado en página 81.)

- [4.8] J. R. Lakowicz, Y. Shen, S. D’Auria, J. Malicka, J. Fang, Z. Gryczynski, and I. Gryczynski, “Radiative decay engineering 2. effects of silver island films on fluorescence intensity, lifetimes and resonance energy transfer,” *Analytical Biochemistry*, vol. 301, no. 2, pp. 261 – 277, 2002. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003269701955034> (Citado en página 81.)
- [4.9] J. R. Lakowicz, “Radiative decay engineering 3. surface plasmon-coupled directional emission,” *Analytical Biochemistry*, vol. 324, no. 2, pp. 153–169, Jan. 2004. [Online]. Disponible: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2737403/> (Citado en página 81.)
- [4.10] I. Gryczynski, J. Malicka, Z. Gryczynski, and J. R. Lakowicz, “Radiative decay engineering 4. experimental studies of surface plasmon-coupled directional emission,” *Analytical Biochemistry*, vol. 324, no. 2, pp. 170–182, Jan. 2004. [Online]. Disponible: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2740992/> (Citado en página 81.)
- [4.11] J. R. Lakowicz, “Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission,” *Analytical Biochemistry*, vol. 337, no. 2, pp. 171–194, Feb. 2005. [Online]. Disponible: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2763912/> (Citado en página 81.)
- [4.12] K. J. Vahala, “Optical microcavities,” *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 839–846, Aug. 2003. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nature01939> (Citado en páginas 2 y 81.)
- [4.13] G. Björk, S. Machida, Y. Yamamoto, and K. Igeta, “Modification of spontaneous emission rate in planar dielectric microcavity structures,” *Physical Review A*, vol. 44, pp. 669–681, Jul 1991. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.44.669> (Citado en página 82.)
- [4.14] R. Badugu, K. Nowaczyk, E. Descrovi, and J. R. Lakowicz, “Radiative decay engineering 6: Fluorescence on one-dimensional photonic crystals,” *Analytical Biochemistry*, vol. 442, no. 1, pp. 83–96, Jul. 2013. [Online]. Disponible: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4127491/> (Citado en página 82.)
- [4.15] M. Fujita, S. Takahashi, Y. Tanaka, T. Asano, and S. Noda, “Simultaneous inhibition and redistribution of spontaneous light



- emission in photonic crystals,” *Science*, vol. 308, no. 5726, pp. 1296–1298, 2005. [Online]. Disponible: <http://science.sciencemag.org/content/308/5726/1296> (Citado en página 82.)
- [4.16] T. Kaji, T. Yamada, S. Ito, H. Miyasaka, R. Ueda, S. ichiro Inoue, and A. Otomo, “Controlled spontaneous emission of single molecules in a two-dimensional photonic band gap,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 1, pp. 106–109, 2013, pMID: 23253079. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/ja3115357> (Citado en página 82.)
- [4.17] S. Ogawa, M. Imada, S. Yoshimoto, M. Okano, and S. Noda, “Control of light emission by 3D photonic crystals,” *Science*, vol. 305, no. 5681, pp. 227–229, 2004. [Online]. Disponible: <http://science.sciencemag.org/content/305/5681/227> (Citado en página 82.)
- [4.18] Q. Wang, S. Stobbe, and P. Lodahl, “Mapping the local density of optical states of a photonic crystal with single quantum dots,” *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 167404, Oct 2011. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.167404> (Citado en página 82.)
- [4.19] K. Aoki, D. Guimard, M. Nishioka, M. Nomura, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, “Coupling of quantum-dot light emission with a three-dimensional photonic-crystal nanocavity,” *Nature Photonics*, vol. 2, no. 11, pp. 688–692, Nov. 2008. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2008.202> (Citado en página 82.)
- [4.20] D. P. Puzzo, F. Scotognella, M. Zavelani-Rossi, M. Sebastian, A. J. Lough, I. Manners, G. Lanzani, R. Tubino, and G. A. Ozin, “Distributed feedback lasing from a composite poly(phenylene vinylene)-nanoparticle one-dimensional photonic crystal,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 12, pp. 4273–4278, 2009, pMID: 19842702. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl902516t> (Citado en páginas 8, 82 y 90.)
- [4.21] F. Scotognella, D. P. Puzzo, A. Monguzzi, D. S. Wiersma, D. Maschke, R. Tubino, and G. A. Ozin, “Nanoparticle one-dimensional photonic-crystal dye laser,” *Small*, vol. 5, no. 18, pp. 2048–2052, 2009. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/sml.200900331> (Citado en páginas 7, 8, 82 y 90.)
- [4.22] F. Koyama, “Recent advances of VCSEL photonics,” *Journal of Light-wave Technology*, vol. 24, no. 12, pp. 4502–4513, Dec 2006. (Citado en página 82.)

- [4.23] O. Sánchez-Sobrado, M. E. Calvo, N. Nuñez, M. Ocaña, G. Lozano, and H. Míguez, “Environmentally responsive nanoparticle-based luminescent optical resonators,” *Nanoscale*, vol. 2, pp. 936–941, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B9NR00338J> (Citado en páginas 8, 67, 84 y 114.)
- [4.24] O. Sánchez-Sobrado, G. Lozano, M. E. Calvo, A. Sánchez-Iglesias, L. M. Liz-Marzán, and H. Míguez, “Interplay of resonant cavity modes with localized surface plasmons: Optical absorption properties of bragg stacks integrating gold nanoparticles,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 18, pp. 2108–2112, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201004401> (Citado en páginas 6, 8, 65, 67, 74, 84 y 114.)
- [4.25] A. Jiménez-Solano, C. López-López, O. Sánchez-Sobrado, J. M. Luque, M. E. Calvo, C. Fernández-López, A. Sánchez-Iglesias, L. M. Liz-Marzán, and H. Míguez, “Integration of gold nanoparticles in optical resonators,” *Langmuir*, vol. 28, no. 24, pp. 9161–9167, 2012. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la300429k> (Citado en páginas 84 y 114.)
- [4.26] A. Jiménez-Solano, J. F. Galisteo-López, and H. Míguez, “Fine tuning the emission properties of nanoemitters in multilayered structures by deterministic control of their local photonic environment,” *Small*, vol. 11, no. 23, pp. 2727–2732, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201402898> (Citado en páginas 67, 84, 114 y 122.)
- [4.27] F. A. Jenkins and H. E. White, *Fundamentals of Optics*. McGraw-Hill, 1957. (Citado en páginas 87 y 111.)
- [4.28] G. Ghosh, *Handbook of Thermo-optic Coefficients of Optical Materials with Applications*. Academic Press, 1998. (Citado en páginas 87 y 111.)
- [4.29] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, A. Blanco, and C. López, “Self-assembled photonic structures,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 1, pp. 30–69, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201000356> (Citado en página 90.)
- [4.30] M. Barth, A. Gruber, and F. Cichos, “Spectral and angular redistribution of photoluminescence near a photonic stop band,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 085129, Aug 2005. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.085129> (Citado en página 90.)

- [4.31] R. J. Potton, “Reciprocity in optics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 67, no. 5, p. 717, 2004. [Online]. Disponible: <http://stacks.iop.org/0034-4885/67/i=5/a=R03> (Citado en página 90.)
- [4.32] O. T. A. Janssen, A. J. H. Wachtters, and H. P. Urbach, “Efficient optimization method for the light extraction from periodically modulated leds using reciprocity,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 24, pp. 24 522–24 535, Nov 2010. [Online]. Disponible: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-18-24-24522> (Citado en página 90.)
- [4.33] S. Zhang, E. R. Martins, A. G. Diyaf, J. I. Wilson, G. A. Turnbull, and I. D. Samuel, “Calculation of the emission power distribution of microstructured {OLEDs} using the reciprocity theorem,” *Synthetic Metals*, vol. 205, pp. 127 – 133, 2015. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677915001526> (Citado en página 90.)
- [4.34] E. W. Max Born, *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 1999. (Citado en página 90.)
- [4.35] J. F. Galisteo-López, M. López-García, A. Blanco, and C. López, “Studying light propagation in self-assembled hybrid photonic-plasmonic crystals by fourier microscopy,” *Langmuir*, vol. 28, no. 24, pp. 9174–9179, 2012, pMID: 22468889. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la300448y> (Citado en páginas 51, 90, 118 y 154.)
- [4.36] P. Lodahl, A. Floris van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh, and W. L. Vos, “Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals,” *Nature*, vol. 430, no. 7000, pp. 654–657, Aug. 2004. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nature02772> (Citado en página 93.)
- [4.37] A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, P. Vergeer, P. Lodahl, D. Vanmaekelbergh, and W. L. Vos, “Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots: Interpretation of exponential decay models,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 035329, Jan 2007. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.035329> (Citado en páginas 39, 93, 94 y 122.)
- [4.38] N. Danz, R. Waldhäusl, A. Bräuer, and R. Kowarschik, “Dipole lifetime in stratified media,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 19, no. 3, pp. 412–419, 2002. [Online]. Disponible: <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-19-3-412> (Citado en página 94.)

- [4.39] R. Sapienza, P. Bondareff, R. Pierrat, B. Habert, R. Carminati, and N. F. van Hulst, “Long-tail statistics of the purcell factor in disordered media driven by near-field interactions,” *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 163902, Apr 2011. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.163902> (Citado en página 94.)
- [4.40] F. Camerel, J. C. P. Gabriel, P. Batail, P. Panine, and P. Davidson, “Combined SAXS-Rheological studies of liquid-crystalline colloidal dispersions of mineral particles,” *Langmuir*, vol. 19, no. 24, pp. 10 028–10 035, Nov. 2003. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la034626p> (Citado en página 97.)
- [4.41] J.-C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson, and P. Batail, “Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets,” *Nature*, vol. 413, no. 6855, pp. 504–508, Oct. 2001. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/35097046> (Citado en página 97.)
- [4.42] K. Szendrei, P. Ganter, O. Sánchez-Sobrado, R. Eger, A. Kuhn, and B. V. Lotsch, “Touchless optical finger motion tracking based on 2D nanosheets with giant moisture responsiveness,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 41, pp. 6341–6348, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201503463> (Citado en página 97.)

# 5

## Optimización de la potencia radiada por fuentes de luz nanométricas mediante modos ópticos Tamm

---

En este capítulo se presenta una aproximación para maximizar la potencia radiada por una monocapa de nanoemisores integrada en cristales fotónicos unidimensionales acoplados de manera conformal a superficies metálicas de distinta composición y geometría. Esto se consigue mediante un control nanométrico sobre la posición de la capa emisora en el interior de la estructura multicapa. Estas estructuras híbridas, dieléctricas-metálicas, soportan los llamados modos Tamm ópticos los cuales ofrecen un alto grado de confinamiento del campo electromagnético. Esta aproximación, basada en el acoplamiento de reflectores de Bragg sobre superficies metálicas arbitrarias, es versátil y permite la fabricación de superficies emisoras cuasi-monocromáticas, direccionales o auto-focalizadas.

### 5.1. Introducción

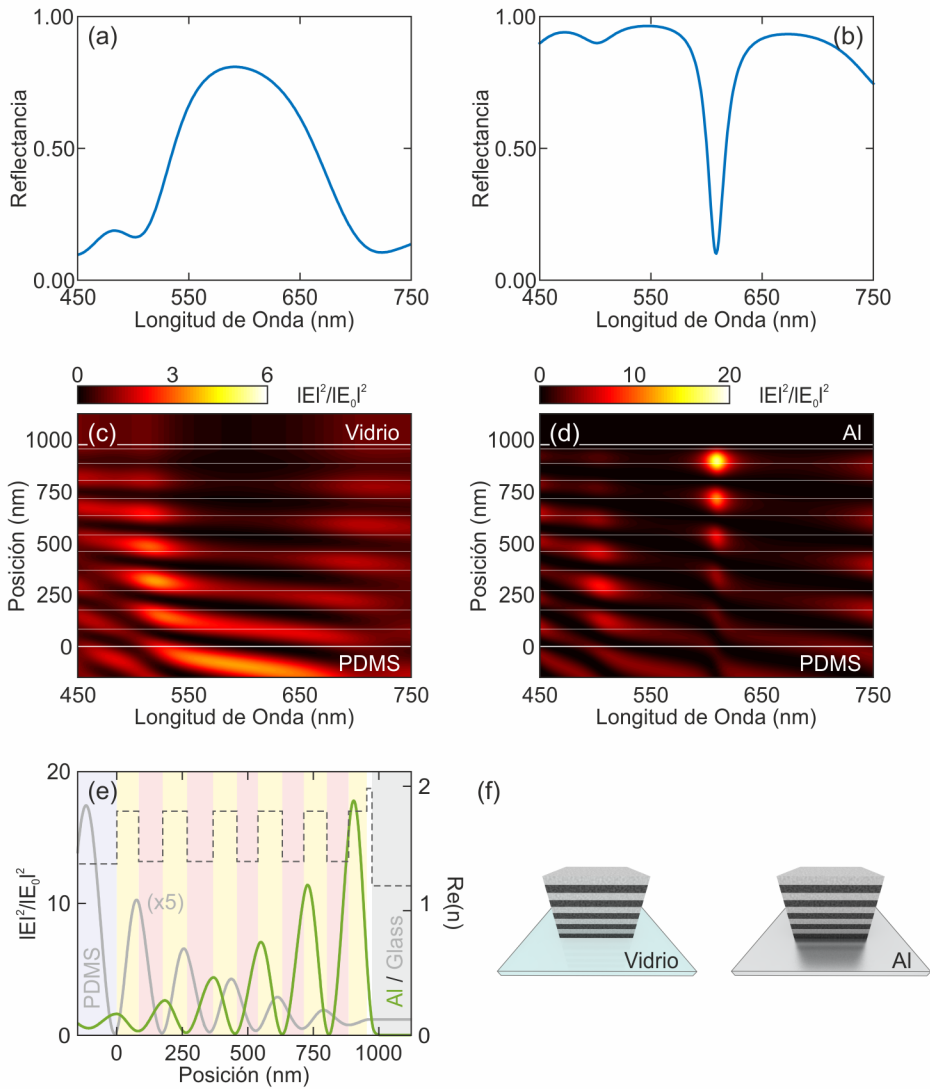
Las nanoestructuras plasmónicas representan un medio idóneo para controlar las propiedades espectrales, la dirección de propagación y la dinámica de generación de luz emitida espontáneamente por una fuente. Estos efectos resultan de un estricto control sobre la densidad local de estados (LDOS) alrededor del emisor.<sup>5.1–5.4</sup> Esto es de crucial importancia en campos tan diversos como la iluminación,<sup>5.5</sup> la detección,<sup>5.6</sup> la energía fotovoltaica<sup>5.7</sup> o la tecnología cuántica.<sup>5.8</sup> Sin embargo, el confinamiento necesario del material activo en una pequeña región cercana al metal, junto a los canales de decaimiento no radiativos que soporta el mismo imponen una restricción muy importante de la radiación máxima alcanzable. Un enfoque alternativo que permite controlar la fotoluminiscencia (PL) de emisores en grandes áreas se basa en el concepto de emisión mediada por modos Tamm. Estos modos ópticos resonantes están localizados en la interfase entre un cristal fotónico unidimensional (1DPC) y una superficie metálica.<sup>5.9,5.10</sup> Estos modos se denominan modos ópticos

Tamm por analogía con los estados superficiales electrónicos<sup>5.11</sup> y presentan perfiles de intensidad de campo eléctrico con características similares a las de los polaritones de plasmón superficial (SPPs).<sup>5.10</sup> A diferencia de estos (ver Cap. 3), los estados Tamm no están ligados a la superficie, de forma que pueden acoplarse directamente a modos propagantes. Otra diferencia importante de estos estados Tamm con respecto a los SPPs es que los primeros pueden ser excitados con radiación de cualquier polarización mientras que los segundos solo con polarización transversal magnética (TM). Por lo tanto, si un emisor se coloca en la proximidad de la interfase 1DPC-metal, se puede conseguir una mejora significativa de la intensidad de emisión así como el control sobre su direccionalidad. Esto, junto a su versatilidad y su potencial tecnológico, ha sido comprobado experimentalmente mediante el análisis de estructuras unidimensionales dieléctricas sobre las que se deposita una delgada capa metálica.<sup>5.12-5.15</sup> En la mayor parte de los estudios previos en los que se consigue canalizar la emisión a través de estos modos Tamm, el material activo está en contacto directo con la superficie interior o exterior de la película metálica, favoreciendo así la desexcitación no radiativa de electrones de los estados excitados. En nuestra aproximación, proponemos el uso de estructuras nanoparticuladas, como las descritas previamente en esta tesis, que permiten un alto grado de control sobre la posición de los nanoemisores en el interior de las mismas (ver Cap. 4). De esta forma se pueden aumentar los canales radiativos de desexcitación minimizando las pérdidas asociadas a la presencia del metal.

En este capítulo se demuestra un diseño que optimiza la intensidad de PL radiada por una estructura híbrida, dieléctrica-metálica, que integra una monocapa de nanoesferas de poliestireno (PS) dopadas con colorante orgánico (dye@PS). La estructura dieléctrica es un 1DPC auto-soportado y flexible (ver Sec. 2.2.2.3) lo que permite su acoplamiento a superficies de diferente composición y curvatura. La capa de nanoemisores, que cubre áreas del orden de los centímetros cuadrados, está situada en una posición predefinida dentro de la capa dieléctrica más próxima al metal. Mediante un procedimiento teórico de optimización, que contempla el efecto de los modos ópticos Tamm sobre el rendimiento cuántico (QY) y la eficiencia de desacoplamiento, se obtiene la posición de la capa emisora que maximiza la potencia extraída a través de la superficie del sistema 1DPC-metal. Posteriormente, se demuestra el control sobre el espectro, la direccionalidad y la dinámica de PL de la capa de dye@PS. Por último, se muestra la versatilidad de esta aproximación acoplando uno de estos 1DPC (que integran dye@PS) a superficies metálicas de diferente curvatura, demostrando la posibilidad de realizar recubrimientos emisores auto-focalizados.

## 5.2. Descripción de los modos Tamm

Los modos ópticos Tamm<sup>5.9,5.10</sup> son modos electromagnéticos, confinados en la interfase entre un metal y un 1DPC. Estos modos ópticos, accesibles desde el exterior de la estructura a cualquier ángulo de incidencia, ofrecen un alto potencial tecnológico como se ha demostrado recientemente.<sup>5.14-5.16</sup> Este tipo de estructuras poseen una respuesta óptica caracterizada por una abrupta caída de su reflectancia ( $R$ ) así como una localización de la intensidad de campo electromagnético (EM) en la vecindad de la interfase 1DPC-metal. La Fig. 5.1 muestra estas magnitudes para el mismo 1DPC sobre dos sustratos diferentes. Las Fig. 5.1a-d muestran el espectro de reflectancia y la dependencia espacial y espectral de la intensidad de campo eléctrico en el interior del mismo 1DPC acoplado tanto a un vidrio (1DPC-Vidrio) como a una superficie metálica, aluminio en este caso (1DPC-Al), usado comúnmente en la fabricación de espejos para el visible.<sup>5.17</sup> La escala de color muestra la intensidad de campo espectral (eje  $x$ ) y espacial (eje  $y$ ) a lo largo de la estructura. Las líneas horizontales muestran las interfaces entre los distintos tipos de capas que forman la estructura ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ) estando la interfase de entrada (aire-multicapa) situada en  $y = 0$ . La Fig. 5.1e muestra la dependencia espacial de esta distribución para una onda monocromática de longitud de onda igual a la del modo Tamm,  $\lambda = 620$  nm en este caso, para el mismo sistema unidimensional sobre los dos sustratos (vidrio y aluminio). La línea discontinua muestra el valor de la parte real del índice de refracción de cada una de las capas que forman la estructura. Estos cálculos suponen una onda plana externa incidente sobre la estructura en la dirección de la periodicidad (ver Sec. 2.1.1). Aquí se observa que la distribución de intensidad de campo eléctrico de estos modos Tamm es similar a la de un SPP, esto es, una caída exponencial a medida que nos alejamos de la superficie metálica. Pero en este caso, esta caída está modulada por la periodicidad de la estructura fotónica. Además, en los modos Tamm el máximo de intensidad se encuentra lejos de la interfase metálica, lo que en principio beneficiará el aprovechamiento de la elevada interacción radiación-materia disminuyendo las pérdidas debidas a la cercanía del metal.



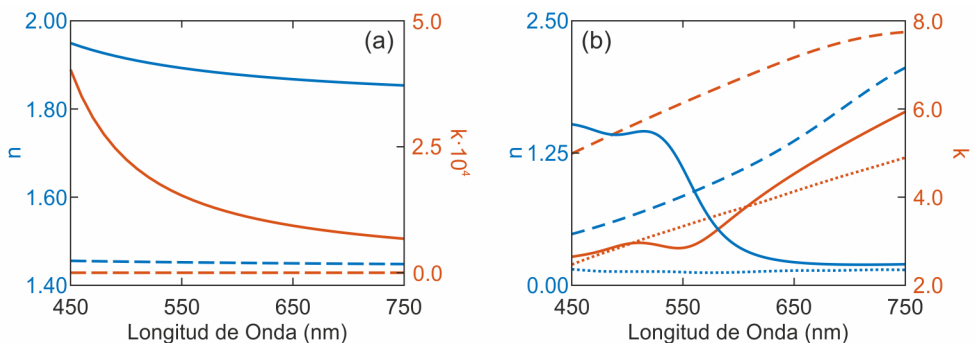
**Figura 5.1:** (a-b) Espectros de reflectancia a incidencia normal del mismo 1DPC sobre vidrio (a) y aluminio (b). (c-d) Distribución espacial y espectral de la intensidad de campo eléctrico del mismo 1DPC sobre vidrio (c) y aluminio (d). Las líneas horizontales muestran la interfase entre las diferentes capas que forman la estructura. (e) Distribución monocromática ( $\lambda = 620$  nm) del campo eléctrico a lo largo de la misma estructura mostrada en (c-d) para diferentes sustratos, vidrio (gris) y aluminio (verde). La línea discontinua muestra el valor de la parte real del índice de refracción a lo largo la estructura. (f) Esquemas de los sistemas descritos en (a-e). Panel izquierdo: sistema 1DPC-vidrio, panel derecho: sistema 1DPC-Al.



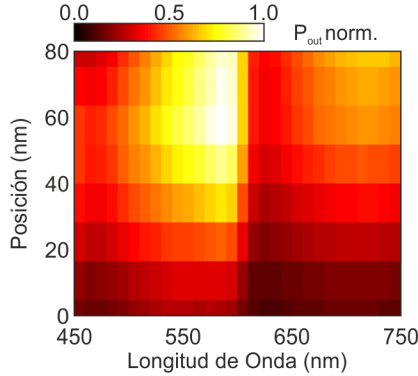
### 5.3. Estructuras 1DPC-metal que maximizan la potencia extraída a través de su superficie

#### 5.3.1. Diseño

Nuestra aproximación parte del análisis teórico de la potencia extraída a través de la superficie del sistema,  $P_{\text{out}}$ , para un dipolo emisor integrado en una estructura tipo 1DPC-metal en función de la longitud de onda,  $\lambda$ , y de su distancia a la superficie metálica,  $D$ . Para ello, se realizan simulaciones usando el formalismo de las diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, ver Sec. 2.1.3) en las que se considera el dipolo en tres posibles orientaciones perpendiculares, de esta forma se tiene en cuenta la distribución aleatoria de las moléculas de colorante en la capa de dye@PS. En primer lugar, mediante el uso de las herramientas de diseño desarrolladas en esta tesis basadas en el método de la matriz de transferencia (TMM, ver Sec. 2.1.1) y los algoritmos genéticos (GAs, ver Sec. 2.1.2), se busca una estructura periódica tal que acoplada al metal, aluminio en este caso como ejemplo ilustrativo, la resonancia Tamm del conjunto solape espectralmente con la banda de emisión del material activo (dye@PS, Fig. 2.14). Este método de diseño tiene en cuenta la modificación de las constantes ópticas introducida por la infiltración del polímero (poli-dimetilsiloxano, PDMS), necesario para obtener la versión flexible de estas estructuras unidimensionales, en la estructura porosa (ver Sec. 2.2.2.3). Los índices de refracción usados en estas simulaciones se muestran en la Fig. 5.2. Los índices de refracción de los materiales dieléctricos ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ) se obtienen de ajustes teóricos de la respuesta óptica de láminas de los mismos a la ecuación de Cauchy con absorción.<sup>5.18,5.19</sup> Los índices de las capas metálicas

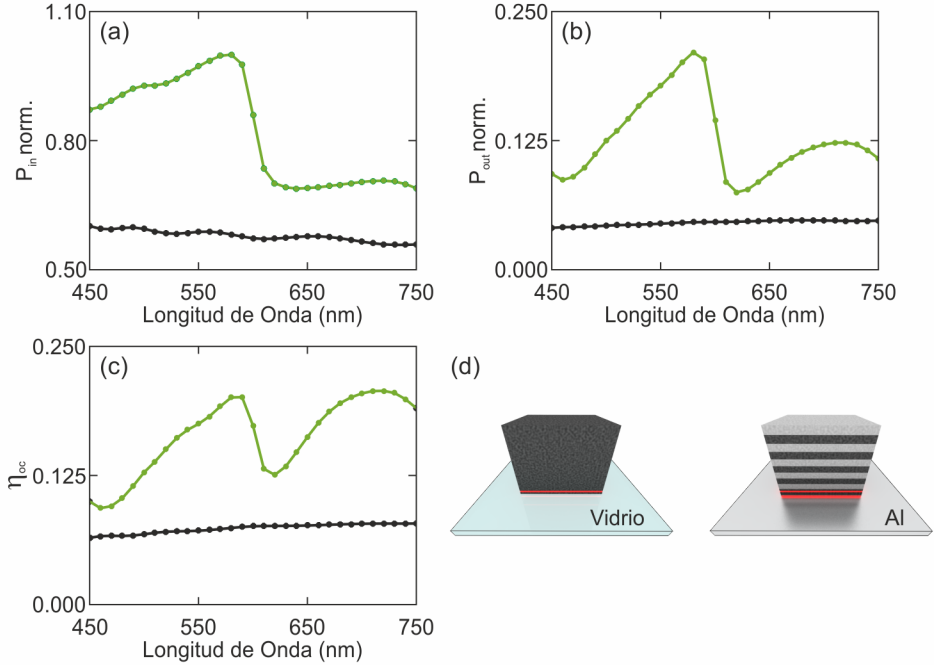


**Figura 5.2:** (a) Dispersión de la parte real (azul) e imaginaria (rojo) del índice de refracción de capas porosas de  $\text{TiO}_2$  (líneas sólidas) y  $\text{SiO}_2$  (líneas discontinuas) infiltradas con PDMS. (b) Dispersión de la parte real (azul) e imaginaria (rojo) del índice de refracción de capas densas de cobre (líneas sólidas), aluminio (líneas discontinuas) y plata (líneas punteadas).



**Figura 5.3:** Potencia extraída a través de la superficie del sistema 1DPC-Al,  $P_{\text{out}}$ , a partir de la radiada por un dipolo isótropo integrado en el mismo en función de la longitud de onda y de su distancia a la superficie metálica.

fueron facilitados por el fabricante de los sustratos metálicos, Fraunhofer FEP Institute. Estos sustratos metálicos consisten en capas de 150 nm del metal correspondiente sobre sustratos planos de vidrio. Todas las láminas metálicas tienen un recubrimiento de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de  $d \approx 7$  nm para prevenir su degradación. En segundo lugar, el parámetro de red de la estructura resultante ( $d_{\text{TiO}_2} = 80$  nm y  $d_{\text{SiO}_2} = 85$  nm) se considera parámetro de entrada en el siguiente paso del proceso de optimización (FDTD) en el que se obtuvieron los valores de  $P_{\text{out}}$  en función de  $\lambda$  y  $D$ . Estos resultados se muestran en la Fig. 5.3. Este segundo paso del proceso de diseño se describe en detalle en el Apén. C. De aquí se concluye que la posición óptima para el emisor se encuentra en la última capa del 1DPC (la más cercana al metal) a una distancia  $D \approx 55$  nm por encima de la superficie metálica ( $y = 0$  en la Fig. 5.3). El valor de  $P_{\text{out}}$  es el producto de la potencia radiada por el dipolo,  $P_{\text{in}}$ , que depende directamente de su QY y por lo tanto de la LDOS en su posición en el interior de la estructura, por el factor de desacoplamiento o extracción,  $\eta_{\text{OC}} = P_{\text{in}}/P_{\text{out}}$ . Este factor determina cómo los modos ópticos en la posición del emisor se acoplan a modos propagantes del espacio libre. Por tanto, la radiación máxima extraída a través de la superficie del sistema híbrido (dieléctrico-metálico) no se produce necesariamente cuando  $P_{\text{in}}$  o  $\eta_{\text{OC}}$  son máximas pero sí cuando lo es su producto. Esto se muestra explícitamente en la Fig. 5.4, donde se representa la dependencia espectral de  $P_{\text{in}}$ ,  $P_{\text{out}}$  y  $\eta_{\text{OC}}$  para el sistema 1DPC-Al y un sistema homogéneo  $\text{TiO}_2$ -vidrio. Se elige este sistema homogéneo por analogía con el sistema 1DPC, ya que los nanoemisores están integrados en la capa dieléctrica más cercana al metal fabricada con  $\text{TiO}_2$ . Estas tres magnitudes,  $P_{\text{in}}$ ,  $P_{\text{out}}$  y  $\eta_{\text{OC}}$ , presentan un máximo a una longitud de onda ligeramente inferior a la del modo Tamm (mínimo de reflectancia, Fig. 5.1). Esto puede

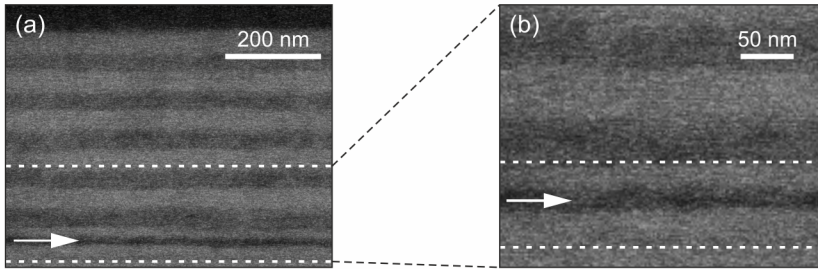


**Figura 5.4:** (a) Potencia radiada,  $P_{in}$ , por un dipolo isótopo integrado en un sistema 1DPC-Al (verde) y un sistema homogéneo, TiO<sub>2</sub>-Vidrio (negro). (b) Potencia extraída por la superficie del sistema,  $P_{out}$ , a partir de la radiada por un dipolo isótopo integrado en un sistema 1DPC-Al (verde) y un sistema homogéneo, TiO<sub>2</sub>-Vidrio (negro). (c) Factor de extracción,  $\eta_{OC} = P_{out}/P_{in}$  para los sistemas descritos en (a) y (b). (d) Esquema de los sistemas descritos en (a), (b) y (c). Panel izquierdo: sistema homogéneo TiO<sub>2</sub>-Vidrio, panel derecho: sistema 1DPC-Al.

deberse entre otros factores al efecto angular de la emisión o a las pérdidas asociadas al metal.

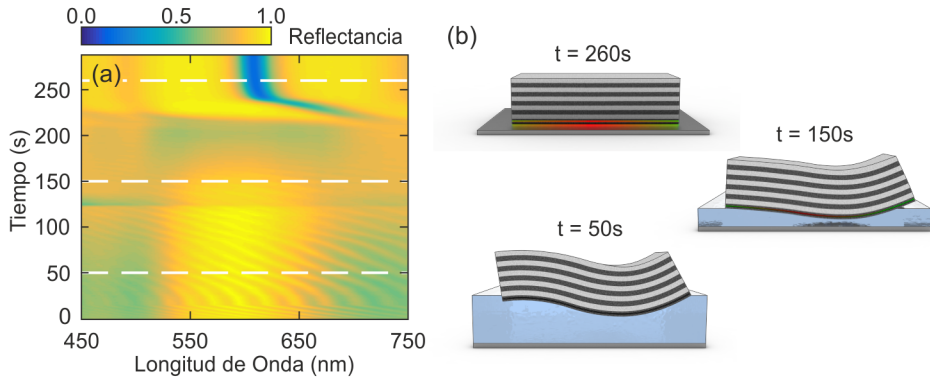
### 5.3.2. Fabricación

La realización experimental del diseño optimizado se llevó a cabo integrando una monocapa de dye@PS de aproximadamente 25 nm de diámetro (ver Sec. 2.2.1.4) en una estructura fotónica unidimensional fabricada con nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos (descritas en Sec. 2.2.1.1 y Sec. 2.2.1.2) mediante la técnica combinada *dip/spin/dip-coating* descrita en la Sec. 4.2. En la Fig. 5.5 se muestran micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la sección transversal de un sistema 1DPC que integra una monocapa de dye@PS en la última capa de la estructura. En estas micrografías de electrones retrodispersados se aprecia un apilamiento de las NPs de TiO<sub>2</sub> continuo y suave sobre la monocapa de dye@PS. Como se comentó en el Cap. 4, este apilamiento permite continuar el crecimiento de la estructura



**Figura 5.5:** (a) Micrografía SEM de electrones retrodispersados de la sección transversal de una estructura 1DPC que integra dye@PS, señalada con una flecha, en la última capa de la misma. (b) Detalle de la capa de TiO<sub>2</sub> que integra dye@PS mostrada en (a). Las líneas blancas discontinuas muestran las interfaces de la capa de TiO<sub>2</sub> que integra la monocapa de dye@PS (señalada con una flecha).

periódica manteniendo su calidad óptica. La monocapa de dye@PS aparece como una banda oscura dentro de otra banda más ancha y clara correspondiente a la última capa de TiO<sub>2</sub>. De nuevo, esta incorporación de dye@PS en 1DPC verifica lo señalado previamente en esta tesis sobre la capacidad de estas estructuras de integrar componentes ópticos de tamaño nanométrico debido a su naturaleza nanoparticulada.<sup>5.20–5.23</sup> De la Fig. 5.5 extraemos una posición de la monocapa de dye@PS ( $D \approx 44 \pm 15$  nm) muy cercana a la posición óptima extraída de los cálculos ( $D \approx 55$  nm) descritos en la Sec. 5.3.1 (Fig. 5.3). Posteriormente se obtiene la versión flexible<sup>5.24,5.25</sup> de estas estructuras 1DPC siguiendo el procedimiento descrito en la Sec. 2.2.2.3. Estas estructuras auto-soportadas se adhieren a una superficie metálica mediante el empleo de dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente de contacto el cual se evapora de manera controlada sometiendo al sistema completo a 60°C. Este proceso de evaporación se monitoriza midiendo la reflectancia a incidencia normal de la muestra (ver Sec. 2.3.4.2). Esta caracterización óptica (Fig. 5.6) permite determinar cuando se consigue un acoplamiento conformal del 1DPC (que integra dye@PS) sobre la superficie metálica. Inicialmente el 1DPC flota sobre el DMSO que hace de sustrato y la respuesta óptica es una combinación de las respuestas ópticas del 1DPC y del espejo metálico ( $t = 50$  s) por separado. Al reducir la capa de DMSO el efecto es el de una lámina antirreflectante y aparece una reflectancia baja para todas las longitudes de onda ( $t = 150$  s). A partir de los cuatro minutos el 1DPC entra en contacto óptico con el metal y aparece el modo Tamm. Del ajuste experimental del espectro de reflectancia final, mediante GAS-TMM (ver Sec. 2.1.2) se puede estimar que la capa de aire promedio que queda entre el 1DPC y la capa metálica es de  $\approx 7$  nm.

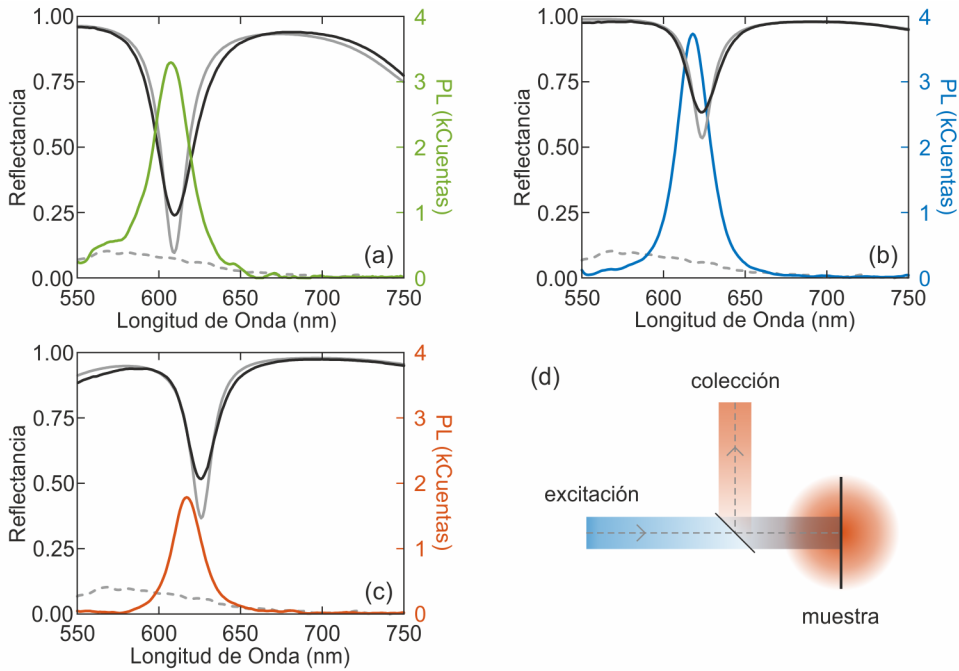


**Figura 5.6:** (a) Evolución temporal del espectro de reflectancia de un 1DPC flexible, que integra dye@PS, a medida que se acopla a una lámina de aluminio. (b) Esquema del conjunto en tres instantes temporales, señalados con líneas discontinuas en (a).

### 5.3.3. Caracterización óptica

Como prueba de la versatilidad de estos recubrimientos emisores auto-soportados para adherirse a superficies de distinta composición se realiza el mismo procedimiento de adhesión (descrito en Sec. 5.3.2) sobre plata y cobre. En todos los casos la estructura fotónica, que integra dye@PS, es idéntica. Es importante señalar la capacidad de estas estructuras auto-soportadas de ser adheridas varias veces sobre las distintas superficies metálicas sin sufrir una pérdida de su calidad óptica. La reflectancia experimental y teórica junto con la intensidad de PL a incidencia normal de todos los sistemas (1DPC-Al, 1DPC-Ag y 1DPC-Cu) se muestra en la Fig. 5.7. En ella se observa cómo la respuesta óptica del conjunto 1DPC-metal, en particular propiedades como el QY, el aumento de PL respecto a la referencia o la separación espectral entre el modo Tamm y el máximo de PL, dependen directamente del metal. Por ello, para realizar una optimización de estos sistemas es necesario llevar a cabo un estudio sistemático de dichas propiedades con las constantes ópticas de la capa metálica tal y como se ha hecho para el caso del aluminio.

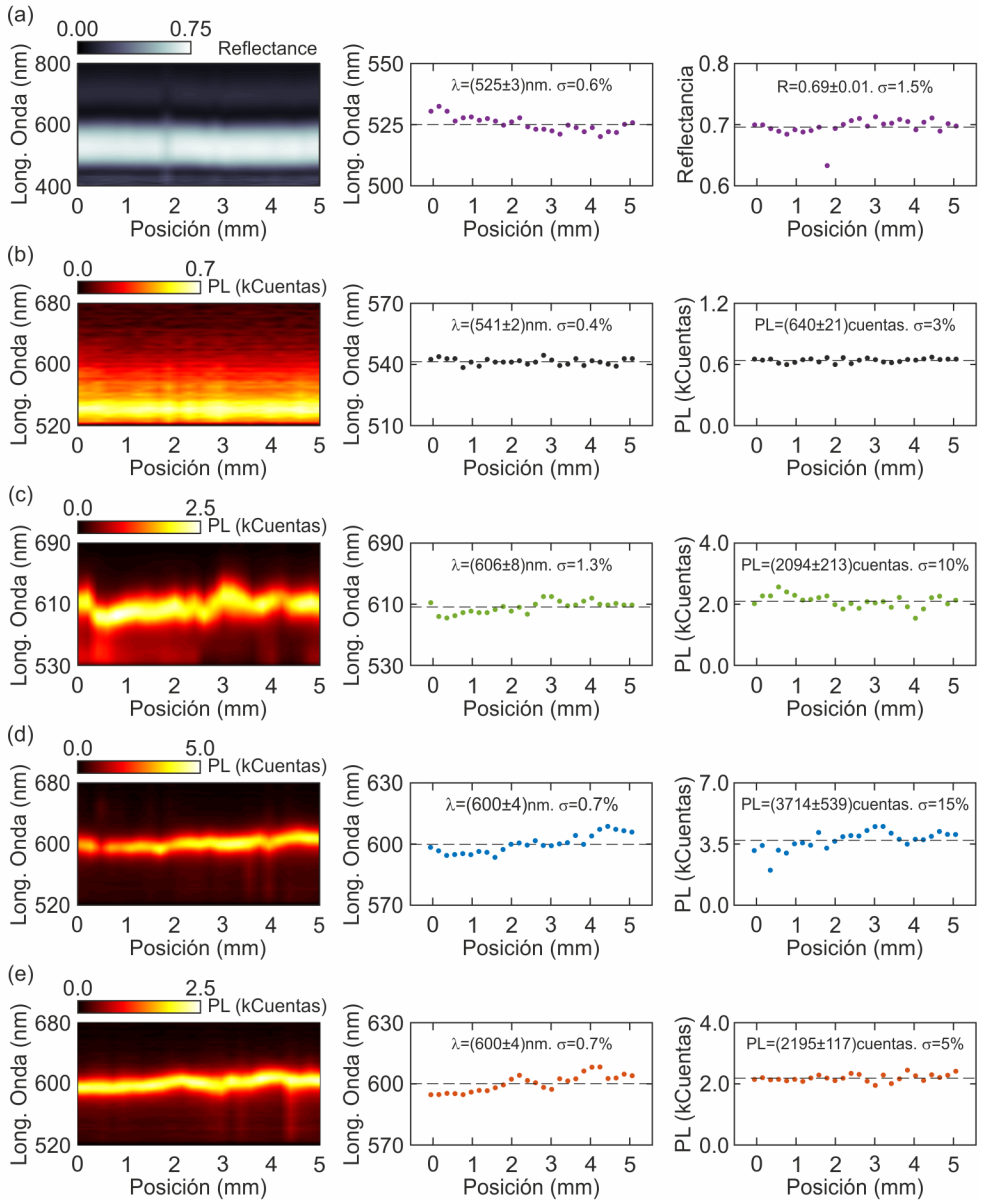
El potencial de estas estructuras híbridas resulta relevante para su integración en dispositivos emisores de luz. En este campo la homogeneidad de las propiedades ópticas a lo largo de todo el dispositivo resulta de gran importancia. La Fig. 5.8 muestra la homogeneidad de la respuesta óptica a lo largo de 5 mm para los sistemas citados previamente (1DPC-vidrio, 1DPC-Al, 1DPC-Ag y 1DPC-Cu), recogiendo la señal en regiones de iluminación de  $0.016 \text{ mm}^2$ . Esta caracterización se realizó mediante el montaje experimental explicado en la Sec. 2.3.4.2. La Fig. 5.8a muestra la homogeneidad de la muestra de partida, 1DPC-vidrio, donde se puede ver la evolución del espectro de reflectancia en



**Figura 5.7:** (a-c) Espectros de reflectancia experimental (negro) y teórico (gris) a incidencia normal y su correspondiente intensidad de PL (verde, azul y rojo) para el mismo recubrimiento emisor adherido a aluminio (a), plata (b) y cobre (c). La línea discontinua muestra la intensidad de PL de una referencia (capa homogénea de TiO<sub>2</sub> que integra dye@PS) sobre vidrio. (d) Esquema simple del experimento de PL.

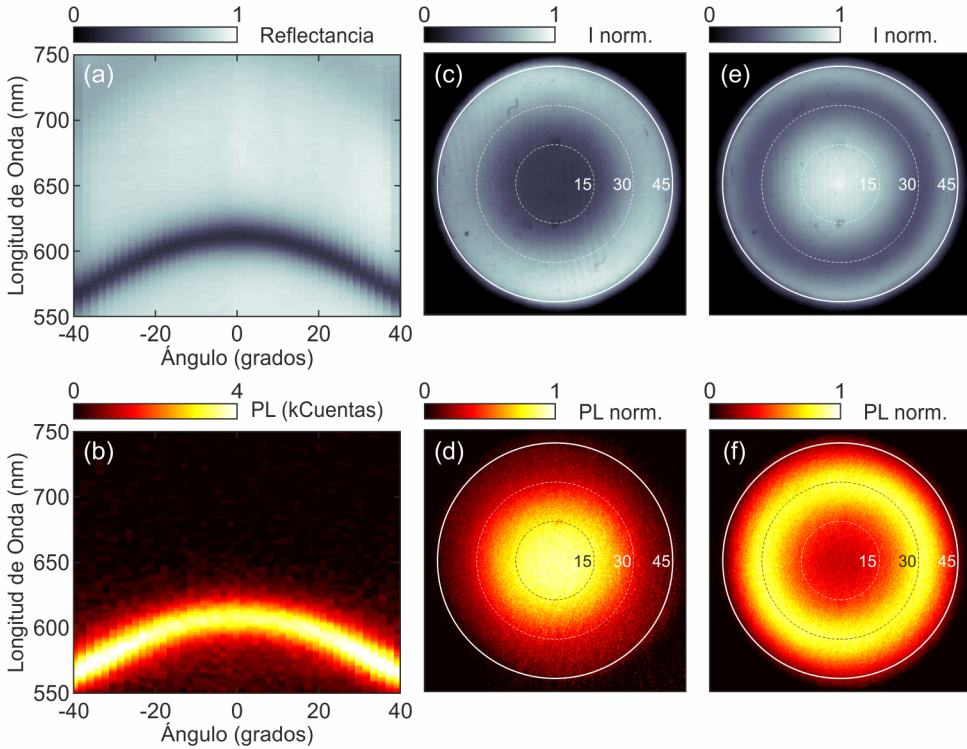
función de la posición. En ella se observan variaciones muy pequeñas tanto en longitud de onda ( $\sigma_\lambda = 0.6\%$ ) como en intensidad ( $\sigma_R = 1.5\%$ ) del pico de reflectancia asociado a estas estructuras (ver Cap. 1). Esta robusta respuesta óptica tiene su origen en las pequeñas variaciones estructurales de la multicapa nanoparticulada.

La Fig. 5.8b muestra el espectro de PL en función de la posición para la muestra anterior, en ella se observan variaciones muy pequeñas tanto de la posición espectral del máximo ( $\sigma_\lambda = 0.4\%$ ) como de de la intensidad de PL ( $\sigma_{PL} = 3.0\%$ ). Esta pequeña variación es un reflejo de la uniformidad en la distribución de las nanoesferas emisoras en el interior de la estructura. La homogeneidad en la intensidad de PL indica que la monocapa de dye@PS que se observa en la sección transversal de la estructura (Fig. 5.5) está presente a lo largo de varios milímetros y en la misma posición espectral. Esta escasa variación espectral indica que su entorno fotónico no presenta cambios, esto es, la monocapa se encuentra a una profundidad prácticamente constante dentro del 1DPC. Por otro lado, al adherir el 1DPC que integra dye@PS a



**Figura 5.8:** (a) Espectro de reflectancia a incidencia normal (panel izquierdo), posición espectral del pico de Bragg (panel central) e intensidad del mismo (panel derecho) para un 1DPC que integra dye@PS sobre vidrio. (b-e) Intensidad de PL (panel izquierdo), posición espectral del máximo de PL (panel central) e intensidad del mismo (panel derecho) para el mismo 1DPC mostrado en (a) sobre diferentes sustratos: vidrio (b), Al (c), Ag (d) y Cu (e)



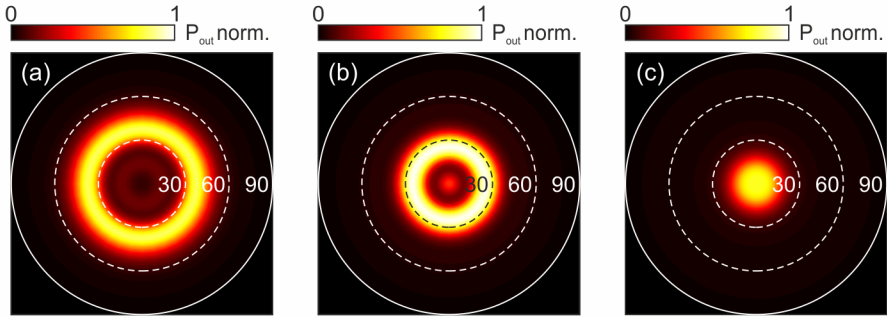


**Figura 5.9:** (a-b) Espectros angulares de reflectancia (a) e intensidad de PL (b) del sistema 1DPC-Al que integra una capa de dye@PS. (c-f) Mapas bidimensionales de distribución angular de intensidad de reflectancia (c, e) y de PL (d, f) colectados a  $\lambda = (608 \pm 5)$  nm (c, d) y a  $\lambda = (585 \pm 5)$  nm (e, f) correspondientes al sistema 1DPC-Al descrito en el texto.

diferentes superficies metálicas, (Fig. 5.8c-e) se observan mayores variaciones ( $\sigma_\lambda < 1.3\%$  y  $\sigma_{PL} < 15\%$ ) que cuando el sustrato empleado es vidrio. Estas son debidas posiblemente a una adherencia ligeramente heterogénea. Además, el modo Tamm presenta una alta sensibilidad a la distancia entre el 1DPC y la superficie metálica.

Como previamente se ha explicado en el Cap. 4 las propiedades ópticas de este tipo de estructuras unidimensionales tienen una fuerte dependencia angular. Mediante espectroscopia basada en el plano de Fourier<sup>5,26</sup> (ver Sec. 2.3.4.1) se obtiene una caracterización óptica angular integral de las muestras. Nuestro montaje experimental permite iluminar la misma área de la muestra con luz blanca o con luz monocromática ( $\lambda = 532$  nm). Esto permite obtener tanto los espectros de reflectancia como los de PL en la misma región de las muestras estudiadas. De esta forma se evita el efecto de las ligeras variaciones en homogeneidad observadas anteriormente. Esta caracterización para el sistema 1DPC-Al se muestra en la Fig. 5.9a-b. En ella se observa cómo la posición es-





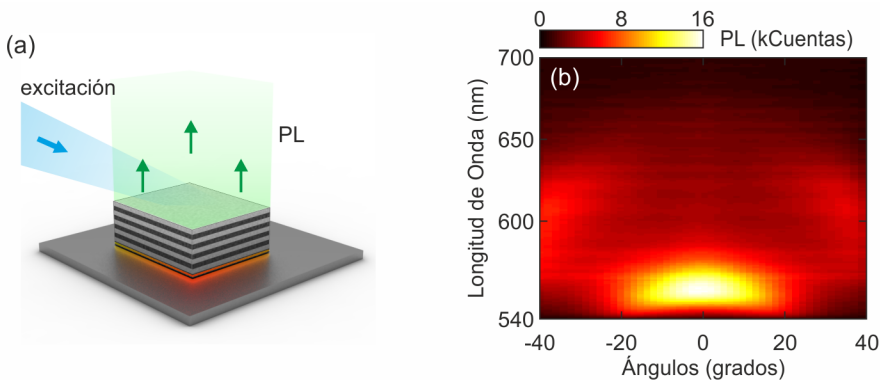
**Figura 5.10:** Mapas bidimensionales simulados, mediante FDTD, de la distribución angular de intensidad de PL colectados a  $\lambda = 560$  nm (a)  $\lambda = 580$  nm (b) y  $\lambda = 600$  nm (c) correspondientes al sistema 1DPC-AI descrito en el texto.

pectral del modo óptico Tamm, indicada por la caída de reflectancia, sufre un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas a medida que aumenta el ángulo de colección y cómo el máximo de PL presenta el mismo comportamiento espectral. Este comportamiento dispersivo hace que la radiación emitida a través de la superficie del conjunto 1DPC-AI presente una distribución angular diferente a cada longitud de onda. Así, a frecuencias más energéticas los fotones emitidos por la superficie del sistema presentan un mayor ángulo de salida respecto de la normal. Por ejemplo, el 33% de la radiación de  $\lambda = (608 \pm 5)$  nm es emitida en un cono de  $\theta \pm \Delta\theta = (0 \pm 10)^\circ$  ( $\Omega = 0.095$  sr,  $NA = 0.17$ ) mientras que un 30% de la radiación de  $\lambda = (585 \pm 5)$  nm es emitida dentro de una corona de  $\theta \pm \Delta\theta = (30 \pm 5)^\circ$ . Esto se muestra explícitamente en los mapas bidimensionales (2D) de la Fig. 5.9c-f. En ella se muestran las distribuciones angulares de intensidad de reflectancia y de PL de un sistema 1DPC-AI para las longitudes de onda,  $\lambda = (605 \pm 5)$  nm y  $\lambda = (585 \pm 5)$  nm. Estos mapas se obtienen usando una cámara de carga acoplada (CCD) integrada en el montaje basado en la microscopia del plano de Fourier (ver Sec. 2.3.4.1). Siguiendo el formalismo FDTD (ver Apen. C) podemos obtener mapas simulados para el mismo sistema, Fig. 5.10. Así, con la simulación de la respuesta angular del sistema y el procedimiento de diseño explicado en la Sec. 5.3.1 se puede diseñar *a priori* la estructura que de lugar a una distribución angular específica de la PL extraída a través de modos ópticos Tamm como se ejemplifica en la siguiente sección.

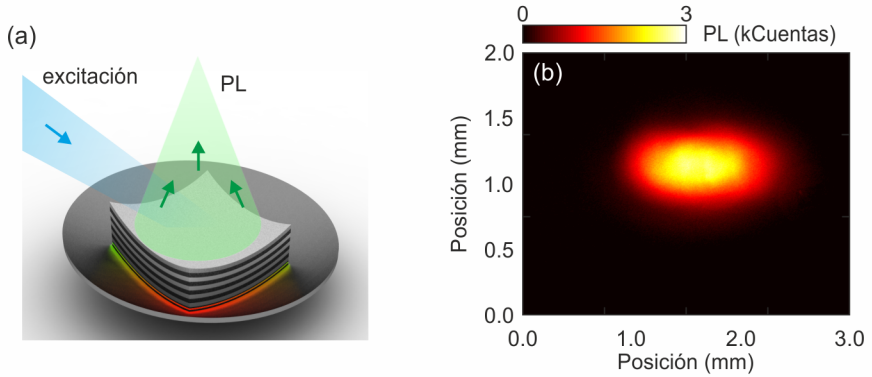
## 5.4. Estructuras 1DPC-metal con emisión direccional, cuasi-monocromática y auto-focalizada

Nuestro método de diseño, junto a la versatilidad del proceso de fabricación, permiten obtener recubrimientos emisores de luz con diferente repuesta óptica mediante el ajuste de la posición espectral de los modos Tamm respecto a la banda de emisión de los nanoemisores (Fig. 2.14). Por ejemplo, si el 1DPC se diseña de forma que la posición espectral del modo Tamm en incidencia normal coincida con el máximo de emisión de los nanoemisores se obtiene una PL altamente direccional y cuasi-monocromática del conjunto. Para conseguir esto, siguiendo el procedimiento de diseño descrito en la Sec. 5.3.1, se obtiene una nueva configuración de capas ( $d_{\text{TiO}_2} = 75 \text{ nm}$  y  $d_{\text{SiO}_2} = 80 \text{ nm}$ ). La Fig. 5.11 representa este nuevo diseño. En ella se muestra la distribución de intensidad de PL obtenida mediante la técnica de espectroscopia basada en el plano de Fourier (ver Sec. 2.3.4.1). En este diseño, la excitación se realizó con luz monocromática de  $\lambda = 450 \text{ nm}$  y se obtuvo que el 50 % del total de la radiación se extrae del sistema dentro de un ángulo sólido de  $\Omega = 0.13 \text{ sr}$  (cono de  $\theta \pm \Delta\theta = (0 \pm 11.54)^\circ$ , correspondiente a una apertura numérica de  $\text{NA} = 0.2$ ) frente al 20 % obtenido para el mismo ángulo en una capa homogénea de  $\text{TiO}_2$  integrando una monocapa de  $\text{PS@ dye}$ . En este caso toda la radiación extraída está comprendida en el rango espectral de  $545 \text{ nm} < \lambda < 575 \text{ nm}$  frente al rango de  $460 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$  correspondiente a la capa homogénea.

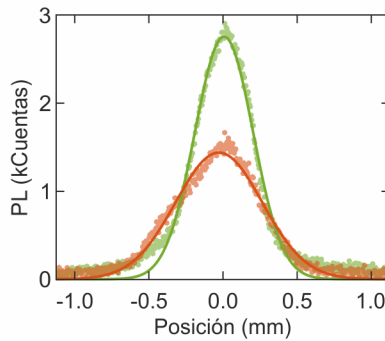
Un paso más en la versatilidad de estos recubrimientos auto-soportados es la demostración de su adhesión en superficies metálicas de distinta curvatura. En la Sec. 2.2.2.3 se demostró la robusta estabilidad mecánica y óptica después de



**Figura 5.11:** (a) Esquema del sistema 1DPC, que integra dye@PS, sobre un sustrato plano de aluminio. (b) Espectro de la intensidad de PL angular del sistema descrito en (a).



**Figura 5.12:** (a) Esquema del sistema 1DPC, que integra dye@PS, sobre un sustrato esférico de aluminio. (b) Imagen de la intensidad de PL extraída del sistema mostrado en (a) colectada situando una cámara CCD en el plano focal del espejo esférico.



**Figura 5.13:** Corte del mapa de intensidad de PL recogida en una cámara CCD para el sistema 1DPC (verde) y  $\text{TiO}_2$  (rojo) sobre espejos esféricos de aluminio. Las líneas sólidas muestran el ajuste a una función Lorentziana.

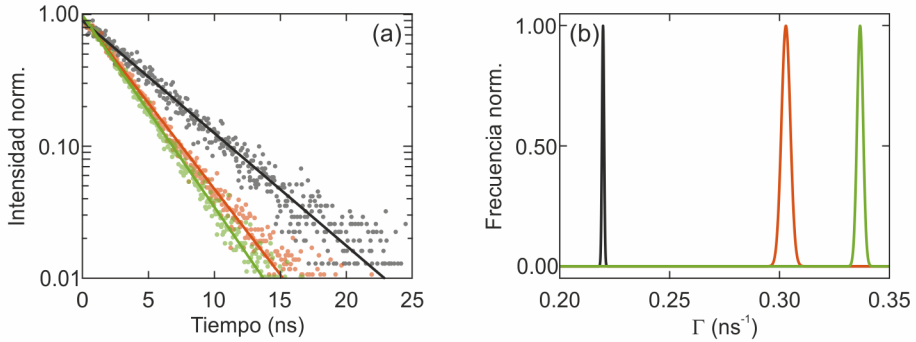
varios ciclos de estiramiento y curvado. De esta forma, no se esperan cambios estructurales al acoplarlos a superficies metálicas curvadas. Este 1DPC auto-soportado ( $d_{\text{TiO}_2} = 75 \text{ nm}$  y  $d_{\text{SiO}_2} = 80 \text{ nm}$ ) se adhiere a un espejo esférico de radio de curvatura  $r = 51.5 \text{ mm}$  fabricado con aluminio. La intensidad de emisión de este sistema presenta un foco bien definido como se muestra en la Fig. 5.12. Esta caracterización se realizó iluminando el sistema con luz monocromática ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ) y colocando una cámara tipo dispositivo de carga acoplada (CCD) en el plano focal del espejo esférico. Dado el carácter esférico del sistema completo, 1DPC-Al, este patrón de la intensidad de emisión es independiente del ángulo de incidencia de la radiación de excitación. De esta forma podemos realizar recubrimientos auto-focalizados de alta eficiencia. Para ilustrar esto la Fig. 5.13 muestra un corte del mapa de intensidades para

el sistema 1DPC y el sistema homogéneo  $\text{TiO}_2$ , ambos integrando dye@PS, sobre espejos de aluminio esféricos. En ella se aprecia como el modo Tamm no solo otorga un aumento en la intensidad si no también un aumento de focalización, ya que la anchura a mitad de altura (FWHM) muestra un cambio desde  $\text{FWHM}_{\text{ref}} = 0.70$  mm hasta  $\text{FWHM}_{1\text{DPC}} = 0.47$  mm.

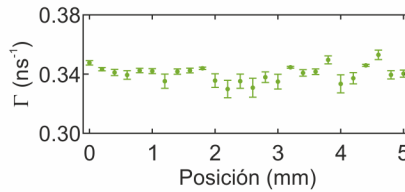
## 5.5. Análisis de la dinámica de decaimiento de la emisión en estructuras 1DPC-metal

Para completar el estudio de las propiedades ópticas de los sistemas híbridos 1DPC-metal se midieron los cambios en la tasa de decaimiento de la emisión del mismo material activo, dye@PS, en distintas arquitecturas. Como se mencionó anteriormente, estas medidas informan sobre los cambios en el entorno fotónico de un emisor. Los resultados mostrados en esta sección se obtuvieron mediante la técnica de recuento de fotones individuales correlacionados en el tiempo (TCSPC, ver Sec. 2.3.4.2) excitando con una fuente de luz pulsada (Fianium SC400) trabajando con pulsos de baja potencia ( $\sim\text{mW}$ ) y una anchura temporal de  $\Delta t = 900$  ps. En todos los casos la excitación se fijó en  $400 \text{ nm} < \lambda_{\text{exc}} < 500 \text{ nm}$ . La colección de luz se realizó con un sistema de detección con sensibilidad a fotones individuales (Horiba Jobin-Yvon. Flurohub) colectando fotones con un fotodiodo de avalancha (IDQ. ID100) de la longitud de onda del modo Tamm a incidencia normal y una anchura espectral de  $\Delta\lambda = 15$  nm. La Fig. 5.14 muestra las curvas de decaimiento de PL para las nanoesferas dye@PS en suspensión, integradas en una capa de referencia (lámina homogénea de  $\text{TiO}_2$ ), y en el sistema 1DPC-Al junto con los respectivos ajustes teóricos asumiendo una distribución continua de tasas de decaimiento<sup>5.23, 5.27</sup> tipo *log-normal*. El ajuste a esta distribución resulta cuasi-monoexponencial en todos los casos como se observa en las distribuciones de los ajustes mostradas en la Fig. 5.14b. Esto indica, como se discutió en el Cap. 4, una alta homogeneidad en el área de la medida del entorno fotónico de las nanoesferas. Como se ha comentado previamente, la homogeneidad de este tipo de sistemas a lo largo grandes áreas resulta relevante como punto de partida para fabricación de dispositivos emisores de luz. Una prueba más del control sobre la homogeneidad de estos recubrimientos flexibles se muestra en la Fig. 5.15 donde se presenta el valor mas frecuente de la tasa de decaimiento a lo largo de 5 mm de una estructura 1DPC-Al presentando una desviación estándar de  $\sigma < 1.6\%$  para todos los casos. Esto nos permite afirmar que conseguimos un nivel de control sin precedentes, mediante técnicas de procesado en solución, sobre la LDOS de este tipo de estructuras.

Partiendo de la determinación experimental del QY (ver Sec. 2.3.3) de las nanoesferas emisoras en suspensión,  $\text{QY}_{\text{susp}} = 25\%$ , y de su tasa de decai-



**Figura 5.14:** (a) Curvas de decaimiento (puntos) de la emisión de las nanoesferas dye@PS en suspensión (negro), integrados en una muestra de referencia, capa homogénea de TiO<sub>2</sub>, sobre vidrio (rojo) e integrados en 1DPC sobre aluminio (verde). Las líneas sólidas (mismo patrón de color) muestran los ajustes a una distribución *log-normal* de tasas de decaimiento. (b) Distribuciones *log-normal* de las tasas de decaimiento mostradas en (a).



**Figura 5.15:** Tasa de decaimiento en función de la posición para el sistema 1DPC-Al. Los puntos corresponden al valor más frecuente y las barras de error a la desviación estándar extraídos de ajustes a distribuciones *log-normal* de tasas de decaimiento.

miento,  $\Gamma_{\text{susp}} = 0.22 \text{ ns}^{-1}$ , podemos estimar un decaimiento no radiativo de  $\Gamma_{\text{NR}} = (1 - \text{QY})\Gamma = 0.17 \text{ ns}^{-1}$ . Esta parte no radiativa del decaimiento se podría considerar constante para todas las estructuras en las que se integran las nanoesferas emisoras ya que el entorno químico de las moléculas de colorante permanece inalterado. Basándose en esta suposición y a partir del valor del decaimiento de emisión extraído de la Fig. 5.14 se estima, para el sistema 1DPC-Al, un  $\text{QY}_{1\text{DPC-Al}} \sim 50\%$ . Así, estas estructuras multicapa-metal proporcionan una nueva vía de control sobre el QY de nanoemisores. Es importante señalar que esta aproximación no tiene en cuenta potenciales procesos de transferencia no radiativa entre el colorante y el metal lo que proporcionaría una ruta de decaimiento reduciendo el valor estimado del QY.

## 5.6. Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado un diseño optimizado para maximizar la potencia radiada por una monocapa de dye@PS integrada en un sistema 1DPC-metal a través de modos ópticos Tamm. Se ha presentado una nueva aproximación basada en la adherencia conformal de un 1DPC auto-soportado prefabricado en el que la fuente de luz esta situada en la posición precisa para la cual la potencia extraída a través de la superficie del conjunto es máxima. Se ha demostrado la versatilidad de esta aproximación mediante la fabricación de sistemas con emisión direccional, cuasi-monocromática y auto-focalizada de varios milímetros cuadrados de superficie con comportamiento óptico idéntico, tanto estacionario como dinámico. Esta homogeneidad resulta relevante como punto de partida para la fabricación de dispositivos emisores de luz que integren este tipo de estructuras híbridas.

## Bibliografía

---

- [5.1] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, S. C. Heck, and S. A. Maier, “Plasmonic nanoantennas: Fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters,” *Chemical Reviews*, vol. 111, no. 6, pp. 3888–3912, 2011, pMID: 21434605. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/cr1002672> (Citado en página 107.)
- [5.2] H. Aouani, O. Mahboub, E. Devaux, H. Rigneault, T. W. Ebbesen, and J. Wenger, “Plasmonic antennas for directional sorting of fluorescence emission,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 6, pp. 2400–2406, 2011, pMID: 21591739. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl200772d> (Citado en página 107.)
- [5.3] G. M. Akselrod, M. C. Weidman, Y. Li, C. Argyropoulos, W. A. Tisdale, and M. H. Mikkelsen, “Efficient nanosecond photoluminescence from infrared pbs quantum dots coupled to plasmonic nanoantennas,” *ACS Photonics*, vol. 3, no. 10, pp. 1741–1746, 2016. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00357> (Citado en página 107.)
- [5.4] T. Shegai, S. Chen, V. D. Miljković, G. Zengin, P. Johansson, and M. Käll, “A bimetallic nanoantenna for directional colour routing,” *Nature Communications*, vol. 2, pp. 481–, Sep. 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1490> (Citado en página 107.)
- [5.5] G. Lozano, D. J. Louwers, S. R. Rodriguez, S. Murai, O. T. Jansen, M. A. Verschuuren, and J. Gomez Rivas, “Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources,” *Light: Science & Applications*, vol. 2, pp. e66–, May 2013. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/lssa.2013.22> (Citado en páginas 2, 107 y 142.)
- [5.6] S. Dutta Choudhury, R. Badugu, and J. R. Lakowicz, “Directing fluorescence with plasmonic and photonic structures,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 48, no. 8, pp. 2171–2180, 2015, pMID:

26168343. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00100> (Citado en página 107.)
- [5.7] H. A. Atwater and A. Polman, “Plasmonics for improved photovoltaic devices,” *Nature Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2629> (Citado en páginas 2, 63 y 107.)
- [5.8] M. S. Tame, K. R. McEnery, S. K. Ozdemir, J. Lee, S. A. Maier, and M. S. Kim, “Quantum plasmonics,” *Nature Physics*, vol. 9, no. 6, pp. 329–340, Jun. 2013. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2615> (Citado en página 107.)
- [5.9] J. A. Gaspar-Armenta and F. Villa, “Photonic surface-wave excitation: photonic crystal-metal interface,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 20, no. 11, pp. 2349–2354, Nov 2003. [Online]. Disponible: <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-20-11-2349> (Citado en páginas 107, 109 y 152.)
- [5.10] M. Kaliteevski, I. Iorsh, S. Brand, R. A. Abram, J. M. Chamberlain, A. V. Kavokin, and I. A. Shelykh, “Tamm plasmon-polaritons: Possible electromagnetic states at the interface of a metal and a dielectric bragg mirror,” *Physical Review B*, vol. 76, p. 165415, Oct 2007. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.165415> (Citado en páginas 107, 108, 109 y 152.)
- [5.11] H. Ohno, E. E. Mendez, J. A. Brum, J. M. Hong, F. Agulló-Rueda, L. L. Chang, and L. Esaki, “Observation of “tamm states” in superlattices,” *Physical Review Letters*, vol. 64, pp. 2555–2558, May 1990. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.64.2555> (Citado en página 108.)
- [5.12] O. Gazzano, S. M. de Vasconcellos, K. Gauthron, C. Symonds, P. Voisin, J. Bellessa, A. Lemaître, and P. Senellart, “Single photon source using confined tamm plasmon modes,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 23, p. 232111, 2012. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4726117> (Citado en página 108.)
- [5.13] C. Symonds, G. Lheureux, J. P. Hugonin, J. J. Greffet, J. Laverdant, G. Brucoli, A. Lemaître, P. Senellart, and J. Bellessa, “Confined tamm plasmon lasers,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 7, pp. 3179–3184, 2013, pMID: 23777399. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl401210b> (Citado en página 108.)



- [5.14] R. Badugu and J. R. Lakowicz, “Tamm state-coupled emission: Effect of probe location and emission wavelength,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 37, pp. 21 558–21 571, 2014, pMID: 25247029. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/jp506190h> (Citado en páginas 108 y 109.)
- [5.15] S. Núñez-Sánchez, M. Lopez-Garcia, M. M. Murshidy, A. G. Abdel-Hady, M. Serry, A. M. Adawi, J. G. Rarity, R. Oulton, and W. L. Barnes, “Excitonic optical tamm states: A step toward a full molecular-dielectric photonic integration,” *ACS Photonics*, vol. 3, no. 5, pp. 743–748, 2016. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/acsphotonics.6b00060> (Citado en páginas 108 y 109.)
- [5.16] B. Auguié, M. C. Fuertes, P. C. Angelomé, N. L. Abdala, G. J. A. A. Soler Illia, and A. Fainstein, “Tamm plasmon resonance in mesoporous multilayers: Toward a sensing application,” *ACS Photonics*, vol. 1, no. 9, pp. 775–780, 2014. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/ph5001549> (Citado en página 109.)
- [5.17] A. Jiménez-Solano, M. Anaya, M. E. Calvo, M. Alcon-Camas, C. Alcañiz, E. Guillén, N. Martínez, M. Gallas, T. Preussner, R. Escobar-Galindo, and H. Míguez, “Aperiodic metal-dielectric multilayers as highly efficient sunlight reflectors,” *Advanced Optical Materials*, pp. 1600 833–n/a, 2017, 1600833. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201600833> (Citado en páginas 31 y 109.)
- [5.18] F. A. Jenkins and H. E. White, *Fundamentals of Optics*. McGraw-Hill, 1957. (Citado en páginas 87 y 111.)
- [5.19] G. Ghosh, *Handbook of Thermo-optic Coefficients of Optical Materials with Applications*. Academic Press, 1998. (Citado en páginas 87 y 111.)
- [5.20] O. Sánchez-Sobrado, M. E. Calvo, N. Nuñez, M. Ocaña, G. Lozano, and H. Míguez, “Environmentally responsive nanoparticle-based luminescent optical resonators,” *Nanoscale*, vol. 2, pp. 936–941, 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B9NR00338J> (Citado en páginas 8, 67, 84 y 114.)
- [5.21] O. Sánchez-Sobrado, G. Lozano, M. E. Calvo, A. Sánchez-Iglesias, L. M. Liz-Marzán, and H. Míguez, “Interplay of resonant cavity modes with localized surface plasmons: Optical absorption properties of bragg stacks integrating gold nanoparticles,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 18, pp. 2108–2112, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201004401> (Citado en páginas 6, 8, 65, 67, 74, 84 y 114.)

- [5.22] A. Jiménez-Solano, C. López-López, O. Sánchez-Sobrado, J. M. Luque, M. E. Calvo, C. Fernández-López, A. Sánchez-Iglesias, L. M. Liz-Marzán, and H. Míguez, “Integration of gold nanoparticles in optical resonators,” *Langmuir*, vol. 28, no. 24, pp. 9161–9167, 2012. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la300429k> (Citado en páginas 84 y 114.)
- [5.23] A. Jiménez-Solano, J. F. Galisteo-López, and H. Míguez, “Fine tuning the emission properties of nanoemitters in multilayered structures by deterministic control of their local photonic environment,” *Small*, vol. 11, no. 23, pp. 2727–2732, 2015. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201402898> (Citado en páginas 67, 84, 114 y 122.)
- [5.24] M. E. Calvo, O. Sanchez Sobrado, G. Lozano, and H. Miguez, “Molding with nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals: a route to flexible and transferable bragg mirrors of high dielectric contrast,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 3144–3148, 2009. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B902090J> (Citado en páginas 7, 44 y 114.)
- [5.25] M. E. Calvo and H. Míguez, “Flexible, adhesive, and biocompatible bragg mirrors based on polydimethylsiloxane infiltrated nanoparticle multilayers,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 13, pp. 3909–3915, Jul. 2010. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/cm1001016> (Citado en páginas 7, 44 y 114.)
- [5.26] J. F. Galisteo-López, M. López-García, A. Blanco, and C. López, “Studying light propagation in self-assembled hybrid photonic-plasmonic crystals by fourier microscopy,” *Langmuir*, vol. 28, no. 24, pp. 9174–9179, 2012, pMID: 22468889. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la300448y> (Citado en páginas 51, 90, 118 y 154.)
- [5.27] A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, P. Vergeer, P. Lodahl, D. Vanmaekelbergh, and W. L. Vos, “Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots: Interpretation of exponential decay models,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 035329, Jan 2007. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.035329> (Citado en páginas 39, 93, 94 y 122.)

# A

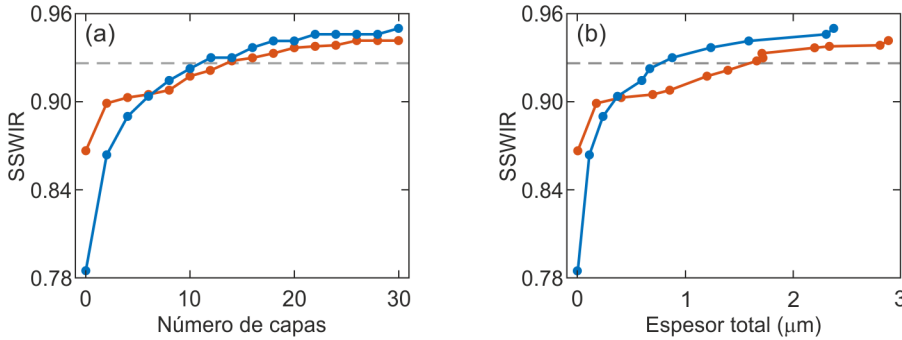
## Multicapas aperiódicas metal-dieléctrico como reflectores solares de alta eficiencia

---

En este apéndice se presentan estructuras híbridas metal-dieléctrico basadas en metales de bajo coste como espejos solares que igualan e incluso superan la eficiencia de los actuales espejos solares basados en plata. Este proyecto se realizó en colaboración con las empresas Abengoa Solar New Technologies S. A. y Abengoa Research S. L. a raíz del método combinado de optimización basado en algoritmos genéticos (GAs) y el método de la matriz de transferencia (TMM) desarrollado en el transcurso de esta investigación. Los resultados presentados a continuación están protegidos bajo la patente ES-P20140031774 (WO2016083648).

Existen numerosas aplicaciones donde el control de la energía solar se consigue mediante espejos de alta reflectancia. Por ejemplo, sistemas de energía solar de concentración (CSP),<sup>A.1</sup> sistemas fotovoltaicos (PV),<sup>A.2</sup> sistemas termofotovoltaicos (TPV),<sup>A.3</sup> e incluso sofisticadas unidades de refrigeración por radiación.<sup>A.4</sup> En el caso de CSP, se requiere una alta reflexión de banda ancha ( $300 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$ ) ya que el rendimiento de la conversión de energía depende en gran medida de la capacidad de concentración del espectro solar en el receptor que aloja el fluido portador de calor. Debido a su alta reflectancia en la mayor parte del espectro solar, los espejos de plata han sido hasta ahora la opción preferida para este propósito.<sup>A.5</sup>

Estos espejos solares consisten en recubrimientos de plata sobre vidrio que se fabrican generalmente mediante dos técnicas de deposición, tales como pulverización catódica (sputtering) o baño químico. Estos procedimientos son adecuados para la producción en masa y compatibles además con la extensa superficie requerida para las aplicaciones mencionadas previamente. Más allá de la alta reflectancia, los espejos solares deben tener una alta durabilidad, ya que estos trabajan durante largos periodos de tiempo bajo condiciones ambientales tales como viento, polvo o lluvia. Esta es la razón por la cual ge-



**Figura A.1:** Evolución de la SSWIR de los espejos basados en cobre (azul) y aluminio (rojo) en función del número de capas dieléctricas (a) y del espesor total de la multicapa dieléctrica (b). La línea discontinua muestra la SSWIR de un espejo estándar de plata sobre el mismo tipo de vidrio.

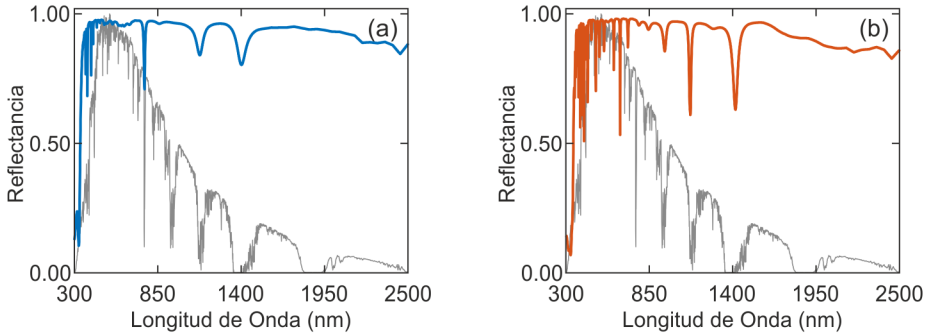
neralmente los espejos solares presentan una configuración de *segunda cara*, es decir, el recubrimiento reflectante se deposita sobre un vidrio de alta transparencia y posteriormente se protege con un esmalte altamente resistente.<sup>A.6,A.7</sup> De esta forma el recubrimiento reflectante queda encapsulado entre el vidrio y la laca protectora, evitando así su exposición al ambiente y minimizando por tanto su degradación. Con esta configuración en segunda cara y asumiendo un vidrio de alta transparencia, la radiación máxima reflejada asciende a  $\sim 95\%$  de la radiación total recibida por el espejo.<sup>A.8</sup> Este resultado es consecuencia de una baja reflectancia en las regiones espectrales ultravioleta (UV) y azul debido a la absorción óptica que presenta este metal a esas frecuencias, además de la absorción residual del vidrio protector.<sup>A.9</sup>

Aunque los espejos de plata han demostrado un buen desempeño como reflectores solares es interesante emplear otros metales económicamente más accesibles, como el aluminio o el cobre, cuyo precio es muy inferior.<sup>A.10</sup> Desafortunadamente, estos metales presentan una baja reflectancia para longitudes de onda inferiores a los 1000 nm. Sin embargo, existe la posibilidad de mejorar esta reflectancia mediante la inclusión de una estructura dieléctrica entre el metal y el vidrio protector.<sup>A.9,A.11</sup>

Para evaluar si la inclusión de una multicapa dieléctrica en el sistema da lugar a una reflectancia similar o incluso mejor que los actuales espejos de plata se evalúa la reflectancia integrada ponderada por el espectro solar (SSWIR), esta figura de mérito se define como

$$SSWIR = \frac{\int_{300}^{2500} R(\lambda) AM1.5(\lambda) d\lambda}{\int_{300}^{2500} AM1.5(\lambda) d\lambda}, \quad (A.1)$$

donde  $AM1.5(\lambda)$  es el espectro de radiación solar directa en la superficie te-



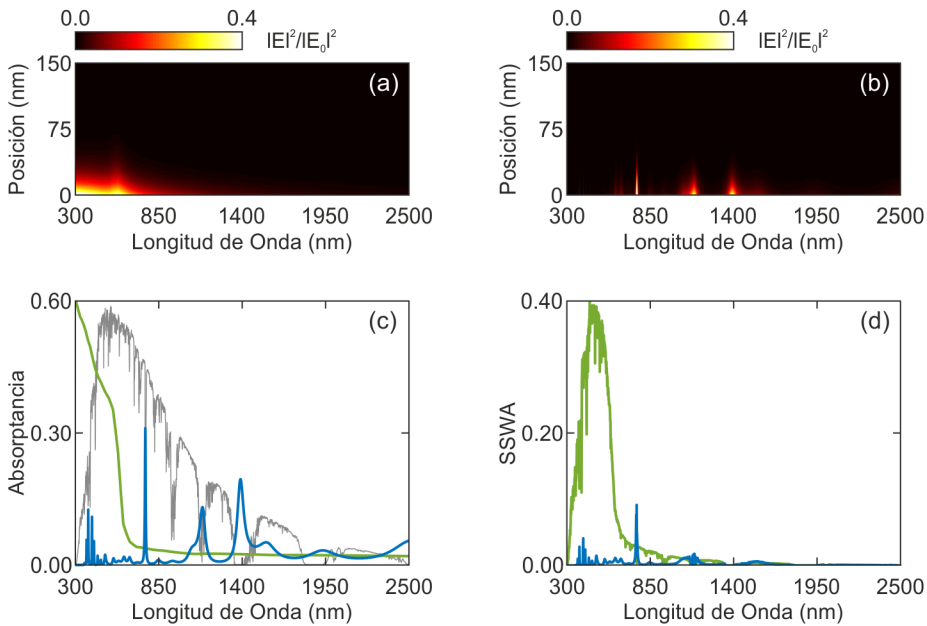
**Figura A.2:** Espectros de reflectancia del mejor espejo ( $N = 30$ ) basado en cobre (a) y en aluminio (b). La curva gris muestra la distribución espectral de la radiación solar (AM1.5).

$r_{\text{restre}}^{A.12}$  y  $R(\lambda)$  es el espectro de reflectancia del espejo a evaluar. El rango de integración se toma en  $300 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$  ya que fuera del mismo la radiación solar que alcanza la superficie terrestre puede ser descartada. Esta figura de merito se evaluó para una gran cantidad de espejos ( $\sim 10^8$ ) empleando el algoritmo de optimización desarrollado en esta tesis basado en los algoritmos genéticos y el método de la matriz de transferencia (GAs-TMM) (ver Sec. 2.1.2).

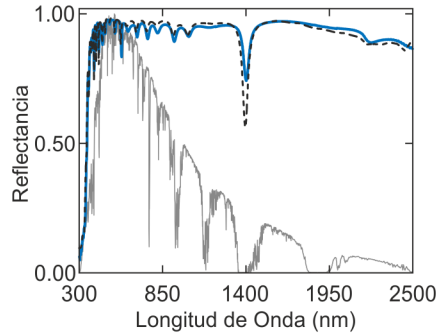
Como se ha comentado previamente, el cobre y el aluminio se eligieron como metales alternativos a la plata. Los materiales dieléctricos elegidos fueron el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), debido a su capacidad de apilarse en forma multicapa para conseguir estructuras de alta reflectancia mediante una amplia variedad de técnicas.<sup>A.13, A.14, A.15</sup> Los índices de refracción de los materiales usados en este estudio (Vidrio, Cu, Al,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ) fueron facilitados por el fabricante de las estructuras diseñadas, Fraunhofer FEP Institute. Una vez seleccionados los materiales que formarán las estructuras híbridas metal-dieléctrico, el proceso de optimización comienza considerando una lámina metálica ( $d = 150 \text{ nm}$ ) sobre un vidrio de alta transmitancia (Euroglas. EuroWhite). A continuación se añaden un par de capas dieléctricas ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ) entre ambos y se optimiza el espesor de las mismas hasta conseguir la mayor SSWIR. Posteriormente, se repite el proceso, añadiendo pares de capas y optimizando el sistema completo, hasta que se alcanza un valor estable de SSWIR. Para minimizar la dependencia de las condiciones iniciales y del desarrollo estocástico de este tipo de algoritmos sobre el diseño final, este proceso se repite para  $2^{10}$  diferentes poblaciones iniciales de  $2^9$  individuos cada una. El resultado de esta optimización para los metales en estudio (Cu y Al) se recoge en la Fig. A.1 junto a la SSWIR de una lámina de plata sobre el mismo tipo de vidrio. En ella se observa cómo los espejos basados en cobre, pese a la baja SSWIR inicial ( $\sim 78.5\%$ ) alcanzan valores

( $\sim 95\%$ ) superiores a los de espejos basados en aluminio ( $\sim 94.2\%$ ) e incluso al de un espejo estándar de plata ( $\sim 92.6\%$ ). La menor SSWIR obtenida en el sistema de aluminio se debe principalmente a la absorción espectralmente ancha de este metal, difícil de compensar con una multicapa dieléctrica como las consideradas en este estudio. Como se observa en la Fig. A.1a, la SSWIR alcanza un valor prácticamente constante para un número de capas,  $N > 20$ , sin embargo el valor específico depende en particular del metal en estudio. Es interesante resaltar que aunque el número de capas crezca continuamente, el espesor total de la estructura puede no hacerlo e incluso decrecer. Este efecto se muestra en la Fig. A.1b donde se recogen los mismos sistemas que en la Fig. A.1a en función del espesor total de la multicapa dieléctrica.

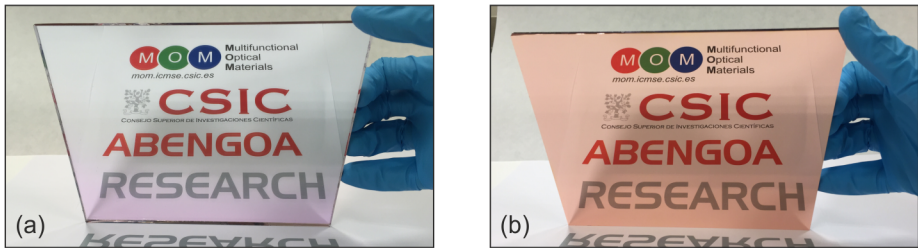
La respuesta óptica del mejor sistema obtenido ( $N = 30$ ) para ambos metales se muestra en la Fig. A.2 junto al AM1.5. Esta comparación revela cómo el proceso de optimización (GAs-TMM) da lugar a estructuras que presentan mínimos de reflectancia localizados en las mismas posiciones espectrales donde el AM1.5 presenta mínimos, debido a la fuerte absorción de la radiación



**Figura A.3:** (a-b) Distribución espectral (eje  $x$ ) y espacial (eje  $y$ ) de la intensidad del campo eléctrico en el interior de una lámina de cobre auto soportada (a) y en el interior de misma la lámina integrada en el mejor espejo solar optimizado basado en cobre (b). (c) Espectro de absorptancia correspondiente al sistema descrito en (a) (verde) y (b) (azul). La curva gris muestra la distribución espectral de la radiación solar (AM1.5). (d) Espectros de absorptancia ponderada por el espectro solar (SSWA) de los mismos sistemas descritos en (c).



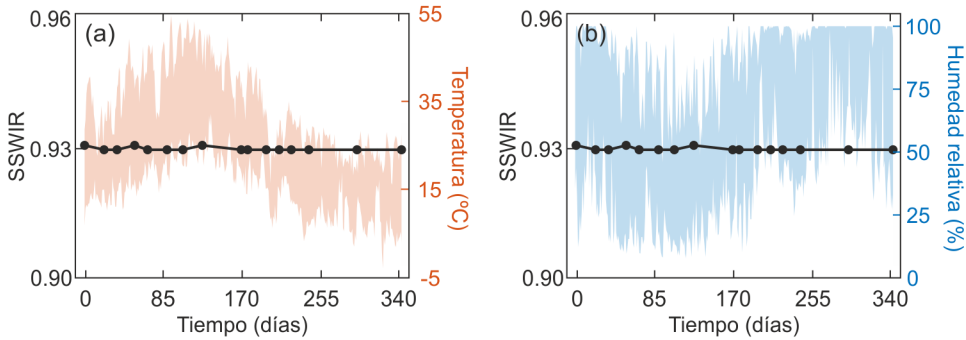
**Figura A.4:** Espectro de reflectancia del espejo fabricado (Cu-dieléctrico  $N = 22$ ) (azul) junto a su predicción teórica (línea discontinua). La curva gris muestra la distribución espectral la radiación solar (AM1.5).



**Figura A.5:** Fotografías del espejo fabricado (Cu-dieléctrico,  $N = 22$ ) tomadas desde el lado frontal (a) y trasero (b) del mismo.

solar incidente por parte de la atmósfera terrestre. Otra propiedad destacable de estos diseños es la disminución de las pérdidas causadas por la absorción óptica de la lámina metálica. Esto se consigue mediante la disminución de la intensidad de campo electromagnético (EM) en el interior de la misma en el rango espectral donde el metal presenta mayor absorción, principalmente en longitudes de onda  $\lambda < 1000$  nm. Esta distribución del campo EM en el interior de la lámina metálica y el espectro de absorptancia de la misma se muestran en la Fig. A.3. En ella se observa cómo el GAS-TMM redistribuye la intensidad de campo EM dentro de la lámina de cobre de forma que los máximos de intensidad se encuentran en las regiones espectrales de los mínimos del AM1.5. Esta es la razón por la cual la absorptancia ponderada por el AM1.5 (SSWA) que se muestra en la Fig. A.3d sea prácticamente nula en dichas frecuencias. Esta distribución de la intensidad del campo eléctrico se calcula considerando una onda plana externa incidente sobre la estructura (ver Sec. 2.1.1).

En resumen, la alta y ancha banda de reflexión es el resultado del efecto combinado del metal y de la multicapa dieléctrica. El diseño de la multicapa es tal



**Figura A.6:** SSWIR del espejo fabricado expuesto a condiciones ambientales reales durante un año, temperatura (a) y humedad (b).

que permite que la radiación de longitud de onda del infrarrojo cercano (NIR) alcance el metal, ya que este no presenta pérdidas y sí una alta reflectancia en ese intervalo espectral. En las regiones visible (VIS) y ultravioleta (UV), donde el metal presenta un mayor coeficiente de extinción, la multicapa dieléctrica refleja más eficazmente.

Con la idea de evaluar la viabilidad de los diseños propuestos se fabricaron espejos híbridos, cobre-dieléctrico ( $N = 22$ ), mediante la técnica de pulverización catódica en el instituto Fraunhofer FEP. En este laboratorio se pueden cubrir uniformemente sustratos de grandes dimensiones ( $60 \text{ cm} \times 120 \text{ cm}$ ) con una precisión en el espesor de cada una de las capas entre el 1% y el 3% del espesor nominal. La Fig. A.4 muestra el espectro de reflectancia teórico y experimental de la estructura fabricada. Esta caracterización óptica se realizó mediante un espectrofotómetro Cary 7000.

A partir de los datos experimentales, se estima una  $SSWIR_{\text{exp}} \approx 93.0\%$  frente a la predicción teórica  $SSWIR_{\text{teo}} = 94.6\%$ . La desviación observada en la reflectancia experimental puede deberse a la diferencia entre los índices de refracción considerados en el proceso de diseño teórico y los correspondientes a las capas depositadas experimentalmente. Por ejemplo se ha observado que capas de titanio más gruesas tienden a tener una mayor cristalinidad que las más delgadas, influyendo así en sus propiedades ópticas. La Fig. A.5 muestra imágenes del espejo fabricado desde el lado frontal (Fig. A.5a) y trasero (Fig. A.5b). En esta última vista se observa el color debido a la lámina de cobre que forma la estructura.

En cuanto a la estabilidad de los espejos, en principio los reflectores basados en cobre deben mostrar tanta durabilidad como los de plata, ya que presentan la misma protección tanto frontal como trasera. Para demostrarlo, una muestra del espejo fabricado se expuso a condiciones de operación ambientales en un campo solar durante un año sin que se detectara ninguna degradación en los



materiales que lo forman. La Fig. A.6 muestra la evolución de la SSWIR del espejo expuesto al ambiente junto a las variaciones de humedad y temperatura registradas durante ese periodo.

En conclusión, se ha demostrado que es posible diseñar y fabricar espejos solares híbridos metal-dieléctrico que pueden superar a los basados en plata, habitualmente empleados en sistemas termosolares y fotovoltaicos. El código de optimización GAs-TMM desarrollado permitió analizar  $\sim 10^8$  estructuras y encontrar la configuración que presenta las mejores propiedades de reflexión entre todos los sistemas. Los espejos basados en cobre mostraron las mejores propiedades entre los metales evaluados. Un ejemplo de ellos se fabricó y probó en condiciones de operación, a lo largo de un año, sin mostrar algún signo de degradación. Estos diseños, basados en metales más económicos, constituyen una alternativa a los actuales espejos solares basados en plata en aquellas aplicaciones que requieran de un alto rendimiento.



## Bibliografía

---

- [A.1] M. Roeb, M. Neises, N. Monnerie, C. Sattler, and R. Pitz-Paal, “Technologies and trends in solar power and fuels,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 2503–2511, 2011. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C1EE01128F> (Citado en página 129.)
- [A.2] B. Curtin, R. Biswas, and V. Dalal, “Photonic crystal based back reflectors for light management and enhanced absorption in amorphous silicon solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 23, p. 231102, 2009. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3269593> (Citado en página 129.)
- [A.3] P. Bermel, M. Ghebrebrhan, W. Chan, Y. X. Yeng, M. Araghchini, R. Hamam, C. H. Marton, K. F. Jensen, M. Soljačić, J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, and I. Celanovic, “Design and global optimization of high-efficiency thermophotovoltaic systems,” *Optics Express*, vol. 18, no. S3, pp. A314–A334, Sep 2010. [Online]. Disponible: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-18-103-A314> (Citado en página 129.)
- [A.4] E. Rephaeli, A. Raman, and S. Fan, “Ultrabroadband photonic structures to achieve high-performance daytime radiative cooling,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1457–1461, 2013, pMID: 23461597. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/nl4004283> (Citado en página 129.)
- [A.5] F. Sutter, S. Meyen, A. Fernández-García, and P. Heller, “Spectral characterization of specular reflectance of solar mirrors,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 145, Part 3, pp. 248 – 254, 2016. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024815005413> (Citado en página 129.)
- [A.6] M. Brogren, B. Karlsson, A. Roos, and A. Werner, “Analysis of the effects of outdoor and accelerated ageing on the optical properties of reflector materials for solar energy applications,” *Solar Energy*

*Materials and Solar Cells*, vol. 82, no. 4, pp. 491 – 515, 2004. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024804000728> (Citado en página 130.)

[A.7] T. Sarver, A. Al-Qaraghuli, and L. L. Kazmerski, “A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 22, pp. 698 – 733, 2013. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211300021X> (Citado en página 130.)

[A.8] P. Good, T. Cooper, M. Querci, N. Wiik, G. Ambrosetti, and A. Steinfeld, “Spectral reflectance, transmittance, and angular scattering of materials for solar concentrators,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 509–522, Jan. 2016. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024815004900> (Citado en página 130.)

[A.9] G. P. Butel, B. M. Coughenour, H. Angus Macleod, C. E. Kennedy, and J. R. P. Angel, “Reflectance optimization of second-surface silvered glass mirrors for concentrating solar power and concentrating photovoltaics application,” *Journal of Photonics for Energy*, vol. 2, no. 1, pp. 021 808–021 808, 2012. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1117/1.JPE.2.021808> (Citado en página 130.)

[A.10] National Association of Securities Dealers Automated Quotation, “NASDAQ,” <http://www.nasdaq.com/>, [Online: 20-Feb-2017]. (Citado en página 130.)

[A.11] F. Sutter, S. Ziegler, M. Schmücker, P. Heller, and R. Pitz-Paal, “Modelling of optical durability of enhanced aluminum solar reflectors,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 107, pp. 37 – 45, 2012. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024812003911> (Citado en página 130.)

[A.12] National Renewable Energy Laboratory, “Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5,” <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>, [Online: 20-Feb-2017]. (Citado en página 131.)

[A.13] S. Colodrero, M. Ocaña, and H. Míguez, “Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals,” *Langmuir*, vol. 24, no. 9, pp. 4430–4434, 2008, pMID: 18366232. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la703987r> (Citado en páginas 37 y 131.)

- 
- [A.14] K. M. Chen, A. W. Sparks, H.-C. Luan, D. R. Lim, K. Wada, and L. C. Kimerling, “SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol-gel method,” *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 24, pp. 3805–3807, 1999. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1063/1.125462> (Citado en página 131.)
- [A.15] S. Jena, R. Tokas, P. Sarkar, J. Misal, S. M. Haque, K. Rao, S. Thakur, and N. Sahoo, “Omnidirectional photonic band gap in magnetron sputtered TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> one dimensional photonic crystal,” *Thin Solid Films*, vol. 599, pp. 138 – 144, 2016. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060901600002X> (Citado en página 131.)



# B

## Módulos solares semitransparentes basados en concentradores solares luminiscentes que integran cristales fotónicos unidimensionales

---

En este apéndice se presenta un prototipo de módulo fotovoltaico que combina un concentrador solar luminiscente, cristales fotónicos unidimensionales (1DPCs) y celdas solares  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS). El método de fabricación de los 1DPCs propuesto, *sol-gel*, es escalable y rentable para su fabricación a gran escala. Este proyecto se realizó en colaboración con la empresa Abengoa Solar New Technologies S. A. a raíz del método de deposición sub-secuencial basado en *dip-coating* desarrollado en el transcurso de esta tesis. Los resultados presentados a continuación están protegidos bajo la patente ES-P201331748 (WO2015079094).

Los concentradores solares luminiscentes (LSCs)<sup>B.1</sup> han sido durante las últimas décadas objeto de una intensa actividad investigadora.<sup>B.2, B.3</sup> Desde una perspectiva tecnológica, ofrecen una ruta prometedora hacia módulos transparentes con un uso potencial en diferentes aplicaciones arquitectónicas.<sup>B.4, B.5</sup> En su versión estándar, la radiación solar incide sobre una lámina semitransparente dopada con un colorante capaz de absorber parte de la radiación solar. A continuación la radiación absorbida es emitida como radiación de más baja frecuencia, siendo guiada mediante reflexión total interna hacia un conjunto de celdas fotovoltaicas (PV) que se colocan perpendicularmente a la superficie de la lámina luminiscente. En esta configuración, toda la radiación guiada a lo largo del sistema alcanza la superficie de las celdas solares. Sin embargo, desde el punto de vista de la fabricación, es más conveniente situar las celdas solares sobre el mismo sustrato que alberga la lámina luminiscente. Esta configuración coplanaria facilita la fabricación ya que no requiere una manipulación tan precisa para la colocación de las celdas en el borde del encapsulante que actúa como guía de ondas. En este sentido, se han reportado muy pocos diseños basados en esta configuración específica.<sup>B.6</sup> Además en ninguno de ellos se muestra una optimización relacionada con la eficiencia de guiado de la

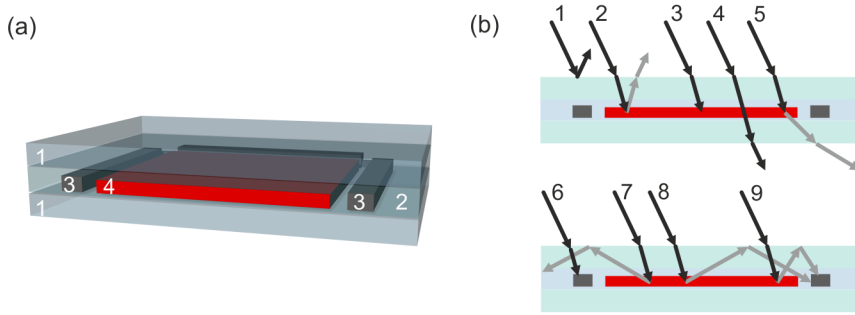
radiación en el sistema.

En este proyecto, se diseñó y fabricó un módulo LSC semitransparente en el que las celdas solares se encuentran en el mismo plano que la lámina que contiene el material luminiscente. El rendimiento del módulo se optimizó integrando en él cristales fotónicos unidimensionales (1DPC) fabricados con nanopartículas de óxidos metálicos (ver Sec. 2.2.1) mediante la técnica desarrollada en esta tesis de procesado en solución *dip-coating* sub-secuencial (ver Sec. 2.2.2.2). Estas estructuras fotónicas mejoran simultáneamente la absorción de la radiación incidente en longitudes de onda cortas ( $\lambda < 600$  nm) y el guiado del sistema para longitudes de onda mayores ( $\lambda > 600$  nm). La naturaleza nanoparticulada de estas estructuras fotónicas favorece su integración en el módulo, reduciendo el grosor efectivo del dispositivo y permitiendo así que un mayor número de fotones alcancen las celdas solares.

En nuestro módulo, se empleó una lámina de material luminiscente de  $2 \mu\text{m}$  de espesor basada en un perileno (BASF. Lumogen F Red 305) embebido en una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA). Esta lámina está a su vez embebida entre dos láminas de etilvinilacetato (EVA) de 0.5 mm de espesor que permiten la adhesión de los dos sustratos de vidrio (4 mm de espesor) utilizados. La Fig. B.1a muestra el esquema de un módulo LSC en configuración coplanaria. En ella las celdas solares CIGS se colocan en uno de los sustratos de vidrio con su cara activa hacia arriba, de forma que las celdas son coplanarias a la lámina de material luminiscente. El dispositivo funciona absorbiendo parte de la luz incidente en el material luminiscente y emitiéndola posteriormente a una longitud de onda mayor de manera isotrópica. Debido al fenómeno de reflexión total interna, parte de la luz emitida por el material luminiscente experimenta reflexiones sucesivas en las interfaces vidrio-aire. Finalmente, esta luz guiada alcanza los bordes de la lámina luminiscente y se encuentra con las celdas CIGS. Si el ángulo de reflexión interna es demasiado alto, esta luz guiada escapa a través de los laterales del módulo. Nuestros cálculos estiman que un diseño coplanario de estas características guía hacia las celdas el 34% de los fotones guiados por un sistema estándar (con las celdas ortogonales a la lámina luminiscente). Sin embargo, este valor puede ser mejorado introduciendo nanoestructuras ópticas, como se muestra a continuación.

En nuestro módulo se empleó una concentración del 3% peso de las moléculas de colorante embebidas en la matriz de PMMA. A esta concentración el colorante presenta un alto rendimiento cuántico,  $\text{QY} = 85\%$ ,<sup>B.7</sup> y una banda de absorción con su máximo en torno a  $\lambda_{\text{max}} = 576$  nm con un valor de  $A_{\text{max}} = 90\%$ . Una mayor concentración del colorante en la matriz polimérica proporcionaría una mayor absorción a costa de una disminución notable de su QY. Este compromiso implica que un cierto porcentaje de la radiación incidente atraviese el módulo sin verse afectada, siendo esta la primera fuente de





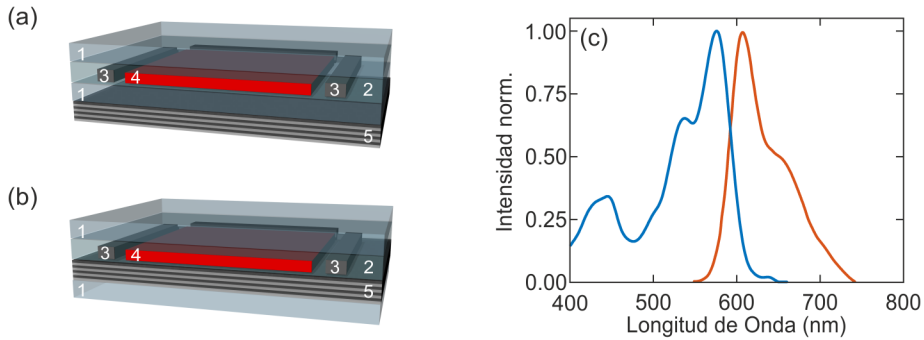
**Figura B.1:** (a) Esquema del sistema en configuración coplanaria mostrando los diversos componentes del módulo LSC: 1. Vidrio, 2. EVA, 3. Celdas PV, 4. Lámina de PMMA dopada con colorante. (b). Esquema del sistema descrito en (a) mostrando todas las posibles trayectorias de los fotones incidentes: 1. Reflejado especular, 2. Reflejado difuso, 3. Absorbido por el colorante, 4. Transmitido balístico, 5. Transmitido difuso, 6. Absorbido por la celda PV de manera directa, 7. Perdido en el borde del módulo, 8. Perdido en alguna cara no activa de la celda PV, 9. Absorbido por la celda PV tras ser guiado por el LSC.

perdidas en un LSC. Otra causa común de la baja eficiencia de los LSCs es la pérdida de radiación emitida por la lámina luminiscente a través del llamado cono de pérdidas. Este cono está definido por el ángulo

$$\theta = \sin^{-1} \left( \frac{1}{n} \right) \quad (\text{B.1})$$

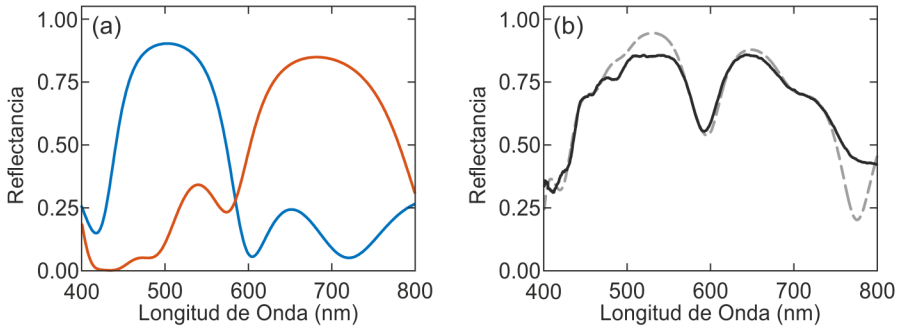
respecto a la normal a la superficie del LSC, donde  $n$  es el índice de refracción de la guía de onda. El ángulo  $\theta$ , es el ángulo crítico por encima del cual se da reflexión total interna. Así, aquellos fotones con dirección comprendida dentro del cono de pérdidas tienen una alta probabilidad de perderse por transmisión. En nuestro caso el índice de refracción de la guía de ondas (los vidrios que soportan el sistema) es  $n = 1.50$ , de esta forma el 25 % de los fotones emitidos de manera isotrópica por el colorante viajan en direcciones comprendidas dentro de este cono de pérdidas. Esta estimación se calcula tomando el ratio entre el ángulo sólido soportado por el ángulo crítico y el correspondiente a una semiesfera. La Fig. B.1b muestra todas las posibles trayectorias que pueden seguir los fotones incidentes. Un diseño ideal minimizaría las trayectorias en las que los fotones son transmitidos o guiados hacia zonas donde no se colectan por las celdas CIGS.

En este proyecto se analizó el efecto de la integración de 1DPCs en módulos LSC, en la cantidad de luz guiada por el módulo y finalmente absorbida por las celdas. Esta aproximación está basada en trabajos preliminares en los que se depositaron 1DPCs sobre LSCs para minimizar los fotones que logran

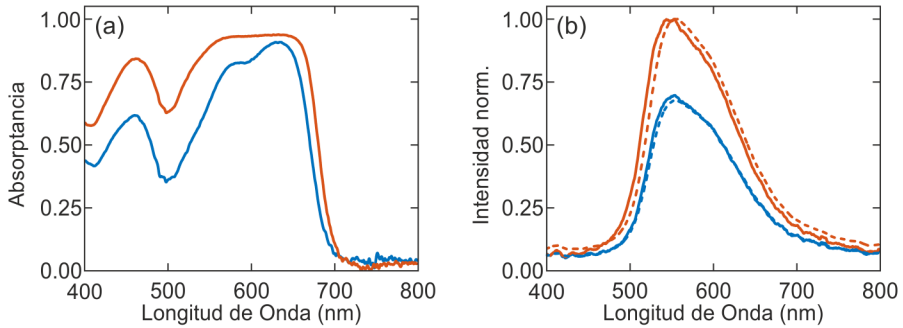


**Figura B.2:** (a-b) Esquemas del sistema en configuración coplanaria mostrando los diversos componentes del módulo LSC: 1. Vidrio, 2. EVA, 3. Celdas PV, 4. Lámina de PMMA dopada con colorante, 5. 1DPC. Integrando el 1DPC en su configuración externa (a) e interna (b). (c) Espectro de absorbancia (azul) y de fotoluminiscencia (rojo) de la lámina de PMMA dopada con colorante descrita en el texto.

escapar del sistema a través del cono de pérdidas.<sup>B.8</sup> En nuestro diseño se consideraron 1DPCs que presentan una alta reflectancia en regiones espectrales coincidentes con las bandas de absorción y emisión del material luminiscente. La posición del 1DPC, en el módulo LSC se determina mediante un algoritmo de optimización, desarrollado en esta tesis, basado en el método de Monte Carlo (MC).<sup>B.8, B.9</sup> En él se combinan los formalismos de óptica de rayos, para estimar la probabilidad de cada evento posible, y de la matriz de transferencia (ver Sec. 2.1.1), para describir las propiedades ópticas de los diferentes 1DPCs considerados. La figura de mérito empleada para llevar a cabo la optimización es la relación entre el número de fotones que llegan a las celdas PV y los incidentes sobre el módulo LSC. Previamente se realizó una optimización geométrica del módulo LSC (posición relativa de los componentes del módulo y espesor óptimo de cada material) sin integrar un 1DPC usando el mismo algoritmo de optimización. Este módulo optimizado geométricamente se consideró como referencia y punto de partida para la integración del 1DPC. De las dos posibles localizaciones del espejo dieléctrico, tras el vidrio trasero (Fig. B.2a) y entre este y la lámina luminiscente (Fig. B.2b), se obtienen mayores valores de la figura de mérito para el segundo caso. Esta ubicación del 1DPC reduce considerablemente el espesor efectivo del concentrador de forma que la separación espacial entre dos procesos de reflexión total interna es menor, aumentando así la probabilidad de alcanzar una celda PV. Además, esta ubicación específica del espejo dieléctrico le confiere una alta durabilidad ya que permanece sellado por ambos vidrios asegurando así su estabilidad en condiciones de operación. Esto es posible gracias a la naturaleza nanoparticulada de este tipo de estructuras fotónicas, que permiten la difusión del EVA a través de su red porosa. Como se ha comentado previamente, esta estructura fotónica

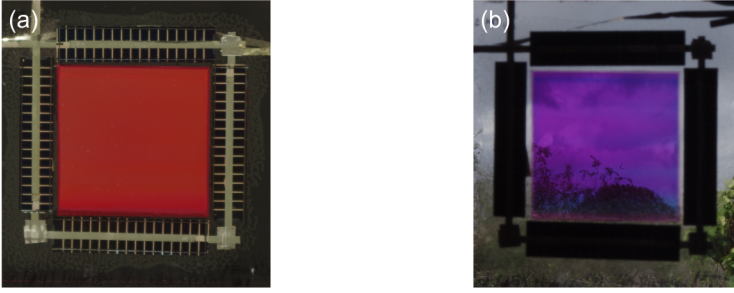


**Figura B.3:** (a) Espectros de reflectancia teóricos de dos 1DPC diseñados para solapar las bandas de absorción (azul) y emisión (rojo), respectivamente. Espectros teórico (negro) y experimental (gris discontinuo) del sistema formado por los dos 1DPC descritos previamente.



**Figura B.4:** (a) Espectros de absorptancia para prototipos, con (rojo) y sin (azul) integrar un 1DPC. (b) Espectro de PL para los prototipos definidos en (a). Los correspondientes espectros de PL teórica obtenida con el modelo Monte Carlo se muestran con líneas discontinuas.

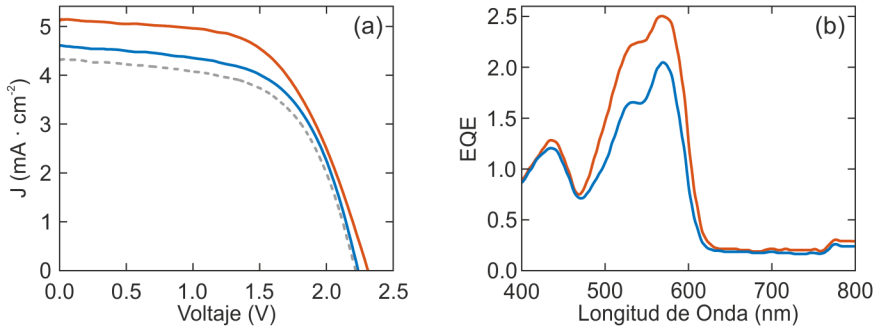
se diseñó de forma que mejorase simultáneamente la absorción de la radiación incidente y el guiado de la luz emitida, haciendo coincidir su respuesta óptica con las bandas de absorción y emisión de la lámina luminiscente (Fig. B.2c). Los espectros de absorptancia y fotoluminiscencia se obtuvieron empleando un espectrofotómetro de doble haz (Shimadzu. UV-2101PC, ver Sec. 2.3.1) y un espectrofluorímetro (Horiba Jobin-Ybon. Fluorolog-3, ver Sec. 2.3.3), respectivamente. Nuestros cálculos preliminares muestran como el número de fotones recogido en las celdas CIGS aumenta un factor 1.8 al integrar en el sistema un 1DPC de estas características. Este diseño incluye dos 1DPC (en la configuración mostrada en la Fig. B.2b) con diferente parámetro de red. Sus respuestas ópticas teóricas se muestran en la Fig. B.3a y la respuesta óptica del conjunto fabricado se muestra en la Fig. B.3b. Esta caracterización óptica se realizó mediante un espectrofotómetro de transformada de Fourier acopla-



**Figura B.5:** Fotografías del módulo LSC que integra un 1DPC tomadas en reflexión (a) y transmisión (b)

do a un microscopio (Bruker. IFS-66 FTIR, ver Sec. 2.3.2). Para estimar el aumento en el número de fotones recogidos por las celdas PV al integrar estas estructuras fotónicas en el modulo se fabricaron pequeños prototipos con las mismas características que los módulos LSC diseñados pero sin integrar celdas CIGS. Para estos prototipos se estimó la absorptancia ( $A$ ) a partir de los espectros de transmitancia total ( $T_t$ ) y reflectancia total ( $R_t$ ) usando una esfera integradora acoplada al espectrofluorímetro de doble monocromador (Horiba Jobin-Yvon. Fluorolog-3, ver Sec. 2.3.3) trabajando en modo sincronizado mediante el procedimiento previamente descrito.<sup>B.10</sup> En la Fig. B.4a se muestra la  $A$  del módulo de referencia y del módulo que integra el 1DPC de dos periodos. De esta caracterización se estima una mejora en la colección de luz por parte del módulo del  $\eta_{\text{exp}} \sim 28\%$  muy similar a la predicha con nuestro modelo Monte Carlo,  $\eta_{\text{teo}} = 33\%$ . Por otro lado para estimar el aumento de luz guiada por el módulo se caracterizó la fotoluminiscencia (PL) de estos prototipos. excitándolos con una fuente de luz sintonizable (Fianium SC400) trabajando a  $\lambda = 500$  nm mientras se detectaba su PL con un espectrofotómetro (Ocean Optics. USB200+UV-VIS) colocado a  $90^\circ$  respecto del haz de excitación. Estos espectros de PL, para la referencia y el módulo que integra el 1DPC diseñado, se muestran en la Fig. B.4b junto a los espectros estimados teóricamente. Se observa como el sistema que integra un 1DPC experimenta una importante mejora en la cantidad de luz guiada con respecto al sistema de referencia. Es importante señalar que no todo este aumento de luz guiada será colectado en las celdas CIGS, debido a la configuración coplanaria de este diseño.

Finalmente se fabricaron los módulos LSC con el diseño propuesto (Fig. B.5). Estos presentan una transparencia según la norma ISO 9050:2003 (uso como elementos arquitectónicos) de  $\tau_{\text{ref}} = 82\%$  para el sistema de referencia y de  $\tau_{\text{1DPC}} = 28\%$  para el sistema que integra un 1DPC y de  $\tau_{\text{ref}} = 88\%$  y  $\tau_{\text{1DPC}} = 55\%$ , respectivamente, según la norma IEC 82/691/NP (uso como



**Figura B.6:** (a) Curvas  $I$ - $V$  bajo iluminación total de un módulo LSC que integra un 1DPC (rojo) y un módulo de referencia (azul). La curva discontinua muestra la curva  $I$ - $V$  bajo iluminación solo sobre las celdas CIGS. (b) Eficiencia cuántica externa de los sistemas descritos en (a).

elementos fotovoltaicos). Esto representa una mejora significativa respecto a diseños previamente propuestos basados en láminas difusoras opacas.<sup>B.11, B.12</sup> Posteriormente se llevó a cabo una caracterización eléctrica de los módulos fabricados. La Fig. B.6 muestra tanto las curvas  $I$ - $V$  como la eficiencia cuántica externa (EQE) de ambos módulos. Las eficiencias de conversión para el módulo de referencia son  $\eta_{\text{total}} = 7.28\%$  y  $\eta_{\text{celdas}} = 6.70\%$  bajo iluminación del módulo completo o solo el área correspondiente a las celdas PV, respectivamente. Para el módulo que integra el 1DPC se obtiene un valor de la eficiencia de  $\eta_{\text{total}} = 8.14\%$  bajo iluminación total, lo que nos lleva a un aumento de la eficiencia debida a la integración del 1DPC en la estructura del 12% y de un 21% respecto a las celdas CIGS sin ningún tipo de estructura LSC. Eliminando la iluminación directa sobre las celdas se observó un aumento del 69% de la densidad de fotocorriente de cortocircuito del módulo que integra el 1DPC respecto del módulo de referencia. Este dato está en buen acuerdo con nuestra estimación teórica del 65%. Comparando las curvas de EQE para ambos sistemas se observa un aumento para todas las frecuencias de absorción de la lámina luminiscente, como resultado del aumento del guiado en el interior del módulo.

En conclusión, se ha presentado un diseño optimizado de LSC en el que las celdas solares se encuentran coplanarias con la lámina luminiscente. Se ha demostrado que mediante la integración de 1DPC se proporciona un medio para mejorar tanto la absorción como el guiado de fotones en el interior del módulo. Además se ha demostrado como este tipo de módulos mantienen en cierta medida su transparencia lo que los hace susceptibles para su uso en integración arquitectónica.



## Bibliografía

---

- [B.1] J. S. Batchelder, A. H. Zewai, and T. Cole, “Luminescent solar concentrators. 1: Theory of operation and techniques for performance evaluation,” *Applied Optics*, vol. 18, no. 18, pp. 3090–3110, Sep 1979. [Online]. Disponible: <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-18-18-3090> (Citado en página 141.)
- [B.2] M. G. Debije and P. P. C. Verbunt, “Thirty years of luminescent solar concentrator research: Solar energy for the built environment,” *Advanced Energy Materials*, vol. 2, no. 1, pp. 12–35, 2012. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201100554> (Citado en página 141.)
- [B.3] W. G. van Sark, K. W. Barnham, L. H. Slooff, A. J. Chatten, A. Büchtemann, A. Meyer, S. J. McCormack, R. Koole, D. J. Farrell, R. Bose, E. E. Bende, A. R. Burgers, T. Budel, J. Quilitz, M. Kennedy, T. Meyer, C. D. M. Donegá, A. Meijerink, and D. Vanmaekelbergh, “Luminescent solar concentrators - a review of recent results,” *Optics Express*, vol. 16, no. 26, pp. 21 773–21 792, Dec 2008. [Online]. Disponible: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-16-26-21773> (Citado en página 141.)
- [B.4] D. Chemisana, “Building integrated concentrating photovoltaics: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 1, pp. 603 – 611, 2011. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110001978> (Citado en página 141.)
- [B.5] F. Meinardi, A. Colombo, K. A. Velizhanin, R. Simonutti, M. Lorenzon, L. Beverina, R. Viswanatha, V. I. Klimov, and S. Brovelli, “Large-area luminescent solar concentrators based on /‘stokes-shift-engineered/’ nanocrystals in a mass-polymerized pmma matrix,” *Nature Photonics*, vol. 8, no. 5, pp. 392–399, May 2014. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.54> (Citado en página 141.)
- [B.6] D. Powell, G. Alers, and J. Olson, “Luminescent solar concentrator apparatus, method and applications,” Aug. 22 2013, uS Patent

App. 13/883,340. [Online]. Disponible: <https://www.google.ch/patents/US20130213472> (Citado en página 141.)

- [B.7] G. Lozano, D. J. Louwers, S. R. Rodriguez, S. Murai, O. T. Jansen, M. A. Verschuuren, and J. Gomez Rivas, “Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources,” *Light: Science & Applications*, vol. 2, pp. e66–, May 2013. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1038/lssa.2013.22> (Citado en páginas 2, 107 y 142.)
- [B.8] J. C. Goldschmidt, M. Peters, L. Prönneke, L. Steidl, R. Zentel, B. Bläsi, A. Gombert, S. Glunz, G. Willeke, and U. Rau, “Theoretical and experimental analysis of photonic structures for fluorescent concentrators with increased efficiencies,” *physica status solidi (a)*, vol. 205, no. 12, pp. 2811–2821, 2008. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200880456> (Citado en página 144.)
- [B.9] T. S. Parel, L. Danos, L. Fang, and T. Markvart, “Modeling photon transport in fluorescent solar concentrators,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 10, pp. 1357–1366, 2015, pIP-14-105.R1. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2553> (Citado en página 144.)
- [B.10] P. G. Nicholson and F. A. Castro, “Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometre scale characterization,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 49, p. 492001, 2010. [Online]. Disponible: <http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=49/a=492001> (Citado en página 146.)
- [B.11] J. M. Kim and P. S. Dutta, “Optical efficiency-concentration ratio trade-off for a flat panel photovoltaic system with diffuser type concentrator,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 103, pp. 35 – 40, 2012. [Online]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024812001687> (Citado en página 147.)
- [B.12] L. H. Slooff, E. E. Bende, A. R. Burgers, T. Budel, M. Pravettoni, R. P. Kenny, E. D. Dunlop, and A. Büchtemann, “A luminescent solar concentrator with 7.1% power conversion efficiency,” *physica status solidi (RRL)*, vol. 2, no. 6, pp. 257–259, 2008. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.200802186> (Citado en página 147.)



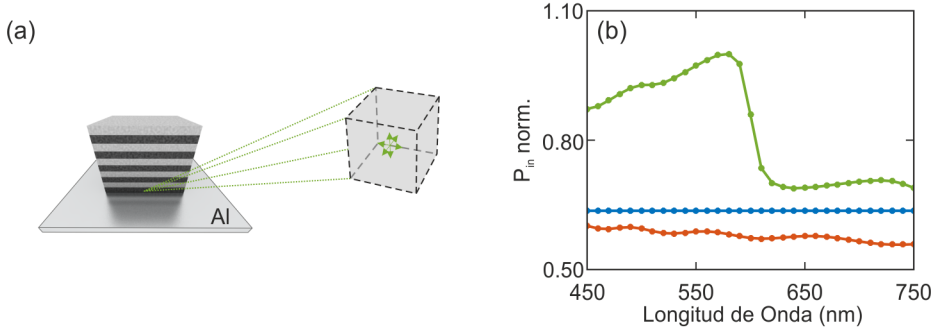
# C

## Estimación teórica de la potencia radiada por un dipolo integrado en una estructura tipo multicapa

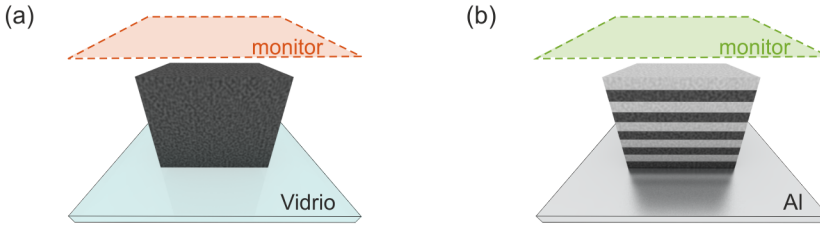
---

En este apéndice se presenta una aproximación numérica mediante la cual se obtiene información sobre la potencia extraída a través de la superficie de estructuras tipo multicapa que integran fuentes de luz nanométricas. Esta aproximación se basa en el método de las diferencias finitas en el dominio del tiempo<sup>C.1</sup> (FDTD, ver Sec. 2.1.3) mediante el cual se modelan las ecuaciones de Maxwell de forma computacional.

El software comercial usado para ello, *Lumerical*,<sup>C.2</sup> permite definir regiones espaciales, llamadas monitores, en los que se recogerán los valores del campo electromagnético (EM) y de la potencia transmitida a su través. Así, colocando seis monitores en forma de cubo alrededor de una fuente de luz puntual (dipolo), se obtiene la potencia total radiada por este  $P_{in}$ . Para simular dipolos con emisión isótropa se promedia este resultado para tres orientaciones perpendiculares entre sí. Mediante una serie de cálculos monocromáticos se puede obtener la respuesta espectral para el caso de un dipolo con emisión isótropa en el vacío, embebido en una lámina homogénea de  $TiO_2$  porosa infiltrada con polidimetilsiloxano (PDMS) cuyo índice de refracción en función de la longitud de onda se muestra en la Fig. 5.2 y embebido en la primera capa de  $TiO_2$  (la más cercana al metal) de una estructura formada por un cristal fotónico unidimensional (1DPC) acoplado a una lámina metálica hecha de aluminio (1DPC-Al) como las estudiadas en el Cap. 5. La dependencia espectral de  $P_{in}$  para estos tres sistemas se muestra en la Fig. C.1. En ella se observa el abrupto cambio que experimenta la intensidad de la emisión de una fuente de luz puntual cambiando simplemente la estructura que la integra.<sup>C.3</sup> Estos monitores no tienen por qué definir volúmenes cerrados, es decir pueden ser simplemente planos situados en cualquier punto y con cualquier orientación dentro de la región de cálculo. De esta forma, es posible definir un monitor que recoja toda la radiación extraída a través de la superficie ( $P_{out}$ )



**Figura C.1:** (a) Esquema del sistema 1DPC-Al y posición relativa de los seis monitores en forma de cubo alrededor del dipolo emisor. (b) Potencia radiada,  $P_{in}$ , por un dipolo con emisión isotrópica en el vacío (rojo), embebido en una lámina homogénea,  $TiO_2$ -Vidrio (azul) y en un sistema 1DPC-Al (verde) en función de la longitud de onda.

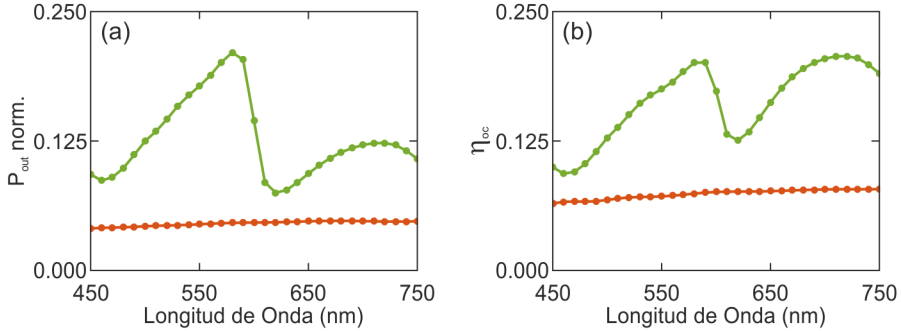


**Figura C.2:** Posición relativa del monitor utilizado para estimar la radiación extraída a través de la superficie de la estructura ( $P_{out}$ ) para un dipolo con emisión isotrópica embebido en los sistemas  $TiO_2$ -Vidrio (a) y 1DPC-Al (b).

de la estructura para los dos casos previamente descritos, sistema  $TiO_2$ -Vidrio y 1DPC-Al como se esquematiza en la Fig. C.2. El valor de  $P_{out}$  para estas dos estructuras se muestra en la Fig. C.3a donde se observa un abrupto cambio en la intensidad de radiación recogida por el mismo monitor en las diferentes configuraciones. Esto es debido tanto al cambio que experimenta la radiación emitida por el dipolo (Fig. C.1) como al acoplamiento de la misma al modo óptico Tamm, soportado por el conjunto 1DPC-metal.<sup>C.4, C.5</sup> Con estas dos magnitudes,  $P_{in}$  y  $P_{out}$ , se puede definir el factor de extracción como el ratio entre ambas,

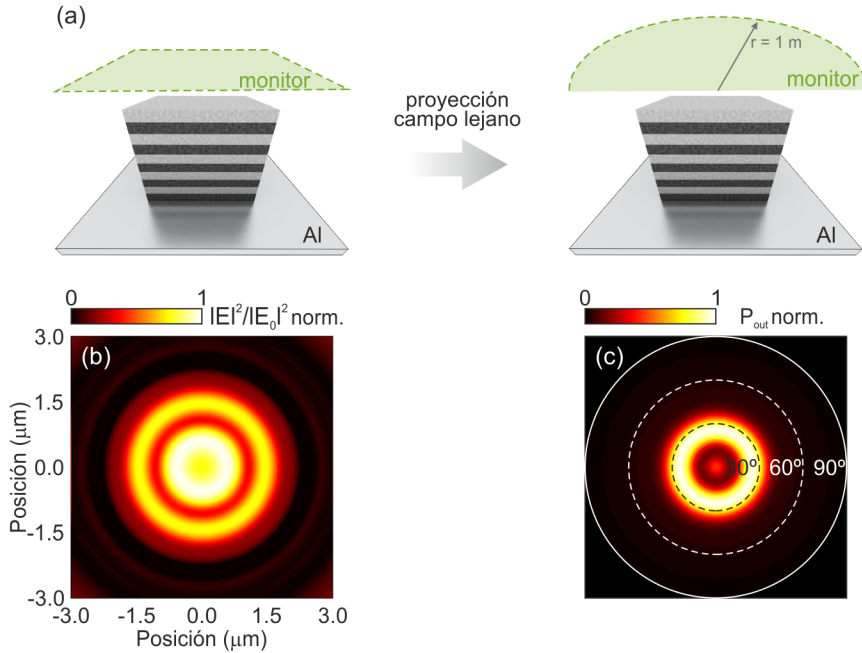
$$\eta_{OC} = P_{out}/P_{in}.$$

La dependencia espectral de este ratio se muestra en la Fig. C.3b. En ella se observa como la radiación máxima extraída del sistema 1DPC-Al no se produce necesariamente cuando  $\eta_{OC}$  es máxima. Dada la fuerte dependencia angular de las propiedades ópticas de este tipo de estructuras multicapa es de



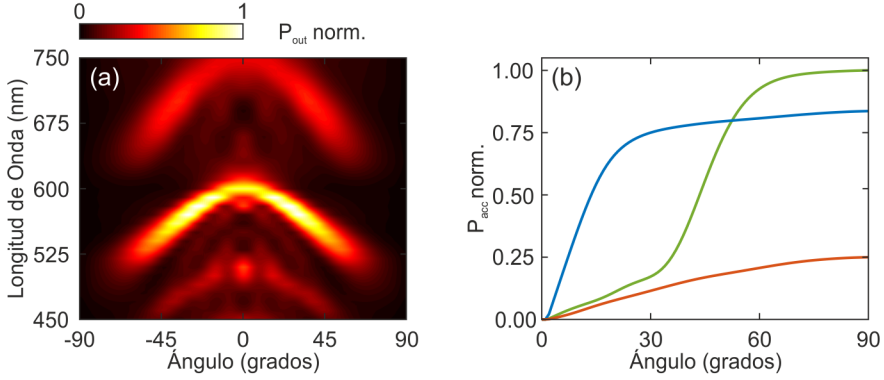
**Figura C.3:** (a) Potencia extraída,  $P_{out}$ , a través de la superficie de los sistemas TiO<sub>2</sub>-Vidrio (rojo) y 1DPC-Al (verde), a partir de la radiada por un dipolo con emisión isotrópica integrado en los mismos en función de la longitud de onda. (b) Dependencia espectral del factor de extracción,  $\eta_{OC} = P_{out}/P_{in}$ , para los sistemas descritos en (a).

esperar que esta afecte a la radiación extraída a través de la superficie de las mismas. Se puede obtener información sobre esta dependencia a partir de la distribución de campo EM recogida en los monitores previamente descritos. En un primer paso se obtienen los datos de campo cercano en los monitores definidos en el área de cálculo. Una vez alcanzada la convergencia del mismo, en un segundo paso se puede obtener su proyección en campo lejano. Esta proyección de campo lejano se puede entender como una descomposición de los datos de campo cercano usando un conjunto de ondas planas que se propagan en diferentes ángulos. Esta proyección proporciona un método directo y numéricamente eficiente para obtener los campos EM en cualquier punto del campo lejano.<sup>C.6</sup> En concreto, *Lumerical* permite obtener de manera eficiente esta proyección sobre una semiesfera de radio  $r = 1$  m, ya que cuando se conoce el campo EM en una superficie (monitor) las funciones de proyección se pueden utilizar para calcular el campo EM en cualquier lugar más allá de esa superficie. La Fig. C.4a muestra un monitor por encima de la superficie de la estructura que integra el dipolo. Al no existir estructuras adicionales o fuentes de luz por encima del monitor la proyección de campo lejano se puede utilizar para calcular el campo EM en cualquier lugar por encima del plano definido por el monitor. Es importante señalar que el monitor tiene unas dimensiones finitas (en este caso  $L_x = L_y = 6 \mu\text{m}$ ), mientras que la proyección de campo lejano necesita conocer el campo en un plano que se extiende infinitamente. Las funciones de proyección suponen que el campo es cero más allá del borde del monitor. Esto hace que esta proyección sólo sea precisa cuando el monitor es lo suficientemente extenso como para registrar la mayor parte de la luz que se está propagando en el campo lejano. La Fig. C.4a muestra la posición relativa del monitor respecto a la estructura en estudio antes y tras la proyección a



**Figura C.4:** (a) Posición relativa del monitor utilizado para estimar la radiación extraída a través de la superficie de la estructura ( $P_{\text{out}}$ ) para un dipolo con emisión isotrópica embebido en el sistema 1DPC-Al antes (panel izquierdo) y después de la proyección a campo lejano (panel derecho). (b) Distribución de la intensidad del campo EM ( $\lambda = 580 \text{ nm}$ ) en el plano definido por el monitor mostrado en (a). (c)  $P_{\text{out}}$  en campo lejano en función del ángulo respecto de la normal a la superficie de la estructura.

campo lejano. El valor de campo cercano y lejano en el plano definido definido por el monitor para un dipolo con emisión isotrópica y monocromática ( $\lambda = 580 \text{ nm}$ ) se muestra en las Fig. C.4b y Fig. C.4c, respectivamente. De estos mapas bidimensionales de campo lejano, se puede extraer, fijando el ángulo polar  $\varphi = 0$  y un intervalo de frecuencias, una estimación angular de la intensidad fotoluminiscencia (PL). Estos mapas de PL (espectral y angular) se obtienen experimentalmente para este tipo de estructuras en el Cap. 4 y Cap. 5 mediante la técnica de espectroscopia del plano de Fourier<sup>C.7</sup> (ver Sec. 2.3.4.1). Como se explicó en el Cap. 5 en este tipo de mapas se observa cómo la intensidad de PL sufre una modificación espectral siguiendo el comportamiento dispersivo del modo óptico Tamm (ver Fig. 5.9). Este comportamiento hace que la radiación emitida a través de la superficie del conjunto 1DPC-Al presente una distribución angular diferente a cada longitud de onda, como muestra la Fig. C.5a. Una forma de cuantificar esto es mediante la potencia extraída



**Figura C.5:** (a) Espectro angular de intensidad de PL del sistema 1DPC-Al que integra un dipolo con emisión isotrópica obtenido mediante la proyección al campo lejano. (b)  $P_{acc}$  para  $\lambda = 550$  nm (verde) y  $\lambda = 600$  nm (azul) para el sistema 1DPC-Al. La curva roja muestra  $P_{acc}$  para el sistema TiO<sub>2</sub>-Vidrio ( $\lambda = 600$  nm).

acumulada, definida como,

$$P_{acc}(\lambda, \theta) = \int_0^\theta P_{out}(\lambda, \theta) d\theta \quad (C.1)$$

donde  $\theta$  es el ángulo azimutal y  $\lambda$  la longitud de onda. Esta  $P_{acc}$  se muestra en la Fig. C.5b para dos longitudes de onda de la radiación emitida ( $\lambda = 550$  nm y  $\lambda = 600$  nm). En ella se observa como la estructura 1DPC-metal modifica abruptamente el comportamiento angular de la emisión a través de la superficie del sistema.

En resumen, esta herramienta teórica permite diseñar la estructura necesaria para obtener una respuesta de la emisión a través de la superficie del sistema bajo demanda tanto en su distribución espectral como angular.



## Bibliografía

---

- [C.1] K. Yee, “Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media,” *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, May 1966. (Citado en páginas 32 y 151.)
- [C.2] Lumerical Solutions, Inc., “FDTD Solutions,” <http://www.lumerical.com/tcad-products/fdtd/>, [Online: 09-Jan-2017]. (Citado en páginas 34 y 151.)
- [C.3] L. Novotny, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006. (Citado en páginas 2, 35, 81, 93 y 151.)
- [C.4] J. A. Gaspar-Armenta and F. Villa, “Photonic surface-wave excitation: photonic crystal-metal interface,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 20, no. 11, pp. 2349–2354, Nov 2003. [Online]. Disponible: <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-20-11-2349> (Citado en páginas 107, 109 y 152.)
- [C.5] M. Kaliteevski, I. Iorsh, S. Brand, R. A. Abram, J. M. Chamberlain, A. V. Kavokin, and I. A. Shelykh, “Tamm plasmon-polaritons: Possible electromagnetic states at the interface of a metal and a dielectric bragg mirror,” *Physical Review B*, vol. 76, p. 165415, Oct 2007. [Online]. Disponible: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.165415> (Citado en páginas 107, 108, 109 y 152.)
- [C.6] A. Taflove and S. C. Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*. Boston: Artech House, 2004. (Citado en páginas 34 y 153.)
- [C.7] J. F. Galisteo-López, M. López-García, A. Blanco, and C. López, “Studying light propagation in self-assembled hybrid photonic-plasmonic crystals by fourier microscopy,” *Langmuir*, vol. 28, no. 24, pp. 9174–9179, 2012, pMID: 22468889. [Online]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/la300448y> (Citado en páginas 51, 90, 118 y 154.)





## Conclusiones generales

---

Se ha presentado una técnica de diseño basada en algoritmos genéticos que proporciona de manera eficaz la estructura fotónica unidimensional necesaria para obtener una respuesta óptica bajo demanda.

Se ha demostrado la versatilidad de los cristales fotónicos unidimensionales fabricados con nanopartículas para albergar nanomateriales de tamaño y forma arbitrarios y cómo estas estructuras son capaces de modificar las propiedades de absorción y emisión de dichos nanomateriales.

Se ha analizado la capacidad de las técnicas *spin-coating* y *dip-coating* para fabricar multicapas de la calidad óptica necesaria para el estudio del control de la luz en la escala de los nanómetros en áreas de varios centímetros cuadrados. Además, se ha demostrado cómo la combinación de ambas técnicas *sol-gel* proporciona una resolución espacial nanométrica durante la fabricación.

Se ha demostrado cómo empleando técnicas de caracterización macroscópicas se puede obtener información sobre el entorno fotónico de estructuras multicapa en la escala de los nanómetros.

Se ha presentado, fabricado y caracterizado un diseño optimizado basado en modos ópticos Tamm para ejercer control sobre la potencia radiada por una monocapa de nanoemisores así como de su direccionalidad en áreas de varios milímetros cuadrados de superficie con idéntico comportamiento óptico, incluida su dinámica de emisión.

Se han diseñado y caracterizado estructuras tipo resonador óptico que integran *nanosheets* y nanoemisores como material base para el desarrollo de nuevos sensores fluorescentes de humedad.



Parte de los resultados obtenidos en esta memoria han aparecido en las siguientes publicaciones:

“Control over the photoemission of an extended luminescent source of nanometer thickness through optical Tamm states” A. JIMÉNEZ-SOLANO, J. F. Galisteo-López, and H. Míguez. *Submitted*

“Photonic fluorescent humidity sensors” K. Szendrei, A. JIMÉNEZ-SOLANO, G. Lozano, B. V. Lotsch and H. Míguez. *In preparation*

“Aperiodic metal-dielectric multilayers as highly efficient sunlight reflectors” A. JIMÉNEZ-SOLANO, M. Anaya, M. E. Calvo, M. Alcon-Camas, C. Alcañiz, E. Guillén, N. Martínez, M. Gallas, T. Preussner, R. Escobar-Galindo and H. Míguez. *Advanced Optical Materials*, 1600833, 2017. DOI: 10.1002/adom.201600833

“Design and realization of transparent solar modules based on luminescent solar concentrators integrating nanostructured photonic crystals” A. JIMÉNEZ-SOLANO, J. M. Delgado-Sánchez, M. E. Calvo, J. M. Miranda-Muñoz, G. Lozano, D. Sancho, E. Sánchez-Cortezón and H. Míguez. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 12, 1785–1792, 2015. DOI: 10.1002/pip.2621



“Fine tuning the emission properties of nanoemitters in multilayered structures by deterministic control of their local photonic environment” A. JIMÉNEZ-SOLANO, J. F. Galisteo-López, and H. Míguez. *Small*, vol. 11, no. 23, pp. 2727-2732, 2015. DOI: 10.1002/sml.201402898

“Integration of gold nanoparticles in optical resonators” A. JIMÉNEZ-SOLANO, C. López-López, O. Sánchez-Sobrado, J. M. Luque, M. E. Calvo, C. Fernández-López, A. Sánchez-Iglesias, L. M. Liz-Marzán, and H. Míguez. *Langmuir*, vol.

---

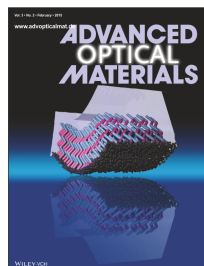
28, no. 24, pp. 9161-9167, 2012. DOI: 10.1021/la300429k

“Plasmonic nanoparticles as light-harvesting enhancers in perovskite solar cells: A user’s guide” S. Carretero-Palacios, A. JIMÉNEZ-SOLANO and H. Míguez. *ACS Energy Letters*, vol. 1, no. 1, pp. 323-331, 2016. DOI: 10.1021/ac-senergylett.6b00138

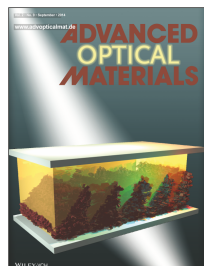
“Maximized performance of dye solar cells on plastic: a combined theoretical and experimental optimization approach” Y. Li, S. Carretero-Palacios, K. Yoo, J. H. Kim, A. JIMÉNEZ-SOLANO, C. H. Lee, H. Míguez, and M. J. Ko. *Energy and Environmental Science*, vol. 9, pp. 2061-2071, 2016. DOI: 10.1039/C6EE00424E

“Efficient bifacial dye sensitized solar cells through disorder by design” J. M. Miranda-Muñoz, S. Carretero-Palacios, A. JIMENEZ-SOLANO, Y. Li, G. Lozano, and H. Míguez. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, pp. 1953-1961, 2016. DOI: 10.1039/C5TA10091G

“Adaptable ultraviolet reflecting polymeric multilayer coatings of high refractive index contrast” J. R. Castro-Smirnov, M. Ito, M. E. Calvo, C. López-López, A. JIMÉNEZ-SOLANO, J. F. Galisteo-López, P. Zavala-Rivera, K. Tanaka, E. Sivaniah and Hernán Míguez. *Advanced Optical Materials*, vol. 3, no. 11, pp. 1633–1639, 2015. DOI: 10.1002/adom.201500209



“Flexible distributed bragg reflectors from nanocolumnar templates” M. E. Calvo, L. González-García, J. Parra-Barranco, A. Barranco, A. JIMÉNEZ-SOLANO, A. R. González-Elipe and H. Míguez. *Advanced Optical Materials*, vol. 3, no. 2, pp. 171-175, 2015. DOI: 10.1002/adom.201570013



“Multidirectional light-harvesting enhancement in dye solar cells by surface patterning” C. López-López, S. Colodrero, A. JIMÉNEZ-SOLANO, G. Lozano, R. Ortiz, M. E. Calvo and H. Míguez. *Advanced Optical Materials*, vol. 2, no. 9, pp. 879-884, 2014. DOI: 10.1002/adom.201400160

Algunos resultados de esta tesis han resultado de interés tecnológico y están protegidos por las siguientes patentes:

“Mirror for solar energy applications and method for the manufacture thereof”  
K. Boyle, C. Alcañiz, M. Alcon-Camas, J. P. Nuñez, H. Míguez, M. E. Calvo  
A. JIMÉNEZ-SOLANO and M. Anaya.  
WO2016083648 (Abengoa Solar New Technologies S. A.)

“Solar concentration device, photovoltaic panel and greenhouse comprising same”  
D. Sancho, J. M. Delgado-Sánchez, E. Sánchez-Cortezón, A. JIMÉNEZ-SOLANO,  
M. E. Calvo and H. Míguez.  
WO2015079094 (Abengoa Solar New Technologies S. A.)