
Propagació i generació de llum en nanoestructures fotòniques

Muriel Botey i Cumella

Barcelona 2009

Propagació i generació de llum en nanoestructures fotòniques

Memòria presentada per a optar al Grau de Doctor
per:

Muriel Botey i Cumella

Director:

Jordi Martorell i Pena



Universitat Politècnica de Catalunya

Departament de Física i Enginyeria Nuclear

Barcelona 2009

Agraïments

Darrera cada tesi doctoral hi ha una petita i llarga història i avui que estic contenta de presentar-la, no puc deixar passar l'oportunitat d'expressar alguns agraïments. M'adono que són moltes les persones que han participat i seguit el desenvolupament d'aquest treball, segur que no aconseguixo anomenar-les totes.

Primer vull agrair el gran suport de l'Ignasi, i la felicitat que m'aporten ell, i els meus fills, l'Ot i la Magalí. Tots dos han nascut i crescut mentre la mare feia la tesi i en formen directament part. També vull agrair aquí el caliu de la meva gran família, i especialment el dels pares, la Laia, la Joana, la Carlota i la meva sàvia àvia Agnès.

Pel que fa als agraïments científics em cal començar per agrair al Dr. Jordi Martorell la direcció d'aquesta tesi. També agraeixo la col·laboració de manera més o menys directa: del Dr. Marc Maymó, del Dr. Hernán Míguez, del Dr. Josep Trull, del Dr. Albert Molinos, del Dr. Ricardo Delphine, del Dr. Luís Dorado, d'en Gabriel Lozano i del Dr. l'Agustín Mihi, de la Dra. Crina Cojocarú i del Dr. Ramon Vilaseca, el meu tutor de doctorat. També tinc un bon record de les persones amb qui he compartit grup, despatxos, converses laboratoris, escola, rialles i també amistat especialment amb la Gemma Cervantes, en Xavier Vidal, la Cristina Martínez, el Sergio di Finizio, el Javier Martín Bouldú, en Ramon Herrero,... i la resta de bons companys, darrerament companyes, que he tingut a l'EUETIB, l'ETSEIAT i l'EOOT. També agraeixo a la Dra. Sílvia Sòria l'estimable ajuda en la revisió del manuscrit.

L'amistat és per a mi a la base de qui sóc i del que faig, especialment la compartida des de fa tants anys amb les Aulines (anomenades segons la proximitat geogràfica a casa: l'Àgata, l'Anna, la Carlota, la Berta, l'Eva, la Irene i la Cloe) i amb les mares treballadores de l'ARC (anomenades amb el mateix criteri: la Isabel, la Maria, la Katrien i la Berta) i amb dos grans amics que m'han donat sempre confiança i estímulo el Dr. Oriol Guasch i el Dr. Ramon Pérez. També la bonica amistat trobada a través dels fills en els pares de l'Eloi, el nostre fillol, i tota la colla de l'escola Tàber, i a través de l'Ignasi amb el Xavi i la Lali, i el Quim i la Julie... i m'adono que no puc deixar d'anomenar l'Ismael Vaccaro, la Montse Segura, la Núria Massot, l'Oriol Solà-Morales, en Ferran, l'Ignasi i la Maria Lluïsa, en Carles i la Roser a casa de qui em vaig trencar la cama,...gràcies a tots!

“Licht, mehr licht!”,

a la meva sàvia àvia a qui la guerra no va deixar fer.

Índex General

Prefaci	5
Preface	8
Capítol 1. Introducció	
1.1. NANOESTRUCTURES FOTÒNIQUES PERIÒDIQUES	13
1.1.1. Introducció	13
1.1.2. Propietats generals dels materials nanoestructurats periòdics	14
1.1.2.1 Els cristalls col·loïdals i els òpals	20
1.1.3. Modelització	24
1.1.3.1 Expansió en ones planes	24
1.1.3.2 Expansió en multipols esfèrics	26
1.2. INTERACCIONS NO LINEALS	29
1.2.1. Aspectes generals de les interaccions no lineals	29
1.2.2. Generació de segon harmònic	30
1.2.2.1 Variació lenta d'amplitud	32
1.2.2.2 Conservació del moment lineal de la llum	34
1.3. CONCLUSIONS	35
1.4. CONCLUSIONS	36
Capítol 2. Caracterització d'estructures fotòniques tridimensionals a energies baixes	
2.1. INTRODUCCIÓ	39
2.2. PROPAGACIÓ LINEAL EN NANOESTRUCTURES FOTÒNIQUES PERIÒDIQUES A ENERGIES BAIXES	40
2.2.1. Model de propagació	40
2.3. CARACTERITZACIÓ DE CRISTALLS COL·LOÏDALS A ENERGIES BAIXES I DETERMINACIÓ DE LA BANDA LU	48
2.3.1. Construcció i caracterització del cristall col·loïdal	48

2.3.2. Línies de Kossel i orientació del cristall	50
2.3.3. Mesura de la banda LU en polarització s i p	54
2.3.4. Prediccions teòriques de la banda LU	58
2.4. CONCLUSIONS	61
2.5. CONCLUSIONS	62
Capítol 3. Propagació de polsos en estructures fotòniques tridimensionals a energies baixes	
3.1. INTRODUCCIÓ	65
3.2. PROPIETATS DISPERSIVES A ENERGIES BAIXES	66
3.2.1. Velocitat i índex de grup	67
3.3. DETERMINACIÓ DEL TEMPS DE CONFINAMENT DELS FOTONS EN UN CRISTALL COL • LOÏDAL	71
3.3.1. Temps de confinament d'un fotó en un cristall fotònic	71
3.3.2. Mesura experimental de la transmissió d'un pols a través d'un cristall col • loïdal	74
3.3.3. Determinació experimental directa el temps de confinament dels fotons	78
3.4. CONCLUSIONS	81
3.5. CONCLUSIONS	82
Capítol 4. Propietats dispersives de les estructures fotòniques tridimensionals a energies altes	
4.1. INTRODUCCIÓ	87
4.2. PROPIETATS DISPERSIVES DELS ÒPALS A ENERGIES ALTES	88
4.2.1. La velocitat i l'índex de grup d'un òpal prim a energies altes	89
4.2.2. Factors determinants de la velocitat de grup en òpals prim	94
4.3. CONTRASTACIÓ DELS RESULTATS AMB MESURES EXPERIMENTALS D'UN ÒPAL PRIM	101
4.4. CONCLUSIONS	104
4.5. CONCLUSIONS	105

Capítol 5. Generació de llum en el rang d'energies altes d'un òpal prim

5.1. INTRODUCCIÓ	109
5.2. FABRICACIÓ I CARACTERITZACIÓ D'UN ÒPAL NO LINEAL	110
5.2.1. Preparació de l'òpal no lineal	110
5.2.2. Caracterització òptica de l'òpal	112
5.3. INTERACCIÓ NO LINEAL EN EL RANG DE VELOCITAT DE GRUP ANÒMALA	114
5.3.1. Mesura de la generació de segon harmònic en el rang d'energies altes	115
5.3.2. Anàlisi de l'observació quant a la velocitat de grup a energies altes	118
5.4. CONCLUSIONS	123
5.5. CONCLUSIONS	124

Capítol 6. Generació de llum en una làmina prima no lineal confinada per un mirall

6.1. INTRODUCCIÓ	129
6.2. MODELITZACIÓ DE LA INTERACCIÓ NO LINEAL DE SEGON ORDRE EN UNA LÀMINA PRIMA	131
6.3. INHIBICIÓ DE LA GENERACIÓ DE SEGON HARMÒNIC DAVANT UN MIRALL	138
6.4. INTERACCIONS CONTRAPROPAGANTS	143
6.4.1. Estudi del camp fonamental transmès	144
6.4.2. Estudi del camp fonamental reflectit	146
6.4.3. Estudi del camp de segon harmònic	147
6.5. ANÀLISI DEL RESULTAT EN EL MARC DE LA GENERACIÓ CONTRAPROPAGANT	148
6.6. CONCLUSIONS	149
6.7. CONCLUSIONS	151
Publicacions	153
Referències	159

Prefaci

Els materials nanoestructats periòdics han ofert, en les dues darreres dècades, un nou marc per a l'estudi de la interacció entre la radiació electromagnètica i la matèria. Aquestes estructures permeten modelar les propietats electromagnètiques dels materials i han esdevingut una eina idònia per confinar, guiar, suprimir, localitzar, dividir, dispersar, i filtrar la llum. L'abast del control de radiació electromagnètica va des de la propagació fins a la generació llum. Els cristalls fotònics han demostrat ser eficients per suprimir o afavorir mecanismes de generació de llum com l'emissió espontània o els processos no lineals.

L'eix central d'aquesta tesi se centra en investigar els efectes finits i fins a quin punt les propietats d'estructures ideals infinites o infinitament periòdiques es mantenen per a estructures que tenen un caràcter finit. Fins fa poc, els desenvolupaments tant experimentals com teòrics en el camp de cristalls fotònics es basaven, principalment, en càlculs que consideraven estructures ideals amb condicions de contorn perfectament periòdiques. Des dels inicis del camp, però, es van observar desajustos a les prediccions fetes amb aquestes condicions. Tanmateix, alguns d'ells resten, en gran part, inexplicats. En aquest treball, tractem alguns d'aquests aspectes relacionats amb la propagació i generació del llum en cristalls fotònics finits reals, és a dir, com els que es fabriquen. Amb aquest propòsit, en realitzem un estudi tant teòric com experimental. Estudiem els efectes finits tant en la regió de la primera banda de reflexió de Bragg com en el rang d'energies altes, on la longitud d'ona de la llum és de l'ordre o més petita que el paràmetre de xarxa.

En concret, part del treball es dedica a l'estudi dels cristalls col·loïdals en el rang d'energies baixes. En el Capítol 2, es determina l'estructura de bandes parcial d'un cristall fotònic finit mitjançant un càlcul vectorial 3D en l'aproximació Rayleigh-Gans per simular estructures de contrast d'índexs baixos. Aquest model contempla aspectes rellevants dels cristalls reals com són ara les condicions de contorn, inclou una lleugera dispersió en el diàmetre de les esferes com també una absorció eficaç que descriu la difusió de Rayleigh i la dispersió inelàstica causada per la presència d'imperficcions. Les prediccions del model es comparen amb una mesura experimental de les bandes en la direcció LU d'un cristall col·loïdal en

estructura cúbica centrada en les cares, fet de nanoesferes de poliestirè en aigua. Tant les prediccions teòriques com les mesures experimentals es comparen amb el càlcul usual de l'estructura de bandes obtinguda amb condicions de contorn perfectament periòdiques. El model presentat, basat en la propagació a través d'un cristall finit, proporciona una bona estimació de l'amplada de la banda. S'estén el model per estudiar la propagació de polsos en cristalls reals, i determinar-ne les propietats dispersives. A l'extrem de la primera banda fotònica prohibida, la reducció de la velocitat de grup indueix un confinament dels fotons que pot comportar una deformació dels polsos transmesos. En el Capítol 3 es realitza una mesura parcial però pràcticament directa del temps de confinament dels fotons, d'un cristall col·loidal.

Per explicar la propagació de llum en el rang d'energies altes, utilitzem el model vectorial KKR que ens permet determinar les propietats dispersives d'òpals artificials primis. En el model, les pèrdues originades per l'absorció o la difusió inelàstica causada per defectes s'introdueixen prenent com a nul·la la part imaginària de la constant dielèctrica. En el Capítol 4 s'obtenen l'índex de grup i la velocitat de grup a partir de la fase introduïda per l'estructura al camp transmès a través d'òpals reals. Trobem que, en aquest rang espectral i per determinades freqüències, la velocitat de grup pot ser superlumínica, positiva, negativa o tendir a zero depenent del guix del cristall i la seva absorció. Malgrat tot, sembla difícil establir una identificació directa entre la velocitat de grup anòmala d'un òpal prim amb extinció i les bandes planes predites per la teoria de bandes a energies altes per a una estructura ideal i infinita. Aquest comportament es pot atribuir al caràcter finit de l'estructura i explica observacions experimentals presents a la literatura. Es reproduïxen resultats experimentals presents a la literatura per òpals compactes d'esferes de poliestirè en aire; fet que demostra la validesa del mètode i contribueix, alhora, a aclarir la interpretació d'aquests resultats experimentals previs. Aquesta mateixa propagació amb velocitats de grup anòmales explica la observació de l'augment de la generació de segon harmònic en un òpal prim no lineal descrita en el Capítol 5. L'òpal està fabricat amb nanoesferes de poliestirè recobertes per una molècula no lineal enllaçada covalentment a la seva superfície. Es pot caracteritzar linealment l'òpal comparant els espectres de transmissió i reflexió amb la perdició del model vectorial KKR. Seguint el procediment del Capítol 4, es calcula la velocitat de grup de la mostra i s'interpreta l'amplificació de la generació en termes d'aquesta velocitat de grup anòmala. Es confirma que la disminució de velocitat de grup proporciona un mecanisme que afavoreix els processos no lineals.

Endarrerit lloc, en el Capítol 6, considerem una altra configuració en què la interacció no lineal quadràtica té lloc en una capa de menys d'una longitud d'ona de guix. Demostrem que, la presència d'una superfície reflectora

propera indueix canvis en el patró de radiació en què cal tenir en compte la interacció entre camps contrapropagants. La radiació del sistema pot arribar a presenta variacions del 0 % al 100 % amb només un desplaçament nanomètric de la posició del mirall. S'analitza el pes dels diferents processos d'interacció entre camps copropagants i contrapropagants. S'aconsegueix reproduir resultats experimentals presents en la literatura, que només poden ser explicats si es consideren justament les interaccions contrapropagants. Aquestes interaccions, la contribució de les quals seria anul·la en un medi extens, són en aquest cas les més rellevants.

Preface

Photonic periodic nanostructures have offered, in the last two decades, a new framework for the study of the interaction between electromagnetic radiation and matter. Such structures can engineer the electromagnetic properties of materials and have become a powerful tool used to confine, route, suppress, localize, split, disperse, and filter light. The scope of the electromagnetic radiation control can be extended to linear and nonlinear light generation. Photonic crystals have successfully been used as host materials to suppress or enhance light generation mechanisms such as spontaneous emission or nonlinear processes.

The aim of this thesis is to investigate finite-size effects and to what extent the properties of ideal infinite or infinitely periodic structures hold for structures that are finite in size. Until recently, experimental as well as theoretical developments in the field of photonic crystals have been based, mostly, on calculations that consider ideal structures with perfectly periodic boundary conditions. Deviations from the behaviour predicted from such assumptions were already observed when the field was born. However, some of them remained, for the most part, unexplained. In the present work, we tackle some of these aspects related to light propagation and generation in the real finite photonic crystals that can be fabricated. With this purpose, we perform such study from, both, an experimental as well as a theoretical perspective. We study finite-size effects in the region of the first order Bragg reflection band as well as in the high energy range where the wavelength of light is in the order of or smaller than the lattice parameter.

To be more specific, part of the work is devoted to the study of colloidal crystals at the range of low energy. In Chapter 2, the partial band structure from a finite photonic crystal is determined using a 3D wave vector calculation in the Rayleigh-Gans approximation to simulate low index contrast structures. Such model allows taking into consideration relevant real crystal's aspects such as boundary conditions, a slight dispersion in the spheres diameter and includes an effective absorption accounting for Rayleigh scattering and inelastic diffusion due to imperfections. The model predictions are compared to an experimental measurement of the bands in the LU direction of a face centred cubic colloidal crystal made of polystyrene

nanospheres in water. Both, the theoretical predictions and experimental measurements are compared with the usual band structure with perfectly periodic boundary conditions. Using the model presented based on light propagation through a finite crystal a good agreement between the experimentally determined and the predicted bandwidth is found. This model is extended to study light propagation within real photonic nanostructures, and to obtain their dispersive properties. The reduction of group velocity at the edge of the first order pseudogap is accompanied by a photon trapping which can induce a reshaping of the pulse. In Chapter 3 we perform a partial but almost direct measurement of the photon's lifetime in a colloidal crystal.

To explain light propagation in the high energy range, we use a vector KKR calculation that we apply to determine the dispersive properties of artificial opals slabs. Losses introduced by absorption or scattering by defects are taken into account assuming a nonzero imaginary part for the dielectric constant. In Chapter 4 we obtain the group index and the group velocity of real crystals from the phase introduced by the structure to the transmitted field. We show that, at this spectral range and for certain frequencies, the group velocity can either be superluminal, positive or negative, or approach zero depending on the crystal size and absorption. However, a direct identification between the calculated anomalous group velocities for a thin opal film with extinction, and the predicted high energy flat bands of the photonic band structure for an ideal infinite periodic structure seems difficult to establish. Such behaviour can be attributed to the finite character of the structure and accounts for previously reported experimental observations. We are able to reproduce previously reported results of compact opals of polystyrene spheres in air present in the literature; fact that demonstrates the validity of the method and contributes to clarifying the interpretation of such experimental results. The same propagation at anomalous group velocity is used to explain the experimental observation of second harmonic generation enhancement of light from a nonlinear opal film described in Chapter 5. Such nonlinear opal is made of polystyrene nanospheres covered by a nonlinear chromophore covalently linked to their surface. The opal can be linearly characterized thorough the transmission and reflection spectrums compared to the model predictions. Following the procedure of Chapter 4, the group velocity of the sample is calculated and the generation enhancement is interpreted on the basis of amplification effects arising from linear propagation at anomalous group velocities. Indeed, the group velocity slowing-down provides an enhancement mechanism for nonlinear processes.

Finally, in Chapter 6 we consider the second order nonlinear interaction from another configuration such that the quadratic nonlinear interaction occurs within a subwavelength layer. We show that the presence of a nearby

reflecting surface induces changes in the radiation pattern that can be understood if one takes into account counterpropagating interactions. The system radiation pattern may present variations from 0% to 100 % with only a nanometric displacement of the position of the mirror. We reproduce previously reported experimental results, which are only explained if one considers precisely the counterpropagating interactions. Such interactions, which contribution would vanish in an infinite medium, are in this case the most relevant ones.

Capítol 1

Introducció

Índex del Capítol 1

1.1.	NANOESTRUCTURES FOTÒNIQUES PERIÒDIQUES	13
1.1.1.	Introducció	13
1.1.2.	Propietats generals dels materials nanoestructurats periòdics ...	14
1.1.2.1.	Els cristalls col·loïdals i els òpals	20
1.1.3.	Modelització	24
1.1.3.1.	Expansió en ones planes	24
1.1.3.2.	Expansió en multipols esfèrics.....	26
1.2.	INTERACCIONS NO LINEALS.....	29
1.2.1.	Aspectes generals de les interaccions no lineals	29
1.2.2.	Generació de segon harmònic	30
1.2.2.1.	Variació lenta d'amplitud.....	32
1.2.2.2.	Conservació de moment lineal de la llum	34
1.3.	CONCLUSIONS	35
1.4.	CONCLUSIONS	36

1.1. NANOESTRUCTURES FOTÒNIQUES PERIÒDIQUES

1.1.1. Introducció

L'habilitat de controlar la interacció entre la radiació electromagnètica i la matèria ha produït nombrosos avenços el més rellevant dels quals és sens dubte el làser, que ha donat lloc a una vertadera revolució científicotecnològica. En aquest context neix una nova i dinàmica branca de l'òptica que coneixem com a *fotònica*, que estudia el control de la generació i de la propagació de fotons en medis materials. La fotònica comprèn des de l'òptica quàntica fins a l'optoelectrònica, ha conquerit les xarxes de telecomunicacions i és avui dia motor de recerca, tant bàsica com aplicada.

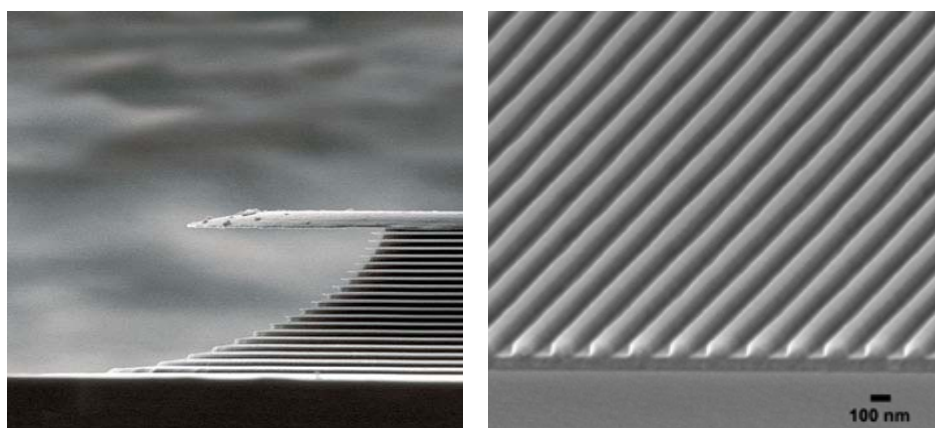
Ara fa vint anys, el 1987, i de manera simultània i independent, Eli Yablonovitch [Yab87] i Sajeev John [Joh87] van proposar, per primer cop, que es podia assolir el control de la propagació de la radiació mitjançant distribucions periòdiques de material dielèctric tot combinant conceptes d'electromagnetisme clàssic i física de l'estat sòlid. En aquesta disciplina s'inspira el nom de cristall fotònic, *photonic crystal*, (PC) nom utilitzat inicialment per designar aquest tipus d'estructures també conegudes com a *photonic bandgap structures*, materials amb bandes fotòniques prohibides, o *photonic bandgap materials*, o simplement estructures fotòniques periòdiques, *periodic photonic structures*, ... Darrerament es designa també amb el nom de *metamaterial* tota estructura artificial construïda amb la finalitat d'obtenir unes propietats òptiques no presents en la natura; aquesta definició inclouria, doncs, també els cristalls fotònics.

Cal dir que l'estudi de la propagació de la llum en medis periòdics fou estudiada per Lord Rayleigh fa més de cent anys [Ray87] i que estructures unidimensionals (1D) que permeten el control sobre la propagació electromagnètica com ara miralls dielèctrics, filtres interferencials, guies d'ones o microcavitats, eren utilitzades des d'abans d'aquesta data. Tot i això, en les darreres dues dècades aquest tipus d'estructures artificials han demostrat tenir unes propietats que no presenten altres materials convencionals, ja que modifiquen les característiques del camp electromagnètic i les propietats òptiques d'àtoms o molècules situades dins seu. Cap al 1991, Yablonovitch va demostrar la primera banda fotònica prohibida en el rang de les microones [Yab91]. El 1996, Thomas Krauss va presentar el primer PC bidimensional (2D) ja per a longituds d'ona òptiques [Kra96] i va introduir en els cristalls fotònics els mètodes de la indústria dels semiconductors. Des d'aleshores s'han multiplicat constantment els tipus d'estructures proposades i s'han desenvolupat noves i sofisticades tècniques per fabricar-les, i entre les seves innumbrables aplicacions, que van des de les telecomunicacions fins a l'òptica integrada, s'hi inclouen:

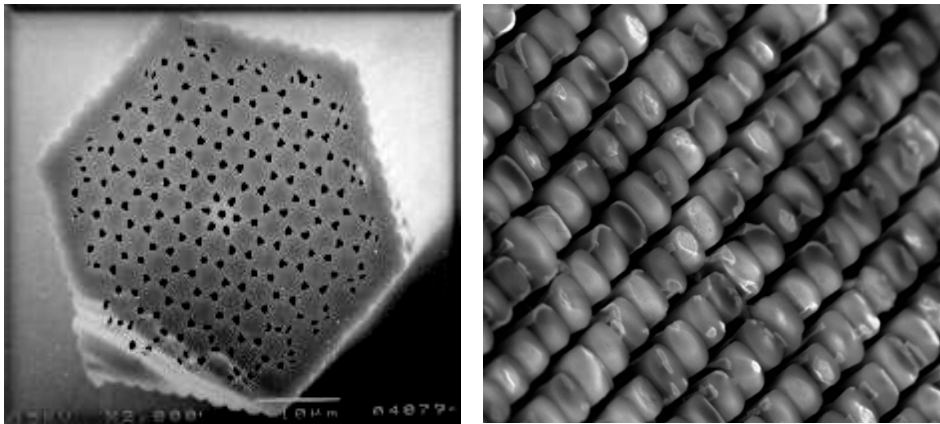
fibres òptiques, cel·les solars, làsers nanoscòpics... A més poden presentar propietats que susciten gran interès, com ara, entre altres, la refracció negativa, en què es comporten com un medi efectiu amb índex de refracció negatiu [Not00, Cub03], o bé l'efecte superprisma, en què la refracció del material és molt més gran del que es podria esperar [Kos98].

1.1.2. Propietats generals dels materials nanoestructurats periòdics

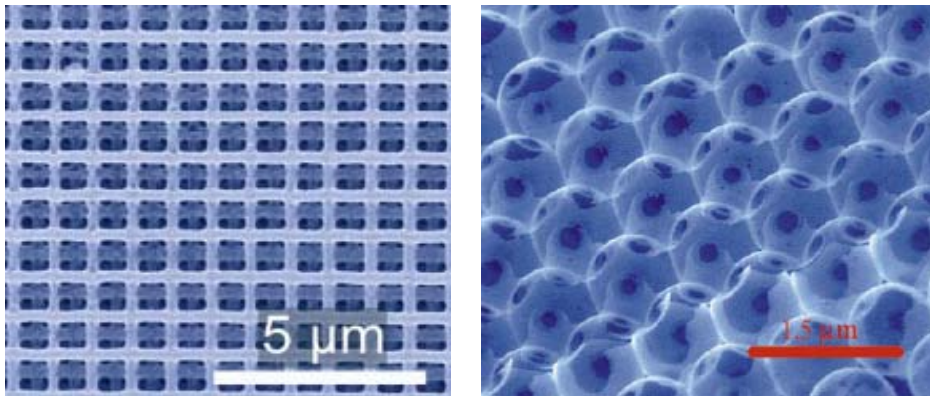
Un cristall fotònic (PC) és un material nanoestructurat artificialment que presenta una modulació periòdica de l'índex de refracció en una escala comparable a la de la longitud d'ona de la llum; fet que permet un control de la propagació de la radiació electromagnètica. Les estructures fotòniques periòdiques que poden estar compostes de material dielèctric o metal·lo-dielèctric dissenyades per afectar la propagació d'ones electromagnètiques de manera anàloga a com el potencial periòdic en un cristall semiconductor afecta als electrons definint bandes permeses i prohibides d'energia electròniques. Des de la dècada dels 90 i fins a principis d'aquest segle s'han dedicat molts esforços, tant teòrics com experimentals, dissenyant noves estructures, inicialment destinats a cercar-ne de capaces de presentar bandes de freqüències prohibides, *photonic bandgap* (PBG) per a la propagació dels fotons en totes les direccions de l'espai o banda fotònica complerta, *full photonic bandgap* (FPBG); només viable per a distribucions dielèctriques tridimensionals (3D), vegeu la Figura 1.1. Malgrat tot, el constant interès que generen les estructures fotòniques periòdiques rau fonamentalment en les seves propietats dispersives.



(a)



(b)



(c)

Figura 1.1 Exemples d'estructures fotòniques en què la periodicitat es presenta en 1D, 2D o 3D. **(a)** Exemples 1D. Esquerra: secció d'un mirall reflector de Bragg multicapa [CNR]. Dreta: membrana [Vla03]. **(b)** Exemples 2D. Esquerra: imatge SEM d'una fibra de cristall fotònic fabricada a la Universitat de Bath amb un defecte central que confina la llum, possiblement una de les aplicacions amb més èxit de les estructures fotòniques periòdiques. Dreta: imatge SEM d'un cristall fotònic no lineal 2D format per columnes de KTP (KTiOPO_4) en aire [Peñ06]. **(c)** Exemples 3D. Esquerra: estructura coneguda amb el nom de pila de troncs — *woodpile* —, fabricada experimentalment per T. Noda [Nod00]. Aquesta imatge correspon a una imatge SEM de la Ref. [Tet05] que presenta una banda completa en un cristall 3D. Dreta: imatge SEM d'un òpal invers fabricat a ICM-CSIC, Madrid, primera estructura real amb una FPBG [Bla00].

Els cristalls fotònics més senzills que es poden considerar, en què la periodicitat té lloc en només una dimensió, són els reflectors de Bragg. Són estructures multicapa, formades per capes alternades de diferents materials dielèctrics —o també capes de material dielèctric i metàl·lic—, vegeu la Figura 1.2. Malgrat la seva senzillesa, presenten ja propietats fonamentals que trobem en topologies més complexes d'ordre superior.

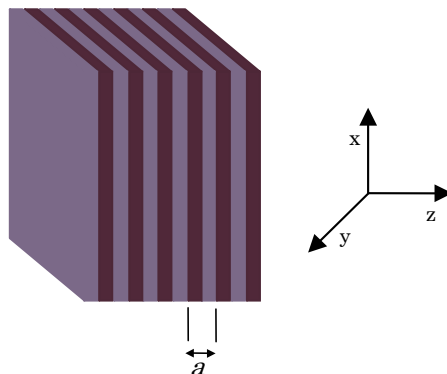


Figura 1.2 Esquema d'un reflector de Bragg format per una estructura multicapa amb periodicitat en una dimensió, amb capes alternes de diferent índex de refracció i període espacial a .

La relació de dispersió, o relació entre la freqüència, i per tant també l'energia, i el vector d'ones, en un medi isòtrop i homogeni, sense absorció, d'índex de refracció n , és lineal, $\omega = c|\mathbf{k}|/n$, on c és la velocitat de la llum en el buit, \mathbf{k} el vector d'ones i ω la freqüència. En el cas que existeixi una modulació de l'índex de refracció, la llum reflectida en les interfícies de les dues regions dielèctriques dóna lloc, gràcies a la periodicitat, a una difusió que pot estar en fase per a determinades freqüències i direccions, i en contrafase per a d'altres. Així, com a conseqüència de la difracció de Bragg en els plans que formen el cristall, apareixen rangs de freqüències prohibides, pels quals els fotons no poden propagar-se, vegeu la Figura 1.3.a. Per a les freqüències compreses en la PBG, el corresponent vector d'ones pren un valor imaginari i l'amplitud de la radiació electromagnètica decau exponencialment.

Els cristalls fotònics es caracteritzen, doncs, per la seva relació de dispersió que s'acostuma a representar mitjançant un diagrama o estructura de bandes. Anàlogament a la física de l'estat sòlid [Ash87, Kit86], aquest diagrama proporciona informació sobre la propagació de la radiació electromagnètica en el cristall. La Figura 1.3.b mostra l'estructura de bandes d'un cristall fotònic unidimensional per la propagació normal a l'estructura. Aquesta figura és la representació de la relació de dispersió, que es mostra en la Figura 1.3.a, replegada en la primera zona reduïda de

Brillouin, *first Brillouin zone* (FBZ). Segons la teoria de Bloch, tot vector d'ona de l'espai recíproc pot ser traslladat a la FBZ, mitjançant una combinació lineal de vectors primitius de la xarxa recíproca. En el cas d'un reflector de Bragg infinit tenim només un vector primitiu a l'espai real, $\mathbf{a} = a(0,0,1)$, on a és el període espacial o paràmetre de xarxa. Aleshores hi ha també un únic vector de la xarxa recíproca, que verifica la relació $\mathbf{a}\mathbf{b} = 2\pi$. En aquest cas unidimensional, el mòdul dels vector dins la FBZ és $[-\pi/a, \pi/a]$, i tot vector amb mòdul fora de d'interval pot reduir-se a un punt de la FBZ mitjançant una operació de translació, sumant-li o restant-li el vector \mathbf{b} , vegeu la Figura 1.3.a. El diagrama final es mostra a la Figura 1.3.b, on, per simetria, només cal fer la representació per als valors $[0, \pi/a]$. Les zones marcades en gris corresponen als rangs d'energies prohibides.

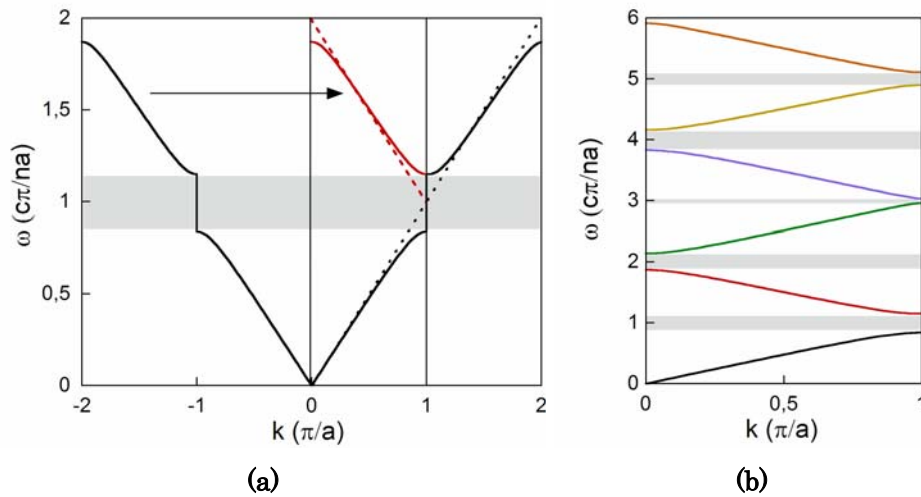


Figura 1.3 (a) La línia negra mostra la relació de dispersió per a un PC 1D format per infinites capes alternes d'índex de refracció diferents (1 i $\sqrt{3}$, respectivament) i igual gruix. La freqüència està expressada en unitats de $c\pi/na$, on n és el valor mitjà de l'índex de refracció. Es pot observar que la corba entre $[-\pi/a, 0]$ és redundant. La corba vermella és la translació o replegament de la corba a la FBZ, tot aplicant la translació corresponent a sumar una vegada el vector de la xarxa recíproca \mathbf{b} , esquematitzat per la sageta. Les línies discontinües mostren la relació de dispersió en un medi homogeni. **(b)** Estructura de bandes d'un PC 1D que mostra les sis primeres bandes [Guo02].

Les dimensions de l'estructura periòdica, caracteritzada pel paràmetre de xarxa, la seva geometria i el contrast de les constants dielèctriques, són els principals paràmetres que defineixen les propietats dels cristalls fotònics. La posició de les PBG és determinada per la geometria, i l'amplada dels rangs prohibits, pel contrast. Paràmetres importants en la geometria

són la simetria, i la topologia, així com la quantitat relativa de cadascun dels materials que conformen el cristall. El caràcter escalable és també una propietat molt important dels PC infinits. Una mateixa estructura permet el control de diferents regions de l'espectre segons les dimensions de la seva escala de longitud, mil·limètrica per a les microones, micromètriques per a la radiació infraroja o nanomètriques per a la llum visible.

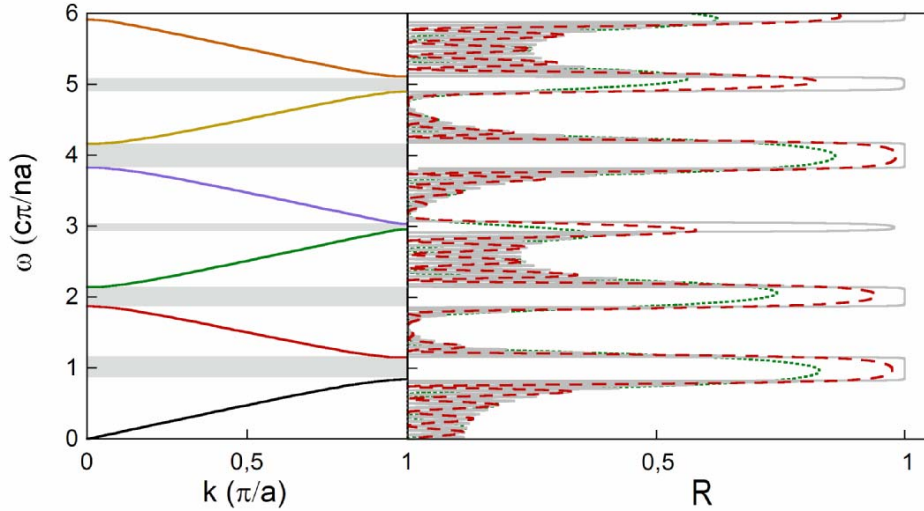


Figura 1.4 Esquerra: estructura de bandes d'un PC 1D infinit. Dreta: espectre de reflexió d'una estructura finita formada per 15 bicapes (línia gris contínua), 5 bicapes (línia vermella discontinua), 3 bicapes (línia verda de punts).

En els rangs de freqüències i direccions en què la llum no es pot propagar, la radiació incident en el cristall és reflectida i la transmissió disminueix. La Figura 1.4 mostra l'espectre de reflexió corresponent a les sis primeres PBG tant d'un cristall finit com infinit. La màxima reflectivitat depèn del nombre de bicapes, que també afecta a l'amplada i el nombre de ressonàncies entre bandes.

D'altra banda, la reducció del pendent de la corba de dispersió als extrems de les PBG dóna lloc a una reducció de la velocitat de grup, definida com a:

$$\mathbf{v}_g(\omega) = \nabla_{\mathbf{k}} \omega. \quad (1.1)$$

La reducció de la \mathbf{v}_g augmenta el temps d'interacció entre la radiació i la matèria i dóna lloc a un fort acoblament efectiu entre si. Aquest fet té conseqüències molt rellevants: afavoreix els processos no lineals i l'emissió espontània [Sak05]. Com es veurà en detall més endavant, el pendent

d'aquestes bandes així com la velocitat de grup depenen fortament també del caràcter finit de l'estructura.

Ara bé, mentre que en el cas d'un PC 1D l'estructura de bandes presenta una periodicitat infinita en la freqüència i n'hi ha prou de representar-la en la primera zona de Brillouin, això no és així quan la periodicitat es presenta en més dimensions de l'espai. En el cas que la modulació de l'índex de refracció tingui lloc en dues o tres dimensions de l'espai, l'estructura de bandes esdevé més complexa, ja que la relació de dispersió dels fotons té una dependència no només del mòdul del vector d'ona, sinó també de la seva direcció. Els vectors de la xarxa recíproca no són paral·lels entre si i cal representar totes les direccions entre punts d'alta simetria de la FBZ. A més, les bandes també depenen, en general, de la polarització del camp. Aquests cristalls poden presentar una PBG en una direcció de propagació o bé en més d'una simultàniament. La Figura 1.5 mostra l'estructura de bandes un cristall PC 3D format per nanoesferes en una geometria de diamant envoltada d'aire. Per a contrastos d'índexs alts, aquesta geometria presenta un FPBG, en totes direccions. Si el contrast és baix les PBG en diferents direccions no se solapen, per la qual cosa no hi ha cap freqüència que tingui estrictament prohibida la propagació en el cristall, més que en determinades direccions. En aquest cas la PBG s'anomena també *pseudogap*.

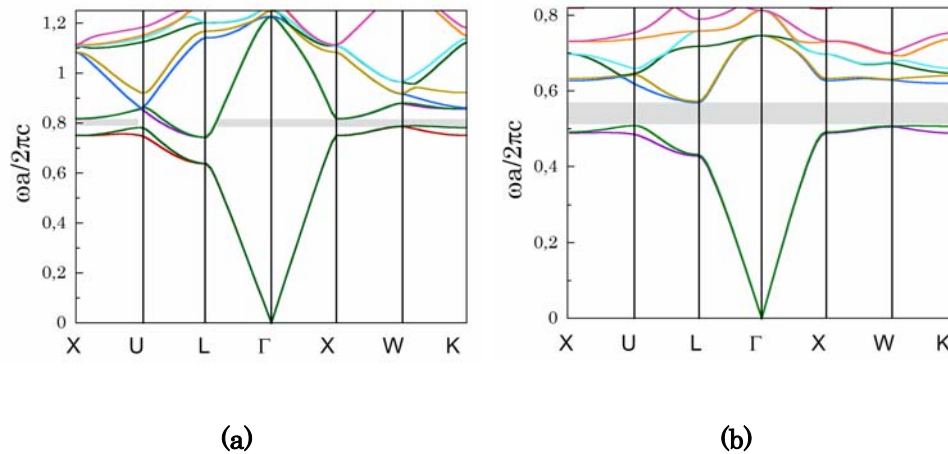


Figura 1.5 (a) Diagrama de bandes d'un PC 3D amb estructura de diamant formada per esferes, de radi $R = \sqrt{3}a/8$, on a és el paràmetre de xarxa, d'índex de refracció $\sqrt{3}$, en un medi d'índex 1. En gris es marquen dues PBG. (b) Diagrama de bandes d'un PC 3D amb estructura de diamant formada per esferes d'índex de refracció 3 en un medi d'índex 1, amb una FPBG [Guo02]. La freqüència, ω , està expressada en unitats reduïdes de $2\pi c/a$.

En l'estructura de bandes de la Figura 1.5.a podem distingir dues zones ben diferenciades. En la primera, la longitud d'ona de la llum és força més petita que la constant de xarxa, $a/\lambda < 1$ i l'anomenem rang d'*energia baixa*. En aquest rang el comportament dels cristalls 2D i 3D és força similar als 1D. Apareixen PBG en algunes direccions, com és ara en la direcció ΓL per les estructures fcc —a $a/\lambda = 0,6$ per als òpals compactes de poliestirè—, per als quals la reflectivitat de l'estructura és gran, i en la resta de freqüències la corba de dispersió és lineal, tot i que la transmissió mostra unes oscil·lacions de tipus Fabry-Perot. Ara bé, quan la longitud d'ona de la llum és de l'ordre de la constant de xarxa o bé més gran, $a/\lambda \geq 1$, trobem l'anomenat rang d'*energies altes*. L'estructura de bandes força més complexa i la propagació de la radiació electromagnètica ofereix una gran varietat de nous comportaments, com ara la velocitat de grup anòmala que no està associada a cap PBG [Sak05]. També en l'espectre de transmissió apareixen màxims i mínims que no poden ser associats a cap PBG, sinó a ressonàncies del sistema [Dor07a, Dor07b]. Finalment pot donar-se també el cas que els fotons no puguin acoblar-se a determinades bandes en determinades condicions [Lop02, Gar05]. La modelització teòrica dels cristalls finits en aquest rang és més complexa que no la d'energies baixes. Cal tenir present, a més, que la interpretació d'un cristall fotònic real no sempre és senzilla. Com hem vist, en el cas d'una estructura finits la transmissió simplement s'afebleix en el rang de freqüències prohibides: alguns fotons incidents en l'estructura són capaços de travessar-la. La posició de les PBG a energies altes s'ha demostrat que pot dependre també del nombre de capes de l'estructura i els efectes finits i el desordre veurem que són també especialment determinants en aquest rang espectral.

1.1.2.1. Els cristalls col·loïdals i els òpals

Actualment és possible sintetitzar partícules perfectament esfèriques, amb dimensions nanomètriques o micromètriques, i amb diàmetres molt uniformes, amb dispersions inferiors al 2 %, de sílice o poliestirè. Aquestes esferes monodisperses en solució tenen una tendència natural a autoordenar-se simplement per sedimentació sota l'acció de la gravetat, o per deposició vertical, cosa que dona lloc a estructures anomenades òpals artificials, per analogia amb les pedres precioses que duen el mateix nom. Estan ordenades en una disposició cristal·lina, ja sigui en medi de la solució col·loïdal inicial o bé evaporant el solvent, o bé invertint-ne l'estructura, donant lloc a òpals inversos o generant estructures encara més complexes [Bla00, Mig04, Jua06]. Hi ha dues xarxes regulars que permeten la màxima densitat d'esferes: són l'estructura cúbica centrada en les cares, *face centered cubic structure* (fcc), i l'estructura hexagonal compacta, *hexagonal close-packed structure* (hcp).

D'altra banda, si les esferes posseeixen càrrega superficial neta, poden també autoordenar-se en medi aquós sota l'acció de la repulsió coulombiana en una estructura cristal·lina cúbica de Bravais. La configuració de la xarxa cristal·lina pot ser aleshores també fcc o bé en una estructura cúbica centrada, *body centered cubic structure* (bcc) també sense pràcticament altra manipulació, segons la densitat de partícules i la densitat superficial de càrrega que determina la repulsió electrostàtica [Cla79, Car84].

L'interès dels cristalls col·loïdals o distribucions ordenades de col·loïdes monodispersos i òpals, per la seva interacció amb la llum, va ser ja apuntada en els inicis dels cristalls fotònics [Joh87, Bus98] i han resultat ésser de gran interès en el camp, gràcies també al fet que el seu procés de fabricació no és car ni requereix excessiva instrumentació i a la seva qualitat òptica. Els cristalls col·loïdals, permeten ajustar fàcilment el paràmetre de xarxa, són estructures robustes, i permeten l'obtenció de milers de plans cristal·lins amb poques dislocacions. Típicament les constants de xarxa són d'uns centenars de nanòmetres, així que poden difractar coherentment llum en UV proper, visible i IR proper, a primer ordre.

En aquesta tesi s'utilitzen dos tipus d'estructures: esferes de poliestirè de poc més d'un centenar de nanòmetres de diàmetre disposades en una estructura fcc en medi aquós i òpals d'esferes també de poliestirè en estructura també fcc compacta en aire. La Figura 1.6 mostra els diferents plans de l'estructura cristal·lina fcc, caracteritzats pels seus índexs de Miller $[lmn]$, que corresponen a les components del vector normal al pla corresponent, expressat en la base dels vectors primitius de la xarxa recíproca.

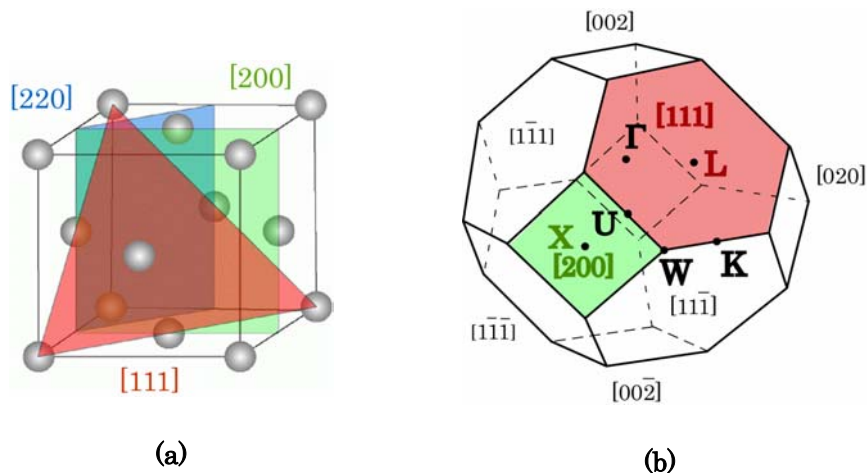


Figura 1.6 (a) Esquema de la cel·la unitat d'una estructura fcc formada per una suspensió de nanoesferes. (b) Primera zona de Brillouin de l'estructura fcc amb els principals punts de simetria [Kit86].

Cada conjunt de plans presenta una geometria diferent. Així en els plans [111] les esferes tenen una distribució hexagonal, en els [100] quadrada i en els [110] rectangular, com es pot apreciar en la imatge d'un òpal en estructura fcc compacta a la Figura 1.7

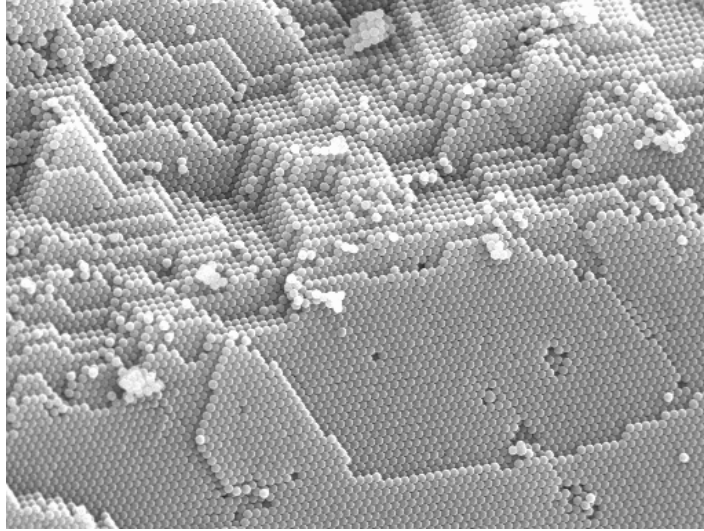


Figura 1.7 Imatge SEM d'un òpal artificial d'estructura fcc compacta on es poden observar els conjunts de plans [111] amb geometria hexagonal a la part inferior de la imatge, així com ordenacions quadrades i rectangulars corresponents als conjunts de plans [100] i [110], respectivament. La imatge pertany al Photonics Crystals Group ICMM.

En una estructura fcc, la distància entre qualsevol conjunt de plans $[lmn]$ està relacionada amb la constant de xarxa, a , per:

$$d_{lmn} = \frac{a}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}} \quad (1.2)$$

En el cas dels òpals amb geometria compacta fcc, les esferes es toquen entre si i existeix una relació entre el paràmetre de xarxa, a , i el diàmetre, D , de les nanoesferes:

$$a = \sqrt{2}D \quad (1.3)$$

Per a les bandes d'ordre més baix la posició del pseudogap pot ser determinada de forma aproximada a partir dels dos vectors de la xarxa recíproca d'ordre més baix, és a dir el \mathbf{G}_{000} i el \mathbf{G}_{lmn} que defineix aquest

conjunt de plans. Aquesta condició per a la longitud d'ona central del pseudogap, en el buit, rep el nom de llei de Bragg i es pot aproximar com:

$$\lambda = 2nd_{lmn} \cos(\theta) \quad (1.4)$$

on n és el valor mitjà de l'índex de refracció del medi —o la part real de l'índex efectiu del cristall, definit en el Capítol 3— i θ és l'angle d'incidència respecte a la normal al conjunt de plans.

L'estructura de bandes d'aquests cristalls presenta diferents PBG, mai complets pel baix contrast d'índexs, com es pot comprovar a la Figura 1.8. La rellevància d'aquest tipus de PCs en el camp de les estructures fotòniques periòdiques ha estat àmpliament demostrada per nombroses aplicacions que van des de la inhibició de l'emissió espontània fins a commutadors òptics, aplicacions en el camp de l'òptica no lineal, els sensors químics i bioquímics, cèl·lules solars... [Mar90, Tru95, Ale03, Nis03, May05].

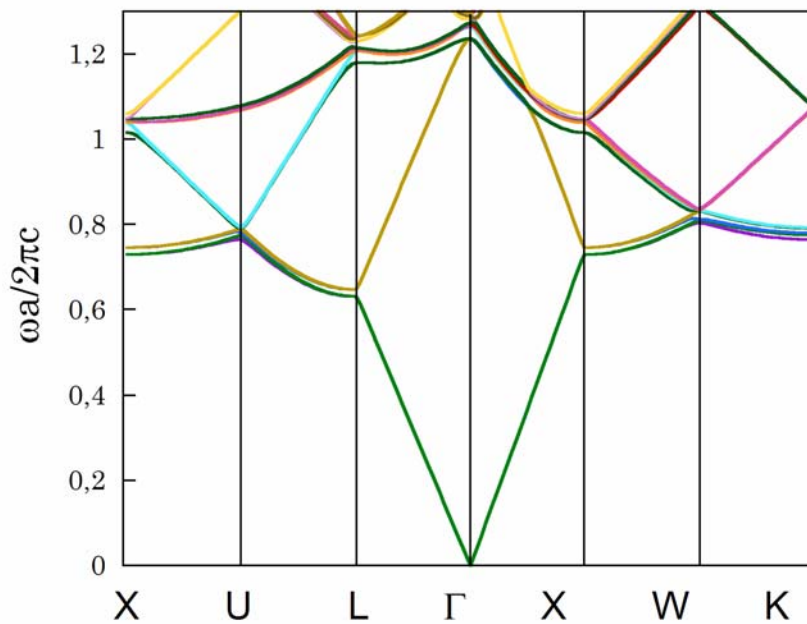


Figura 1.8 Diagrama que mostra les 16 primeres bandes en les direccions d'alta simetria de la primera BZ d'un cristall col·loidal infinit format per una distribució fcc d'esferes de poliestirè en aigua, de diàmetre $D = 0,36a$, on a és el paràmetre de xarxa; calculat a partir de [Guo02] amb 343 ones planes. La freqüència, ω , està expressada en unitats de $2\pi c / a$.

1.1.3. Modelització

Com que els cristalls fotònics són estructures generalment complexes en dues o tres dimensions els càlculs numèrics vectorials són una part crucial de la majoria de les anàlisis teòriques. Tenint en compte les semblances entre els PCs i els semiconductors, sovint s'han adoptat els mètodes de càlcul d'un a l'altre; malgrat tot, aquesta transferència no pot ser feta directament. Els principals mètodes vectorials de càlcul es basen típicament en quatre categories. La primera categoria és el model analític basat en les equacions de Maxwell, expressades en forma de problema de valors propis en domini de freqüències, que permet extreure directament els modes de Bloch per diagonalització de l'operador (expansió en ones planes, *plane wave expansion* (PWE) o *plane wave expansion model* (PWEM)) [John01, Guo02]). La segona categoria serien els "experiments numèrics" en el domini temporal, que permeten determinar la propagació dels camps electromagnètics donades unes determinades condicions inicials arbitràries en un sistema. El model es basa en la discretització tant espacial com temporal de les derivades de les equacions de Maxwell, aplicat per primer cop a cristalls fotònics el 1995 [Cha95] (mètode de diferències finites, *finite difference time domain* (FDTD)). La tercera categoria seria el mètode de matrius de transferència a freqüència constant en què la matriu de difusió ens permet computar, en alguna base, la transmissió/reflexió de l'estructura [Pen92]. Està basat en la discretització espacial de les equacions de Maxwell d'acord amb un esquema de diferències finites, combinat amb una expansió harmònica de la dependència temporal (mètode de la matriu de transferència, *transfer matrix method* (TMM)). Les dues darreres categories permeten obtenir quantitats directament mesurables, mentre que la primera és més abstracta i ens proporciona diagrames de banda. El quart mètode que permet modelitzar estructures finites, el *vector Korringa-Kohn-Rostoker method* (KKR) [Mod87, Ste00] es basa en una combinació entre una expansió multipolar per obtenir el camp difós per un pla d'esferes en distribució periòdica i la transferència de matrius, que darrerament ha donat molt bons resultats en ajustos experimentals de bandes altes de cristall col·loïdals [Dor07, Bot09]. Finalment, existeixen també altres mètodes, com ara els desenvolupaments múltiples multipolars, *multiple multipole method* (MMP), mètodes basats en elements finits, en el formalisme de la funció de Green; i encara hi ha mètodes semianalítics pertorbatius, com el *discrete dipole approximation* (DDA), entre d'altres.

1.1.3.1. Expansió en ones planes

El mètode d'expansió en ones planes fou introduït a la dècada dels noranta [Leu90, Zha90] i ha estat segurament el mètode més comunament utilitzat per al càlcul de l'estructura de bandes dels cristalls fotònics [Sak05,

John01, John02, Guo02]. Està basant en l'expansió de Fourier de la constant dielèctrica periòdica i permet l'anàlisi d'estructures infinitament periòdiques i perfectes. Com que tant en aquest capítol com en d'altres utilitzem el mètode PWE, per al càlcul de l'estructura de bandes, i com que es tracta també d'un dels mètodes més comunament utilitzats, aquí resumim molt breument els fonaments de la teoria.

El mètode consisteix a expressar les equacions de Maxwell com un problema vectorial d'autovalors. Per a un medi no permeable (amb $\mu = \mu_0$) i sense fonts, aquestes equacions prenen la forma:

$$\nabla \mathbf{D} = 0 \quad (1.5.a)$$

$$\nabla \mathbf{B} = 0 \quad (1.5.b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.5.c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.5.d)$$

L'equació per al camp magnètic, \mathbf{H} , es pot reescriure com l'equació de Helmholtz:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H} \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}, \quad (1.6)$$

amb la condició de transversalitat:

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0. \quad (1.7)$$

Es considera el cristall fotònic com un medi infinit amb condicions de contorn periòdiques. Aleshores, utilitzant el teorema de Bloch, un mode d'aquest sistema periòdic es pot expandir com una suma infinita d'ones planes modulades per la periodicitat:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_i, \lambda} h_{\mathbf{G}_i, \lambda} \hat{\mathbf{e}}_\lambda e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i) \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.8)$$

on $\hat{\mathbf{e}}_\lambda$, amb $\lambda = 1, 2$, són vectors unitaris perpendiculars a \mathbf{k} , el vector d'ones en el buit; \mathbf{G}_i són els vectors de la xarxa recíproca i $h_{\mathbf{G}_i, \lambda}$ els coeficients de l'expansió. Utilitzant la transformada de Fourier, la funció dielèctrica (que suposem independent de la freqüència) es pot escriure com a:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_i} \varepsilon_{\mathbf{G}_i} e^{i\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.9)$$

Després de substituir les expressions (1.8) i (1.9) en l'equació (1.6) i fer algunes manipulacions algebraiques, el problema diferencial queda reduït a un sistema d'equacions lineals sobre els coeficients $h_{\mathbf{G}_i, \lambda}$, un problema estàndard de valors propis:

$$\sum_{\mathbf{G}', \lambda'} [(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \times \hat{\mathbf{e}}_{\lambda}][(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \times \hat{\mathbf{e}}'_{\lambda'}] \varepsilon^{-1}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') h_{\mathbf{G}', \lambda'} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 h_{\mathbf{G}_i, \lambda}. \quad (1.10)$$

Per tal de resoldre-ho cal utilitzar amb un mètode algebraic usual tot truncant, però, la sèrie. Si s'agafen N vectors \mathbf{G} (N punts de l'espai recíproc), cal resoldre un sistema de $2N$ equacions.

Aquest mètode permet el càlcul de l'estructura de bandes de qualsevol geometria, però aplicant condicions de contorn periòdiques, és a dir, només permet simular estructures infinites. D'altra banda, no permet, *a priori*, incloure la modelització d'imperficcions.

1.1.3.2. Expansió en multipols esfèrics

El mètode KKR fou desenvolupat per J. Korriga, W. Kohn i N. Rostoker per a la resolució numèrica de l'equació de Schrödinger en sistemes periòdics amb simetria esfèrica. Va ser successivament adaptat [Oht80, Mod87, Mod01] per a la resolució vectorial de les equacions de Maxwell i finalment fou implementat per al seu càlcul numèric en PCs per Stefanou [Ste92, Ste00].

En aquest model el cristall tridimensional és tractat com una superposició de plans, amb una distribució bidimensional periòdica d'objectes amb simetria esfèrica, perpendiculars a una determinada direcció cristal·logràfica. S'utilitza una expansió multipolar esfèrica per tal d'expandir els camps incident, reflectit i transmès per aquest pla d'esferes. Es comença per expandir el camp incident en una esfera en coordenades esfèriques (r, θ, ϕ):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{i}{k} a_{lm}^{OE} \nabla \times j_l(\mathbf{k}\mathbf{r}) \mathbf{X}_{lm}(\vartheta, \phi) + a_{lm}^{OH} j_l(\mathbf{k}\mathbf{r}) \mathbf{X}_{lm}(\vartheta, \phi) \right), \quad (1.11)$$

on k és el mòdul del vector d'ones, j_l són funcions de Bessel de primera espècie i \mathbf{X}_{lm} harmònics esfèrics vectorials. El camp difós per l'esfera, pot ser expandit de manera similar però utilitzant funcions esfèriques de Hankel, h_l^{+l} , en lloc de funcions de Bessel i amb altres coeficients a_{lm}^{+E} i a_{lm}^{+H} . Es considera aleshores el camp exterior a l'esfera com la superposició de l'incident i del difós per la mateixa esfera, s'expandeix de manera similar el camp dins l'esfera i, aplicant condicions de contorn damunt la superfície de l'esfera, es determinen els coeficients del camp difós en termes dels del camp incident. L'anomenada matriu de transició, T_l^P , relaciona els coeficients del camp difós, a_{lm}^{+P} , i els de l'incident, a_{lm}^{0P} :

$$a_{lm}^{+P} = T_l^P a_{lm}^{0P}, \quad (1.12)$$

on P denota els índex H o E . Per tractar el camp difós per un conjunt d'esferes ordenades es comença per considerar primer el pla d'esferes, no solapades, distribuïdes periòdicament en les posicions \mathbf{R}_n en una superfície d'una xarxa de Bravais bidimensional. Aleshores el camp difós pel conjunt d'esferes, $\mathbf{E}_{sc}(\mathbf{r})$, es pot escriure com a:

$$\mathbf{E}_{sc}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\begin{array}{l} \frac{i}{k} b_{lm}^{+E} \nabla \times \sum_{\mathbf{R}_n} \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{R}_n) h_l^{+}(kr_n) \mathbf{X}_{lm}(\vartheta, \phi) \\ + b_{lm}^{+H} \sum_{\mathbf{R}_n} \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{R}_n) h_l^{+}(kr_n) \mathbf{X}_{lm}(\vartheta, \phi) \end{array} \right) \quad (1.13)$$

on $\mathbf{r}_n = \mathbf{r} - \mathbf{R}_n$ i \mathbf{k}_{\parallel} és la component del vector d'ones en el pla. Aleshores es poden determinar els coeficients de l'expansió multipolar del camp difós b_{lm}^{+P} a partir d'un sistema d'equacions lineals de l'expansió multipolar del camp incident, mitjançant les matrius T_l^P , i les anomenades funcions de Green estructurals que depenen de la geometria de la xarxa en el pla. Finalment, s'expressen tant el camp incident, $\mathbf{E}_{in}(\mathbf{r})$, com el difós en una expansió en ones planes dels vectors de la xarxa recíproca del pla, \mathbf{g} :

$$\mathbf{E}_{in}^{+-}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^2 \sum_{\mathbf{g}} [E_{in}^{+-}]_{g_i} \exp(i\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{+-} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_i \quad (1.14)$$

$$\mathbf{E}_{sc}^{+-}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^2 \sum_{\mathbf{g}} [E_{sc}^{+-}]_{g_i} \exp(i\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{+-} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_i$$

amb $\mathbf{K}_g^{+-} = \left[\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}, \pm \sqrt{k^2 - (g - k_{\parallel})^2} \right]$ i on el subíndex i indica les dues polaritzacions del camp. Imposant condicions de contorn per un pla d'esferes es determinen els coeficients de la mateixa expansió per als coeficients del camp transmès, E_{tr} , i reflectit, E_{rf} .

$$\left[E_{tr}^+ \right]_{gi} = \left[E_{in}^+ \right]_{g'i} \delta_{gg'} + \left[E_{sc}^+ \right]_{gi} = \sum_{i'} M_{gi;g'i'}^{++} \left[E_{in}^+ \right]_{g'i'} \quad (1.15)$$

$$\left[E_{rf}^- \right]_{gi} = \left[E_{sc}^- \right]_{gi} = \sum_{i'} M_{gi;g'i'}^{-+} \left[E_{in}^+ \right]_{g'i'}$$

Amb les condicions equivalents però per un camp incident per la dreta es troben els altres dos elements de la matriu de transferència, M , del pla d'esferes. Finalment, l'anomenat *layer KKR* (LKKR) permet obtenir el camp total a cada banda d'una estructura 3D de gruix finit formada per una pila de plans amb la mateixa simetria 2D. A partir del camp incident, el LKKR utilitza matrius de transferència per descriure la interacció entre plans. En aquest treball, en el Capítols 4 i el Capítol 5 utilitzem aquest mètode. Ens referirem a la intensitat dels modes difractats, relativa a la incident, en transmissió o reflexió per a una determinada polarització incident com a R_{lm} i T_{lm} on els enters (l, m) representen un vector de la xarxa recíproca, $\mathbf{g} = \mathbf{g}_{lm} = l \mathbf{g}_1 + m \mathbf{g}_2$; essent $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$ els vectors unitaris de la xarxa.

$$\begin{aligned} T_{ml} &= \left(\left[E_{tr}^+ \right]_{g=mg_1+l\mathbf{g}_2} \right)^2 \\ R_{ml} &= \left(\left[E_{rf}^- \right]_{g=mg_1+l\mathbf{g}_2}^- \right)^2 \end{aligned} \quad (1.16)$$

D'altra banda, imposant la condició de Bloch en la direcció perpendicular al pla, s'arriba un problema de valors propis la diagonalització del qual dóna les bandes fotòniques de l'estructura infinita.

Aquest model permet el càlcul d'estructures finites, ja que no requereix periodicitat en la direcció de propagació. També permet modelitzar la difusió incoherent causada per la presència de dislocacions o bé imperfeccions a la xarxa, així com l'absorció, gràcies a la introducció d'una part imaginària a la constant dielèctrica. Darrerament ha donat molt bons resultats en la modelització d'òpals reals [Dor07, Dor08, Loz09a].

1.2. INTERACCIONS NO LINEALS

1.2.1. Aspectes generals de les interaccions no lineals

L'òptica no lineal (NL) estudia la interacció d'una radiació electromagnètica intensa amb la matèria. Aquesta disciplina de l'òptica té ara uns cinquanta anys, si en fixem el naixement en les primeres observacions experimentals, quan es descobreix el làser. Aquesta nova font de llum ofereix la possibilitat d'observar fenòmens òptics desconeguts fins aleshores, com ara la generació de segon harmònic [Fra61]. Paral·lelament, els treballs teòrics de Bloembergen i Armstrong [Blo62, Arm62] estableixen el procediment pel qual la presència d'un camp intens pot modificar les propietats òptiques d'un material de manera que diferents ones intercanviïn energia en propagar-se. Ràpidament creix el número de treballs en òptica NL, al mateix temps que el camp s'expandeix i dona lloc a aplicacions en quasi totes les àrees científiques [Blo65, Mil98, She02, Boy02a].

La resposta d'un material a la radiació electromagnètica incident es pot caracteritzar mitjançant la polarització induïda en el medi, però, sota la presència d'un camp intens, la dependència de la polarització amb el camp aplicat deixa de ser lineal. Fora de la ressonància, aquesta polarització es pot expressar com una expansió de Taylor del camp incident. Si la intensitat de la radiació és prou feble, la resposta del medi és lineal, però si augmenta els termes d'ordre superior esdevenen significatius. L'òptica no lineal estudia els processos en els quals aquests termes són rellevants.

Donat un camp elèctric incident, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, podem escriure el moment dipolar per unitat de volum o polarització macroscòpica, $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, com a sèrie de potències del camp incident:

$$P_i(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_o (\chi_{ij}^{(1)} E_j(\mathbf{r}, t) + \chi_{ijk}^{(2)} : E_j(\mathbf{r}, t) E_k(\mathbf{r}, t) + \chi_{ijkl}^{(3)} : E_j(\mathbf{r}, t) E_k(\mathbf{r}, t) E_l(\mathbf{r}, t) + \dots) \quad (1.17)$$

on ε_o és la permitivitat elèctrica del buit, $\chi_{ij}^{(n)}$, és el tensor corresponent a la susceptibilitat d'ordre n , i $E_i(\mathbf{r}, t)$ és la component i ($i = x, y, z$) del camp. L'equació (1.17) es pot separar en $P_i^{lin}(\mathbf{r}, t)$, la resposta lineal, i $P_i^{nl}(\mathbf{r}, t)$, la no lineal:

$$P_i^{lin}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_o \chi_{ij}^{(1)} E_j(\mathbf{r}, t), \quad (1.18)$$

$$i P_i^{nl}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_o (\chi_{ijk}^{(2)} : E_j(\mathbf{r}, t) E_k(\mathbf{r}, t) + \chi_{ijkl}^{(3)} : E_j(\mathbf{r}, t) E_k(\mathbf{r}, t) E_l(\mathbf{r}, t) + \dots); \quad (1.19)$$

$$\text{essent } \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^{lin}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{nl}(\mathbf{r}, t). \quad (1.20)$$

Si l'amplitud del camp incident és petita, el terme $\mathbf{P}^{lin}(\mathbf{r}, t)$ ens dona la relació lineal clàssica entre polarització i camp incident. En molts medis dielèctrics un camp elèctric intens induïx una polarització no lineal, $\mathbf{P}^{nl}(\mathbf{r}, t)$. En l'aproximació dipolar elèctrica, el terme quadràtic de l'equació (1.19), descriu fenòmens com la generació de segon harmònic, la interacció entre tres camps com la suma o diferència de freqüències, l'amplificació paramètrica... En un medi amb simetria d'inversió, també anomenat centrosimètric, els termes amb potències del camp parelles són nuls, per raons de simetria, i el primer terme NL és el d'ordre cúbic. El terme cúbic de l'equació (1.19) és responsable de processos com la generació de tercer harmònic, la refracció no lineal o l'efecte Kerr, la interacció entre quatre ones, la conjugació de fase, l'autofocalització, l'automodulació de fase... Cal dir, però, que el tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ és sempre no nul en les proximitats d'una superfície de qualsevol medi, ja que els àtoms de la superfície ocupen posicions amb una manca intrínseca de simetria d'inversió.

1.2.2. Generació de segon harmònic

La generació de segon harmònic, *second harmonic generation* (SHG), o doblament de freqüència, és un dels processos que té més aplicacions de l'òptica no lineal. Es tracta de la interacció d'un camp incident amb un medi no lineal amb una susceptibilitat de segon ordre, $\chi^{(2)}$, no nul·la. La SHG pot ser considerada també un procés d'interacció NL paramètric entre dos camps, de suma de freqüències, degenerat, on dos fotons a freqüència ω generen un fotó a freqüència 2ω , vegeu la Figura 1.9.

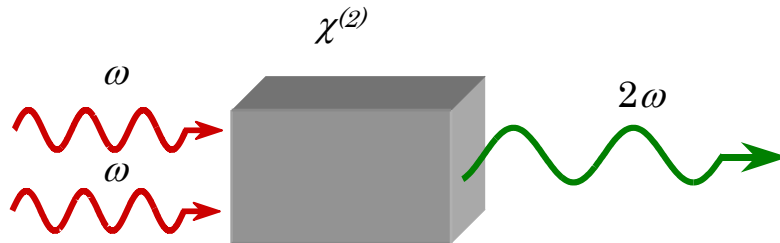


Figura 1.9 Representació esquemàtica de la generació de segon harmònic.

Per descriure aquests fenòmens es parteix de les equacions de Maxwell per a un medi sense càrregues ni corrents lliures. Combinant les equacions (1.5.a) i (1.5.a.c), prenent $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, i considerant també el terme de polarització no lineal, s'obté l'equació d'ones per al camp elèctric en un medi no lineal:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) + \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{nl}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}, \quad (1.21)$$

on s'ha separat la part lineal de la polarització de la no lineal, $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \mathbf{P}^{nl}$, μ_0 és la permitivitat magnètica del buit, ε és la permitivitat elèctrica relativa del medi, $\varepsilon = 1 + \chi^{(1)}$, i c és la velocitat de la llum en el buit $1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$. Cal adonar-se que el terme inhomogeni de l'equació diferencial (1.21), la polarització no lineal, actua com un terme font del camp elèctric.

Si s'expressen el camp i la polarització com una superposició d'ones planes:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\omega} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}, \quad (1.22)$$

$$\mathbf{P}^{nl}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\omega} \mathbf{P}^{nl}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}, \quad (1.23)$$

l'equació d'ones (1.21), esdevé un conjunt d'equacions d'ona acoblades per a cada freqüència. De manera general, una interacció paramètrica NL entre tres camps a freqüències ω_1 , ω_2 i ω_3 és descrita per un sistema d'equacions diferencials acoblades:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{\omega_1}) - \frac{\varepsilon_{\omega_1} \omega_1^2}{c^2} \mathbf{E}_{\omega_1} = \mu_0 \omega_1^2 \mathbf{P}_{\omega_1}^{nl} \quad (1.24)$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{\omega_2}) - \frac{\varepsilon_{\omega_2} \omega_2^2}{c^2} \mathbf{E}_{\omega_2} = \mu_0 \omega_2^2 \mathbf{P}_{\omega_2}^{nl} \quad (1.25)$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{\omega_3}) - \frac{\varepsilon_{\omega_3} \omega_3^2}{c^2} \mathbf{E}_{\omega_3} = \mu_0 \omega_3^2 \mathbf{P}_{\omega_3}^{nl} \quad (1.26)$$

on ε_{ω_i} és la constant dielèctrica a la freqüència ω_i . En el cas d'un procés degenerat, com la SHG, només cal considerar dues equacions, l'una

corresponent a la freqüència ω , o ona fonamental, i l'altra a la freqüència 2ω , o de segon harmònic:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{2\omega}) - \frac{\varepsilon_{2\omega} (2\omega)^2}{c^2} \mathbf{E}_{2\omega} = \mu_0 (2\omega)^2 \mathbf{P}_{2\omega}^{nl}, \quad (1.27)$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_\omega) - \frac{\varepsilon_\omega \omega^2}{c^2} \mathbf{E}_\omega = \mu_0 \omega^2 \mathbf{P}_\omega^{nl}, \quad (1.28)$$

on ε_ω i $\varepsilon_{2\omega}$ són les susceptibilitats dielèctriques a la freqüència fonamental, (F) i de segon harmònic (SH), respectivament. Els termes $\mathbf{P}_{2\omega}^{nl}$ i \mathbf{P}_ω^{nl} corresponen al terme quadràtic de la polarització no lineal, és a dir, a la contracció del tensor $\chi^{(2)}$ amb els camps corresponents. Aquests termes són els responsables de l'acoblament entre les dues equacions i, per tant, de l'intercanvi d'energia entre els camps. En general, perquè el procés de SHG sigui eficient cal que les dues ones, F i SH, viatgin a la mateixa velocitat; aquesta condició es coneix amb el nom de concordança de fase, *phase-matching* (PM). D'altra banda, no és possible trobar una solució analítica de les equacions (1.27),(1.28) per a un terme font general i s'acostumen a assumir certes simplificacions. La simplificació més comuna es coneix amb el nom de variació lenta d'amplitud, *slow varying amplitude approximation* (SVEA).

1.2.2.1. Variació lenta d'amplitud

Tal i com s'ha comentat, l'acoblament de dues ones en un medi no lineal dona lloc a un intercanvi d'energia entre si i, en conseqüència a una variació de l'amplitud dels camps en la propagació. L'aproximació SVEA assumeix que aquesta variació, en la direcció de la propagació, té lloc en distàncies més llargues que la longitud d'ona dels camps. Aquest fet permet negligir les derivades segones dels camps davant les derivades primeres. En el cas de generació de SH col·lineal de dues ones planes monocromàtiques, en què les ones es propaguen en la direcció de l'eix z ,

$$\mathbf{E}(z, \omega) = E_\omega e^{ik_\omega z}, \quad (1.29)$$

$$\mathbf{E}(z, 2\omega) = E_{2\omega} e^{ik_{2\omega} z}, \quad (1.30)$$

es pot expressar aquesta aproximació com a:

$$\left| \frac{d^2 E_\omega}{dz} \right| \ll \left| k_\omega \frac{d E_\omega}{dz} \right|, \quad (1.31)$$

$$\left| \frac{d^2 E_{2\omega}}{dz} \right| \ll \left| k_{2\omega} \frac{d E_{2\omega}}{dz} \right|. \quad (1.32)$$

Aleshores, les equacions d'ona (1.27) i (1.28), prenen la forma:

$$\frac{dE_\omega}{dz} = \frac{i\omega^2 \chi^{(2)}}{2k_\omega c^2} E_{2\omega} E_\omega^* e^{-i\Delta k z}, \quad (1.33)$$

$$\frac{dE_{2\omega}}{dz} = \frac{i(2\omega)^2 \chi^{(2)}}{4k_{2\omega} c^2} E_\omega^2 e^{i\Delta k z}, \quad (1.34)$$

on Δk , és la diferència de moments:

$$\Delta k = 2k_\omega - k_{2\omega}. \quad (1.35)$$

Es pot demostrar fàcilment que la implicació física real de l'aproximació de les SVEA és la de negligir la component contrapropagant del camp generada per la polarització no lineal [She02]. Així doncs, aquesta aproximació no és vàlida quan es considera una interacció que té al davant una estructura reflectora o en estructures on hi hagi molts canvis de medi i, per tant, on calgui imposar condicions de contorn, com ara en cristalls fotònics; està justificada, però, en medis extensos. Aquest és el cas del sistema estudiat en detall en el Capítol 6.

Si el camp generat és poc intens, es pot considerar el camp F com a constant. En aquest cas, es pot integrar fàcilment l'equació (1.34). Es pren com a origen del material $z = 0$ i la condició de contorn que el SH és nul en aquesta posició i s'obté el camp se SH generat en funció de z :

$$E_{2\omega}(z) = \frac{i2\omega^2}{c^2 k_{2\omega}} \chi^{(2)} E_\omega^2 e^{i\Delta k z/2} z \frac{\sin(\Delta k z/2)}{\Delta k z/2}. \quad (1.36)$$

Així, la intensitat òptica del SH, $I_{2\omega}$, que ens dóna l'energia generada per unitat d'àrea i de temps, s'expressa, en funció de la intensitat incident del camp F, I_ω , mitjançant:

$$I_{2\omega}(z) = \frac{\omega^2 \chi^{(2)^2}}{2n_{2\omega} n_{\omega}^2 c^3 \varepsilon_0} I_{\omega}^2(0) z^2 \left(\frac{\sin(\Delta k z / 2)}{(\Delta k z / 2)} \right)^2. \quad (1.37)$$

1.2.2.2. Conservació de moment lineal de la llum

Els paràmetres crucials que controlen l'equació (1.37), i per tant l'eficiència de la generació de SH, són la susceptibilitat lineal de segon ordre, la intensitat dels camps i la diferència de moments lineals, Δk , entre els camps que interaccionen. Per a la SHG en un medi extens, el terme Δk , de les equacions (1.36) i (1.37), es pot escriure en termes de les constants dielèctriques: $\Delta k = (\sqrt{\varepsilon_{\omega}} - \sqrt{\varepsilon_{2\omega}}) 2\omega/c$. Si el medi no és dispersiu, la constant dielèctrica és independent de la freqüència, $\varepsilon_{2\omega} = \varepsilon_{\omega}$, $\Delta k = 0$, i el cap de SH generat creix linealment amb z . En un medi dispersiu, com són la majoria de medis materials reals, $\varepsilon_{2\omega} \neq \varepsilon_{\omega}$, $\Delta k \neq 0$, i la generació de SH és determinada pel terme:

$$\frac{\sin(\Delta k z / 2)}{\Delta k z / 2}. \quad (1.38)$$

La funció (1.38) presenta màxims en posicions de $z = z_m$ separats per una distància coneguda amb el nom de longitud de coherència, l_c :

$$z_m = m l_c = m \frac{2\pi}{\Delta k} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (1.39)$$

La interpretació física d'aquest procés és senzilla. Com que els camps F i SH viatgen a velocitat diferent, per tal que la generació sigui eficient cal que el SH generat per un dipol situat en un punt del medi estigui en fase amb el SH present en el mateix punt, però generat per un altre dipol situat a una distància finita del primer. El resultat és que la intensitat final del SH generada en diferents punts, està dominada pel factor (1.38). Així, el camp de SH generat per un cert conjunt de dipols està en fase amb el generat per un altre conjunt de dipols situats a una distància igual a mitja l_c . Si la longitud del medi, L , és $L > l_c/2$ l'energia de SH, generada en la primera mitja longitud de coherència, retorna al camp de F, quan els camps de SH interfereixen destructivament. Una conseqüència directa de la dependència de la generació de SH amb z i Δk , a través del factor (1.38), és la presència d'oscil·lacions en la generació de SH en canviar el camí z , tot variant l'angle d'incidència del camp de fonamental incident en una làmina prima no lineal [Qiu00].

Existeixen diversos mecanismes que compensen el PM en els medis extensos, com ara birefringència, l'anomenat *quasi-phase matching* o la utilització de PCs, on, com s'ha vist en la Secció 1.1, la periodicitat pot induir una curvatura en la relació de dispersió, a la freqüència desitjada, que permeti compensar la dispersió i generar SH [Tru95, May06]. Encara un darrer mecanisme explorat darrerament és l'anomenat *random quasi-phase matching*, on el camp generat, ja sigui per diferència de freqüències o generació de SH en diferents dominis d'un medi extens, no interfereix ni constructivament ni destructivament, sinó que la intensitat total creix linealment amb el nombre de dominis [Bau04, Vid06].

Finalment en el cas que la longitud del medi sigui molt més petita que la l_c , $L \ll l_c$, la interacció no lineal té lloc en una làmina molt prima i la condició de PM no és un requisit per a la generació de SH: l'expressió (1.37) esdevé independent de l_c i de Δk . Aquest fenomen es dona sempre en la interfície que separa dos medis diferents i té lloc en una regió menor a una longitud d'ona [Blo62]. La generació de SH per àtoms o molècules properes a una superfície ha estat un camp molt explorat darrerament gràcies a la gran quantitat d'informació que pot proporcionar sobre aquestes mateixes superfícies o interfícies, així com sobre les propietats de molècules adsorbides en elles [Vid07].

D'altra banda, actualment nombrosos treballs experimentals exploten els grans augments del camp que existeixen com a resultat de l'acoblament entre camps òptics i excitacions electròniques col·lectives properes a superfícies o interfícies metàl·liques. Darrerament hi ha hagut força interès també per les aplicacions en òptica no lineal dels plasmons de superfície.

1.3. CONCLUSIONS

En aquest primer capítol s'han revisat breument les principals propietats de les estructures fotòniques així com alguns aspectes bàsics de la propagació lineal dels camps electromagnètics i de la generació no lineal de llum. Tots els conceptes que s'han esmentat són fonamentals per a l'estudi dels aspectes radiatius en estructures nanomètriques reals, principal objectiu d'aquesta tesi. Algunes d'aquestes propietats seran ampliades i discutides amb més detall, en el cas d'estructures concretes reals i dels efectes no lineals considerats al llarg del treball.

1.4. CONCLUSIONS

In this first chapter we have briefly reviewed the basic properties of photonic periodic nanostructures as well as some relevant aspects of linear propagation of electromagnetic fields and nonlinear generation of light. The general concepts briefly reviewed in this chapter will be discussed in detail later in this work, when they will be applied to specific structures and nonlinear effects. These properties remain at the basis of this particular study of light propagation and generation in nanophotonic real structures.

Capítol 2

Caracterització d'estructures fotòniques tridimensionals a energies baixes

Índex del Capítol 2

2.1.	INTRODUCCIÓ	39
2.2.	PROPAGACIÓ LINEAL EN NANOESTRUCTURES FOTÒNIQUES PERIÒDIQUES A ENERGIES BAIXES	40
2.2.1	Model de propagació	40
2.3.	CARACTERITZACIÓ DE CRISTALLS COL•LOÏDALS A ENERGIES BAIXES I DETERMINACIÓ DE LA BANDA LU	48
2.3.1	Construcció i caracterització del cristall col•loïdal	48
2.3.2	Línies de Kossel i orientació del cristall	50
2.3.3	Mesura de la banda LU en polarització <i>s</i> i <i>p</i>	54
2.3.4	Prediccions teòriques de la banda LU	58
2.4.	CONCLUSIONS	61
2.5.	CONCLUSIONS	62

2.1. INTRODUCCIÓ

Des del 1989 quan Eli Yablonovitch [Yab87] va proposar que les distribucions periòdiques tridimensionals (3D) de material dielèctric podien ser utilitzades per aconseguir una plena inhibició de l'emissió espontània, hi ha hagut nombrosos estudis, tant teòrics com experimentals, que han considerat la propagació d'ones electromagnètiques en una gran varietat de materials periòdicament nanoestructurats en 3D [Sou01, Tig03, Sak05,]. Un pas essencial per a l'estudi de la propagació de la llum en aquestes estructures va ser poder disposar d'un model plenament vectorial per determinar l'estructura de bandes fotòniques de cristalls tridimensionals [Leu90, Ho90, Zha90]. Tanmateix, ja des dels inicis del camp dels cristalls fotònics, es van observar lleus desajustos entre alguns resultats experimentals i les prediccions numèriques corresponents basades en la imposició de condicions de contorn periòdiques. Per exemple, Tarhan i Watson van assenyalar que la degeneració pronosticada en el punt de simetria W de la primera zona Brillouin (FBZ) d'un cristall cúbic amb estructura fcc no s'observava experimentalment [Tar95]. Més recentment, mesures experimentals molt acurades de les bandes de LU d'un òpal artificial fet d'esferes de diòxid de silici envoltades per aigua han mostrat també una desviació respecte a la predicció numèrica de diagrames per a angles d'incidència grans respecte a la direcció LU [Gal03]. S'han trobat discrepàncies potser encara més rellevants entre les prediccions teòriques del factor d'inhibició de l'emissió espontània i diverses de les mesures experimentals d'aquest factor fetes en cristalls fotònics amb una banda fotònica prohibida, *photonic bandgap* (PBG), que trobem a la literatura seguint la proposta de Yablonovitch [Wang02]. Això ha fet considerar que cal tenir en compte les estructures reals per a aquests tipus de càlculs [Nik05]. Felbacq i Smaïli [Fel03, Fel04] van ser dels primers de demostrar teòricament que les dificultats a l'hora d'establir una relació rigorosa entre les prediccions fetes per a estructures infinites amb condicions de contorn perfectament periòdiques i el comportament d'estructures reals. També en els darrers anys s'ha anat assenyalant en algunes ocasions que el caràcter finit dels cristalls fotònics reals pot tenir un paper important en la resposta d'aquestes estructures [D'Ag04, Gal04]. Com es veurà en els Capítols 4 i 5, aquests efectes són encara més determinants en el rang d'altres energies.

En aquest capítol, es proposa una via per determinar les bandes d'un cristall fotònic 3D sense imposar, però, condicions de contorn periòdiques en totes tres direccions de l'espai. Es contrasten els càlculs basats en el model i les seves prediccions amb mesures experimentals.

En la Secció 2.2 es desenvolupa un model per al càlcul de la propagació d'ones electromagnètiques en estructures periòdiques tridimensionals. Aquest model es basa en les funcions de Green per descriure la difracció

d'un pla d'esferes. Després, mitjançant la transferència de matrius s'obté el camp transmès i reflectit per un cristall, així com altres propietats dispersives. El model es pot aplicar a diferents tipus de nanoestructures periòdiques 3D. A més, aquest mateix model és utilitzat en el Capítol 3 per la propagació de polsos en cristalls col·loïdals.

En la Secció 2.3 contrastem el model desenvolupat. Es comparen mesures experimentals de transmissió, en polarització s i p , d'un cristall col·loïdal format per una suspensió de nanoesferes altament monodispersa, amb les corresponents prediccions numèriques. Es determina experimentalment la banda LU per a totes dues polaritzacions s i p d'un cristall fotònic col·loïdal. A partir dels paràmetres extrets de l'ajust experimental de la transmissió es determina teòricament la mateixa banda LU d'una estructura real. Finalment, es comparen la banda LU mesurada experimental i la mateixa banda obtinguda mitjançant el model, amb la predicció feta per al model d'ones planes; un dels models més comuns, que imposa condicions de contorn periòdiques en les tres direccions de l'espai.

Per acabar, la Secció 2.4 recull les conclusions extretes d'aquest capítol.

2.2. PROPAGACIÓ LINEAL EN NANOESTRUCTURES FOTÒNIQUES PERIÒDIQUES A ENERGIES BAIXES

2.2.1 Model de propagació

Proposem realitzar un càlcul parcial del diagrama de bandes d'una estructura real finita formada per una distribució periòdica d'elements amb la mateixa geometria. En principi el model és vàlid per a qualsevol tipus de geometria i periodicitat però per a contrastes dielèctrics moderats. Referim la propagació de la llum a cada conjunt de plans per separat, considerant el material format per un nombre finit de plans ordenats en la direcció z de l'espai, mentre que cada pla xy conté la distribució periòdica de materials dielèctrics. Per tal d'estudiar la propagació vectorial del camp elèctric respecte a un determinat conjunt d'aquests plans estenem el model proposat a la referència [Mar02] incloent-hi totes dues components del camp elèctric, tant la transversal com la longitudinal. Tanmateix, contràriament al que succeeix en aquell cas, no prenem com a nul·la la divergència del camp elèctric. Per fer-ho, partim de les equacions de Maxwell en termes del potencial vector \mathbf{A} :

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (2.1)$$

en el *gauge* de Lorenz:

$$\nabla \mathbf{A} + \mu_0 \varepsilon \partial_t \Phi = 0, \quad (2.2)$$

on Φ és la funció potencial escalar, μ_0 la permeabilitat del buit i ε la permitivitat del medi. Assumint solucions harmòniques, l'equació d'ones pel potencial vector a la freqüència, ω , pren la forma:

$$\nabla^2 \mathbf{A} + \omega^2 \varepsilon \mu_0 \mathbf{A} = -\mu_0 \mathbf{J}_P. \quad (2.3)$$

\mathbf{J}_P és la densitat de corrent associada a la polarització, és a dir:

$$\mathbf{J}_P = -i\omega\varepsilon_0 (\chi^{(1)}(\mathbf{r}) - \chi^{(1)}) \mathbf{E} = -i\omega\varepsilon \left(\frac{\varepsilon(\mathbf{r})}{\varepsilon} - 1 \right) \mathbf{E}, \quad (2.4)$$

on tant la susceptibilitat elèctrica, $\chi^{(1)}(\mathbf{r})$, com la permitivitat, $\varepsilon(\mathbf{r})$, contenen la periodicitat de l'estructura i tenen un valor en el medi diferent al que tenen dins les unitats que conformen la periodicitat de l'estructura i \mathbf{E} és el camp elèctric. Així:

$$\frac{\varepsilon(\mathbf{r})}{\varepsilon} - 1 = \begin{cases} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} - 1 & \text{dins les estructures} \\ 0 & \text{a la resta de l'espai} \end{cases} \quad (2.5)$$

on ε és la permitivitat del medi i ε' la permitivitat de les estructures. D'altra banda, podem considerar la permitivitat com una funció independent de z damunt cada pla i amb una periodicitat damunt el pla:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(\boldsymbol{\rho} + z\hat{\mathbf{z}}), \quad (2.6)$$

on $\boldsymbol{\rho}$ és un vector contingut en el pla xy . Damunt de cada pla, la constant dielèctrica té sempre la mateixa periodicitat, i.e:

$$\varepsilon(\boldsymbol{\rho}) = \varepsilon(\boldsymbol{\rho} + \mathbf{R}) \quad \mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 \quad m, n \in N, \quad (2.7)$$

on \mathbf{R} , és un vector qualsevol de la xarxa directa del pla. Per tant, podem expandir el factor entre parèntesi del terme de la dreta de l'equació (2.4) en la sèrie de Fourier:

$$\frac{\varepsilon(\boldsymbol{\rho}, z)}{\varepsilon} - 1 = \sum_{\mathbf{G}_{mn}} \varepsilon_{\mathbf{G}_{mn}}(z) e^{i\mathbf{G}_{mn}\boldsymbol{\rho}} \quad \mathbf{G}_{mn} = m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 \quad m, n \in N \quad (2.8)$$

on \mathbf{G}_{mn} és un vector de la xarxa recíproca del conjunt de plans que estem considerant, \mathbf{b}_1 i \mathbf{b}_2 són els vectors unitaris d'aquesta xarxa recíproca, obtinguts a partir del vectors \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 del pla. Així, els coeficients $\varepsilon_{\mathbf{G}_{mn}}$ els podem determinar i tenen l'expressió:

$$\varepsilon_{\mathbf{G}_{mn}} = \frac{1}{A_c} \sum_j e^{-i\mathbf{G}_{mn} \cdot \boldsymbol{\rho}_j} \int_{A_c} \left(\frac{\varepsilon(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j)}{\varepsilon} - 1 \right) e^{-i\mathbf{G}_{mn} \cdot \boldsymbol{\rho}_j} dA, \quad (2.9)$$

on A_c és l'àrea de la cel·la unitat del pla i $\boldsymbol{\rho}_j$ denota la posició de cada element en el pla.

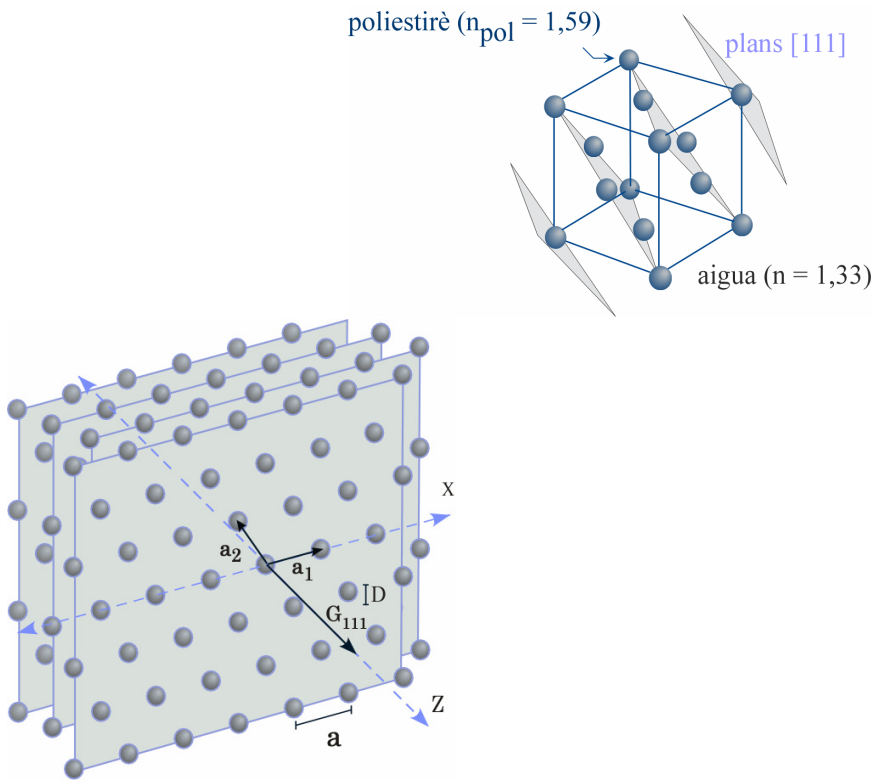


Figura 2.1 Cel·la unitat d'un cristall amb estructura fcc on es poden apreciar els conjunts de plans amb índex de Miller [111], i distribució en xarxa triangular, de les esferes damunt d'aquest mateix pla, perpendicular al vector de la xarxa recíproca de l'espai \mathbf{G}_{111} . En aquest cas, a és el paràmetre de xarxa damunt i D el diàmetre de les esferes. Els vectors \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 són els vectors de la xarxa directa del pla [111].

Procedim ara a aplicar-ho a un cas concret d'una xarxa fcc d'esferes de poliestirè en aigua, com que es representa en la Figura 2.1. Els vectors de la xarxa directa del pla que defineixen els plans amb índex de Miller [111]

d'una estructura fcc es poden expressar, segons les coordenades de la Figura 2.1, com:

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{x}, \quad \mathbf{a}_2 = a\left(-\frac{1}{2}\mathbf{x} + \sqrt{\frac{3}{2}}\mathbf{y}\right). \quad (2.10)$$

En aquest cas, els vectors de la xarxa recíproca es poden escriure com:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi\left(\frac{1}{a}\mathbf{x} + \frac{1}{\sqrt{3}a}\mathbf{y}\right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\mathbf{y}, \quad (2.11)$$

i els coeficients de l'expansió (2.8) prenen la forma:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{G}_{00}} &= \frac{\pi}{2\sqrt{3}a^2}(\varepsilon_r - 1)D^2 \\ \varepsilon_{\mathbf{G}_{mn}} &= \frac{2\pi(\varepsilon_r - 1)}{\sqrt{3}a^2} \frac{D}{|\mathbf{G}_{mn}|} J_1\left(|\mathbf{G}_{mn}|\frac{D}{2}\right) \quad \text{per } \mathbf{G}_{mn} \neq \mathbf{G}_{00} \end{aligned} \quad (2.12)$$

on ε_r és la constant dielèctrica relativa, o quocient entre les permitivitats dels dos medis.

Donada la periodicitat en el pla xy , podem expressar també qualsevol vector d'ona de la forma:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_\rho + k_z\mathbf{z} \quad (2.13)$$

On, prenent la direcció z perpendicular al conjunt de plans considerat, \mathbf{k}_ρ és la projecció del vector en el pla xy . Expandim doncs en aquests termes, tant el potencial vector com el camp elèctric com a una superposició d'ones planes del pla:

$$\mathbf{E} = \int d^3\mathbf{k} \mathbf{E}_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \int dk_z d\mathbf{k}_\rho \mathbf{E}_{k_z, \mathbf{k}_\rho} e^{i\mathbf{k}_\rho \cdot \boldsymbol{\rho}} e^{ik_z \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{z}} = \int d\mathbf{k}_\rho \mathbf{E}_{\mathbf{k}_\rho}(z) e^{i\mathbf{k}_\rho \cdot \boldsymbol{\rho}} \quad (2.14)$$

$$\mathbf{A} = \int d^3\mathbf{k} \mathbf{A}_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \int dk_z d\mathbf{k}_\rho \mathbf{A}_{k_z, \mathbf{k}_\rho} e^{i\mathbf{k}_\rho \cdot \boldsymbol{\rho}} e^{ik_z \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{z}} = \int d\mathbf{k}_\rho \mathbf{A}_{\mathbf{k}_\rho}(z) e^{i\mathbf{k}_\rho \cdot \boldsymbol{\rho}} \quad (2.15)$$

Si substituïm les expansions de la permitivitat (2.9), que la suposem uniaxial i homogènia, del camp elèctric, (2.9), i el potencial vector, (2.15) en l'equació (2.3) obtenim:

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + k_z^2\right)\mathbf{A}_{\mathbf{k}_\rho}(z) = \frac{i\omega n^2}{c^2} \sum_{\mathbf{G}_{mn}} \varepsilon_{\mathbf{G}_{mn}}(z) \mathbf{E}_{\mathbf{k}_\rho - \mathbf{G}_{mn}}(z) \quad (2.16)$$

on $k_z^2 = \omega^2 \varepsilon \mu_0 - k_\rho^2$ i n és l'índex de refracció del medi. Com que tots els plans del conjunt finit, des del primer fins al darrer, estan envoltats pel mateix medi podem resoldre l'equació (2.16) per a un únic pla, determinar les amplituds dels camps elèctric i magnètic difosos a partir del potencial vector $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Després, aplicant el mètode de la matriu de transferència es resol la propagació de l'ona a través de tot el conjunt. Aquest tipus de solució manté les característiques principals de la xarxa tridimensional sense la necessitat d'imposar condicions de contorn periòdiques en la direcció perpendicular a la del conjunt de plans als quals referim la propagació. Un cop s'ha arribats a aquest punt, procedim a resoldre l'equació diferencial unidimensional (2.16). Utilitzem la funció de Green, $G(z, z')$ que és solució de l'equació homogènia, per a $z < z'$, és a dir, per al camp reflectit, per integrar l'equació (2.16) [Eco83]. Així, podem expressar-ne la solució com:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k}_\rho}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\mathbf{G}_{mn}} G(z, z') R(z') dz' \quad (2.17)$$

$$\text{amb } G(z, z') = -\frac{1}{2k_z} e^{-ik_z(z-z')} \quad z < z' \quad (2.18)$$

on $R(z')$ és el terme inhomogeni de l'equació (2.16). Obtenim així una expressió analítica del potencial vector reflectit:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k}_\rho}(z) = \frac{\omega}{2k_z} e^{-ik_z z} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\mathbf{G}_{mn}} \varepsilon_{\mathbf{G}_{mn}}(z') \mathbf{E}_{\mathbf{k}_\rho - \mathbf{G}_{mn}}(z') e^{ik_z z'} dz' \quad (2.19)$$

Aquesta solució, requereix conèixer prèviament el camp elèctric en les esferes així com l'amplitud relativa entre cadascun dels modes $\mathbf{E}_{\mathbf{k}_\rho}$ de l'expansió. Aquesta amplitud relativa del camp es pot obtenir després de resoldre la solució no trivial del determinant d'ordre $3N \times 3N$ (on N és el nombre de vectors de la xarxa recíproca del pla xy considerat el sumatori) del sistema d'equacions lineals per al camp elèctric d'amplituds $\mathbf{E}_{k_z, \mathbf{k}_\rho}$,

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_{k_z, \mathbf{k}_\rho}) + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_{k_z, \mathbf{k}_\rho} + \frac{\omega^2 n^2}{c^2} \sum_{\mathbf{G}_{mn}} \varepsilon_{\mathbf{G}_{mn}} \mathbf{E}_{k_z, \mathbf{k}_\rho - \mathbf{G}_{mn}} = 0 \quad (2.20)$$

que s'obté després de convertir les equacions de Maxwell en un sistema algebraic i després d'utilitzar les expansions del camp elèctric,(2.9), i la permitivitat, (2.9). Aquest procediment és, de fet, anàleg al procediment habitual en el model d'expansió en ones planes (PWEM) en el cas de determinar l'estructura de bandes, però aplicat, en aquest cas, només per als vectors continguts en el conjunt de plans considerats.

Tal i com ja ha estat esmentat, el darrer pas previ a l'equació (2.19), consisteix a determinar l'amplitud del camp elèctric dins les esferes o, el que és equivalent, el mode d'ordre zero de l'expansió que apareix en els sistema d'equacions (2.20). No és possible, calcular-lo de forma exacta i s'aplica l'aproximació de Rayleigh-Gans amb dues correccions addicionals: la correcció de camp local, i la introducció dels coeficients de Fresnel, vegeu per exemple la Ref. [Boh83].

Finalment, s'obté una expressió analítica de les reflectivitats per a les polaritzacions s i p d'un pla del conjunt. La reflectivitat d'un pla [111] d'una estructura fcc pren la forma:

$$\begin{aligned}
 r_s(\mathbf{k}) &= i \frac{\pi k^2 D^3}{3\sqrt{3} k_z a^2} (\varepsilon_r - 1) \sum_{\mathbf{G}_{mn}} F_{mn} \left(\frac{3}{\varepsilon_r + 2} \right) t_s \left| \mathbf{E}_{\mathbf{k}_\rho - \mathbf{G}_{mn}}^s \right| \\
 r_p(\mathbf{k}) &= i \frac{\pi k^2 D^3}{3\sqrt{3} k_z a^2} (\varepsilon_r - 1) \sum_{\mathbf{G}_{mn}} F_{mn} \left(\frac{3}{\varepsilon_r + 2} \right) t_p \left| \mathbf{E}_{\mathbf{k}_\rho - \mathbf{G}_{mn}}^p \right| - i \chi_{surf}^{(1)} \frac{|\mathbf{k}_\rho|}{k}
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

on D és el diàmetre de les esferes, a és la separació entre esferes en la xarxa triangular dels plans [111], t_s i t_p són els corresponents coeficients de Fresnel i $\chi_{surf}^{(1)}$ és un coeficient lineal de susceptibilitat superficial lligat al pla de difusió seguint la notació de la Ref. [Sip87]. Quan el camp extern actua damunt les esferes dielèctriques la discontinuïtat del camp de polarització actua com una distribució superficial de càrrega que, en considerar un pla d'esferes, té una contribució addicional al camp macroscòpic a l'interior de les esferes per a la polarització p . Aquest terme addicional es coneix també amb el nom de camp de despolarització i , per a geometries com l'esfera, es pot determinar analíticament. L'expressió analítica final d'aquest factor és $\chi_{surf}^{(1)} = \frac{(\varepsilon_r - 1)}{(\varepsilon_r + 2)}$ [Ars87, Kit86].

Els factors F_{mn} resulten de la integració sobre z' en l'equació (2.19) i la seva expressió és:

$$F_{mn} = \frac{3}{\left(\mathbf{G}_{mn} + 2k_z \mathbf{z} \mid D/2\right)^3} \left(\sin\left(\mathbf{G}_{mn} + 2k_z \mathbf{z} \mid D/2\right) - \left(\mathbf{G}_{mn} + 2k_z \mathbf{z} \mid D/2\right) \cos\left(\mathbf{G}_{mn} + 2k_z \mathbf{z} \mid D/2\right) \right) \quad (2.22)$$

En el cas de considerar un altre conjunt de plans, per exemple el [200], l'expressió que s'obté és similar. Finalment, cal aplicar el mètode de la matriu de transferència a les reflectivitats obtingudes i calcular els camps total reflectit i transmès per l'estructura. Per calcular la transmissió de tota l'estructura, formada per N plans, cal avaluar el cap propagant al final del sistema, $E_{N+1}^+(\omega)$, imposant com a condicions de contorn el camp incident per l'esquerra, $E_1^+(\omega)$, i que no hi hagi camps incidents per la dreta (i.e. $E_{N+1}^-(\omega) = 0$). Aleshores podem obtenir tant el coeficient de transmissió i reflexió complexes, i les corresponents transmissivitat i reflexivitat, del cristall:

$$t(\omega) = \frac{E_{N+1}^+(\omega)}{E_1^+(\omega)} \quad T(\omega) = |t(\omega)|^2 \quad (2.23)$$

$$r(\omega) = \frac{E_0^-(\omega)}{E_1^+(\omega)} \quad R(\omega) = |r(\omega)|^2 \quad (2.24)$$

Es pot determinar la banda de freqüències prohibides per a una determinada direcció de propagació, com és ara la direcció LU, a partir del càlcul numèric de la transmissió que, en aquest cas, queda fonamentalment afectada per les reflectivitats dels conjunts de plans [111] i [200].

En el càlcul numèric efectuat, trunquem el sumatori sobre els vectors \mathbf{G}_{mn} , quan es garanteix que l'error en la convergència és per sota de l'1 %, vegeu la Figura 2.2. Per garantir una convergència ràpida considerem, en el sumatori, tots els vectors \mathbf{G}_{mn} damunt el pla que tenen el mateix mòdul. En la Figura 2.2.b es mostra l'evolució de la reflectivitat en polarització s d'un conjunt de plans, r_s calculada segons l'expressió (2.21) utilitzant aquest procediment.

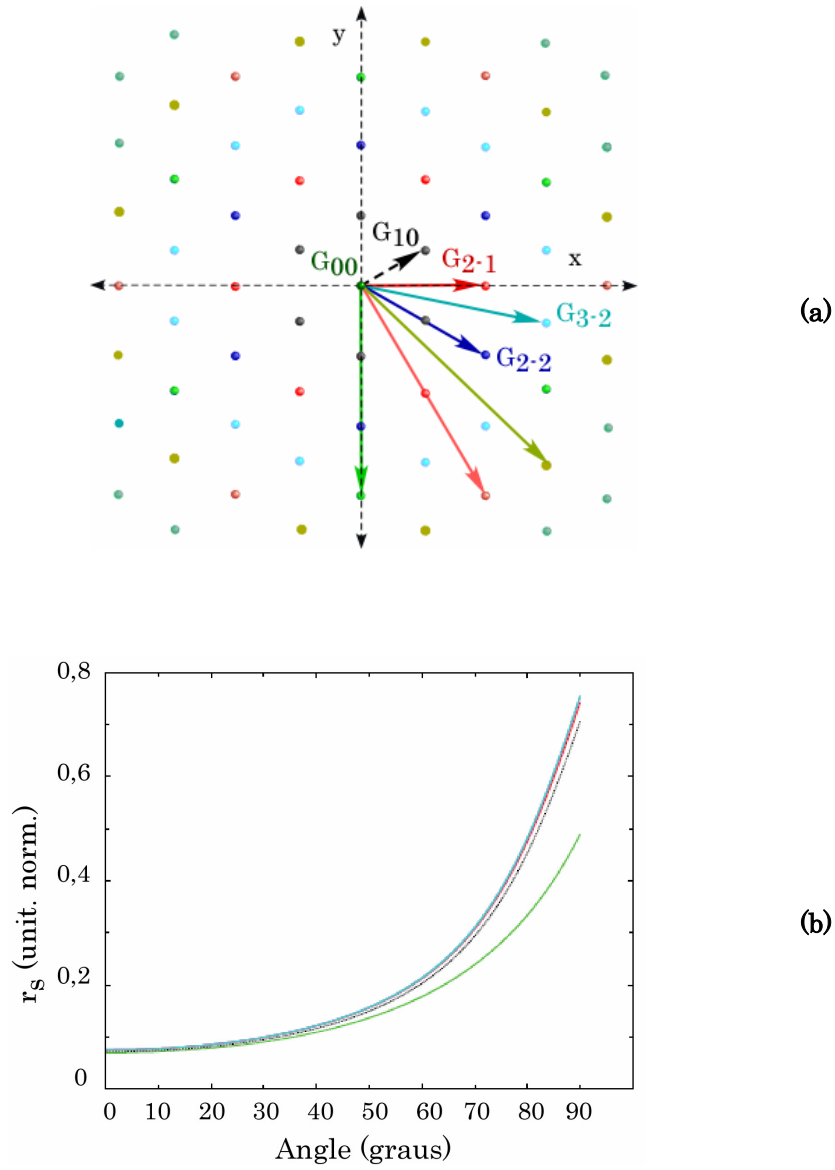


Figura 2.2 (a) Vectors \mathbf{G}_{mn} de la xarxa recíproca sobre el pla [111]. Els punts del mateix color tenen assignats vectors de la xarxa recíproca d'igual mòdul **(b)** Reflectivitat d'un pla d'esferes en polarització s , r_s , expressada en funció de l'angle de propagació intern, en funció del nombre de vectors \mathbf{G}_{mn} considerats en els sumatoris de les equacions (2.20) i (2.21). El color de cada corba correspon a truncar el sumatori per un valor màxim de $|\mathbf{G}_{mn}|$ tal i com s'indica en la Figura 2.2.a; verda: ($|\mathbf{G}_{mn}|=0$, terme d'ordre 0); negre: ($|\mathbf{G}_{mn}| \leq 4\pi/\sqrt{3}a$); vermell: ($|\mathbf{G}_{mn}| \leq 4\pi/a$); turquesa: ($|\mathbf{G}_{mn}| \leq 8\pi/\sqrt{3}a$); blau: ($|\mathbf{G}_{mn}| \leq 4\pi\sqrt{7}/\sqrt{3}a$);...

Cal destacar que aquest model, d'altra banda senzill, permet introduir alguns dels aspectes més rellevants dels cristalls reals, a part del seu aspecte finit. D'una banda, el càlcul permet assignar una component imaginària a la constant dielèctrica relativa, que ens permet caracteritzar l'absorció deguda a les imperfeccions del cristall així com la difusió de Rayleigh. Permet també incloure directament la dispersió de les constants dielèctriques; en els càlculs introduïm la dependència de l'índex de refracció de l'aigua i el poliestirè en funció de la longitud d'ona [Iaw97, Ma03]. També permet contemplar, de forma senzilla, la dispersió en el diàmetre de les esferes tot realitzant una distribució gaussiana de diàmetres centrada en el valor nominal. Pensem que, per a energies baixes, el model permet el càlcul d'una estructura fotònica, incorporant-hi de forma natural aspectes experimentals, que sovint representen la principal feblesa d'altres models.

2.3. CARACTERITZACIÓ DE CRISTALLS COL•LOÏDALS A ENERGIES BAIXES I DETERMINACIÓ DE LA BANDA LU

2.3.1 Construcció i caracterització del cristall col•loïdal

Tal com ja s'ha comentat en el Capítol 1, en les condicions adequades, les partícules col•loïdals carregades tendeixen a autoorganitzar-se en una xarxa fcc amb els plans $[111]$ paral•lels a les cares de contenidor, que acostuma a ser una cubeta de vidre o bé quars per permetre'n l'estudi òptic, vegeu la Figura 2.3 .

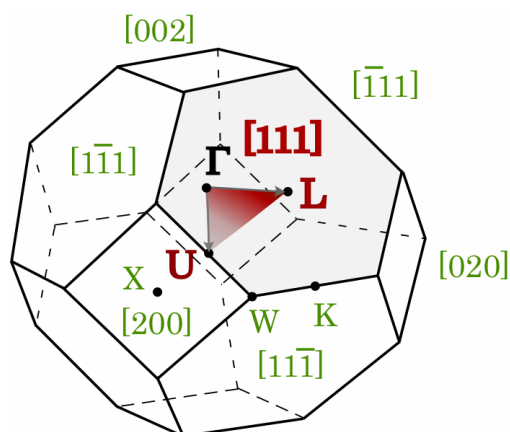
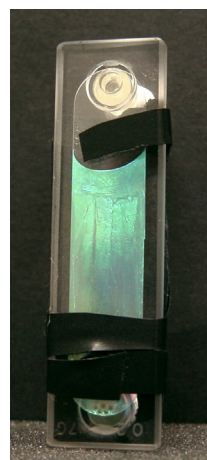


Figura 2.3 Primera zona de Brillouin d'una estructura fcc on es mostren els principals punts de simetria així com la direcció LU i els conjunts de plans adjacents al pla $[111]$.

En aquest cas, la càrrega superficial de les nanoesferes és deguda a la presència de grups sulfats i carboxilats que provenen de la polimerització en emulsió del procés de fabricació. Inicialment, es parteix d'un col·loide format per esferes en suspensió en un medi aquós, $n = 1,33$, que presenta un aspecte opac i lletós. Per ajustar la posició de la PBG dels plans [111] cal controlar cuidadosament la concentració de la solució col·loidal abans de la seva cristallització. Un cop fixada la concentració, s'introdueix en la cubeta perquè cristal·litzi. Les cubetes utilitzades són cubetes de precisió d'espectroscòpia de precisió, d'entre $100 \mu\text{m}$ i $500 \mu\text{m}$ de gruix, com les de la Figura 2.4. En aquest cas, la cubeta és de $200 \mu\text{m}$ de gruix i s'hi ha introduït prèviament una resina d'intercanvi iònic, a l'entrada inferior de la Figura 2.4.b. El contacte de la resina amb la solució col·loidal inicia la formació del cristall. Finalment se segellen cuidadosament tant l'entrada com la sortida de la cubeta per tal de garantir l'estabilitat del cristall i evitar l'evaporació de l'aigua que en canviaria la concentració. A altes concentracions d'esferes, en aquest cas $8,16 \cdot 10^{13}$ esferes/ cm^3 , que correspon a una fracció en volum d'esferes en el cristall de 13,6 %, els electrolits de la solució aquosa, que inicialment apantallen la interacció electrostàtica, difonen cap a la resina, la qual cosa permet l'autoorganització de les esferes en una xarxa fcc per repulsió coulombiana. El creixement del cristall dura un temps de dues setmanes.



(a)



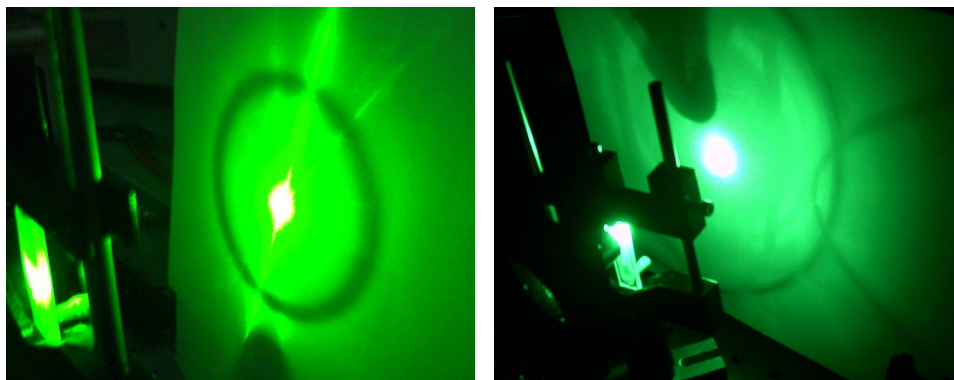
(b)

Figura 2.4 (a) Cubeta buida de $200 \mu\text{m}$ de gruix de quars. Imatge extreta del catàleg de l'empresa Hellma. (b) Cristall format en una cubeta de vidre de $200 \mu\text{m}$ de gruix. Es pot observar la resina d'intercanvi iònic a l'entrada i sortida de la cubeta, segellades per evitar l'evaporació de l'aigua de la suspensió. La iridiscència verdosa que presenta la suspensió ordenada sota llum blanca contrasta amb l'aspecte lletós de la mateixa suspensió abans de cristal·litzar. Imatge cedida per M. Maymó.

Un cop cristal·litzades comprovem que la condició de reflexió de Bragg per als plans [111] en incidència normal es verifica per a una longitud d'ona de 576,5 nm en el buit, que correspon a un paràmetre de xarxa de 366 nm. L'estabilitat d'aquest tipus de cristalls, en bones condicions de conservació, tant mecàniques com tèrmiques, permet reproduir-ne les mesures durant setmanes.

2.3.2 Línies de Kossel i orientació del cristall

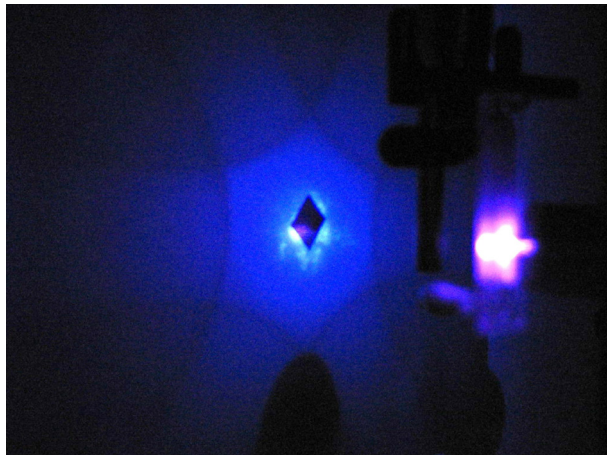
Realitzem un estudi preliminar del cristall per orientar la mostra, així com per garantir que el domini estudiat és un cristall simple i té una àrea més gran que la secció transversal del feix de làser. Podem garantir que es tracta efectivament d'una estructura fcc tot estudiant els patrons de les línies de Kossel [Pie81, Car84, Yos84]. Com que el cristall que volem estudiar té un paràmetre de xarxa gran podem realitzar els estudis de difracció dels plans amb menor índex de Miller amb longituds d'ona dins l'espectre visible. Els patrons de Kossel es produeixen per l'atenuació de la llum difosa per la xarxa. Per a una determinada longitud d'ona, cada conjunt de plans genera un con d'atenuació amb l'eix de simetria perpendicular al pla. Aquest con d'atenuació pot ser observat si s'il·lumina el cristall, tant en reflexió com en transmissió, i ja que, en projectar-se damunt una superfície plana, dóna lloc a una franja fosca.



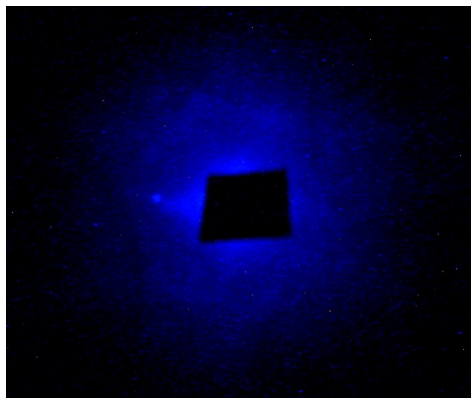
(a)

(b)

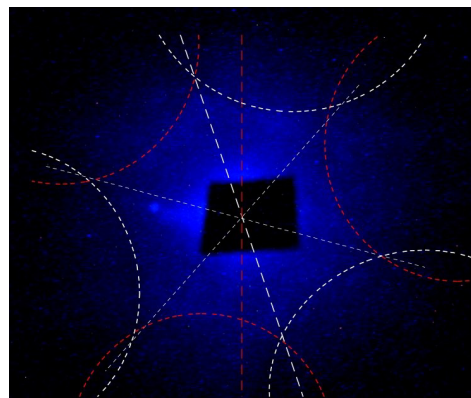
Figura 2.5 (a) La línia de Kossel generada pels plans amb índex de Miller [111]. Per a una estructura fcc amb paràmetre de xarxa de 366 nm és visible quan il·luminem normalment la cubeta a 532 nm. **(b)** A aquesta longitud d'ona i per aquest mateix cristall, podem observar l'anell generat per alguns dels plans adjacents tot rotant el cristall.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.6 (a) Vista lateral de les línies de Kossel de transmissió projectades damunt una pantalla, observades en il·luminar el cristall en la direcció [111] amb una longitud d'ona de 380 nm. (b) Vista frontal de les mateixes línies de Kossel. (c) La mateixa imatge on hem remarcat mitjançant corbes discontinües les paràboles generades per les altres famílies de plans. Es pot apreciar una rotació de 19° , angle format per la línia vermella discontinüa i la blanca contínua.

En principi, l'única direcció coneguda és la ΓL , perpendicular a les cares de la cubeta i als plans [111]. Per a un cristall de $200 \mu\text{m}$, fet amb nanoesferes de poliestirè de 147 nm de diàmetre i constant de xarxa $a = 366$ nm, la condició de difracció per al punt de simetria L de la FBZ, té lloc a la longitud d'ona de 576 nm, i per al punt X, a 500 nm. Il·luminem la mostra normalment, amb una longitud d'ona de 532 nm, tot focalitzant el feix damunt la mostra amb un objectiu de microscopi. La Figura 2.5.a mostra la projecció del primer anell de Kossel en transmissió corresponent al conjunt

de plans [111], recollit damunt una pantalla blanca. En la Figura 2.5.b. s'aprecia que tot variant l'angle d'incidència, amb la mateixa longitud d'ona, es pot intuir l'aparició de noves línies, corresponents a altres conjunts de plans.

La longitud d'ona que permet la difracció simultània de dos dels conjunts de plans [111] i [200], de manera que les línies de Kossel no interaccionin correspon, en aquest cas, a 470 nm. Si s'il·lumina la mateixa mostra amb una longitud d'ona menor apareix la intersecció de sis anells més que permet confirmar de clarament l'estructura, vegeu la Figura 2.6.a. La presència d'aquests sis anells que esdevenen paraboloides en ésser projectats damunt la pantalla, és característica d'una xarxa fcc, ja que són generats per les altres famílies de plans adjacents al pla [111], que són els conjunts de plans: $[11\bar{1}]$, [200], $[1\bar{1}1]$, [002], $[\bar{1}11]$ i [020], vegeu la Figura 2.3. El cercle central, generat pel conjunt de plans [111], no s'aprecia en aquest cas ja que cau fora de l'àrea il·luminada. Finalment, la visualització de les línies ens permet orientar el cristall per a la determinació experimental de la banda. Podem observar, com en la Figura 2.6.c, en aquest cas, que el creixement del cristall presenta un angle azimutal de 19° .

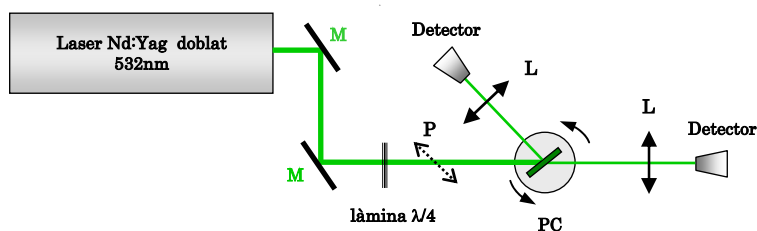


Figura 2.7 Esquema del muntatge experimental per a la determinació de la transmissió i reflexió d'un cristall fotònic col·loidal en funció de l'angle d'incidència a 532 nm. P: polaritzador, PC: cristall fotònic col·loidal, L: lent, M: mirall.

Un cop coneguda l'orientació del cristall respecte a les cares de la cubeta, realitzem una mesura experimental de la transmissió del cristall de la Figura 2.6.b, sense variar-ne l'orientació azimutal i per a totes dues polaritzacions s i p en funció de l'angle d'incidència. Tal com mostra la Figura 2.7, utilitzem un làser continu de Nd:Yag doblat. El làser proporciona un feix estable a 532 nm en polarització TM. Per canviar la polarització, passem la polarització del làser a circular amb làmina $\lambda/4$ i utilitzem després un polaritzador lineal dicroic que ens permet escollir la polarització desitjada. Situem el cristall col·loidal damunt una base giratòria i repetim la mesura per a diferents angles d'incidència respecte a la normal als plans [111].

La mesura de la transmissió, representada en la Figura 2.8, mostra un PBG degut a la difracció dels plans cristal·logràfics [111] que, com hem

comentat, s'orienten paral·lels a les cares de la cubeta, de manera espontània. S'observa una forta anisotropia en la propagació de la llum per a les dues polaritzacions, observada també en altres ocasions [Wat96, Gal03, Bar07].

La posició d'aquesta banda prohibida ens permet determinar amb precisió la distància entre els plans [111], d_{111} , i la constant de xarxa a . Desenvolupem un codi numèric a partir del model descrit en la secció anterior d'aquest mateix capítol. Realitzem el càlcul de la transmissió, prenent 147 nm com a diàmetre de les esferes, que és la dada proporcionada pel l'empresa proveïdora de nanoesferes, i índexs de refracció de $n_{\text{pol}} = 1,59$ per a les esferes i $n = 1,33$ per a l'aigua i $d_{111} = 211$ nm com a distància entre plans [111]. El bon ajust obtingut, que es mostra en la Figura 2.9 ens permet confirmar que el paràmetre de xarxa per a aquest cristall és de 366 nm.

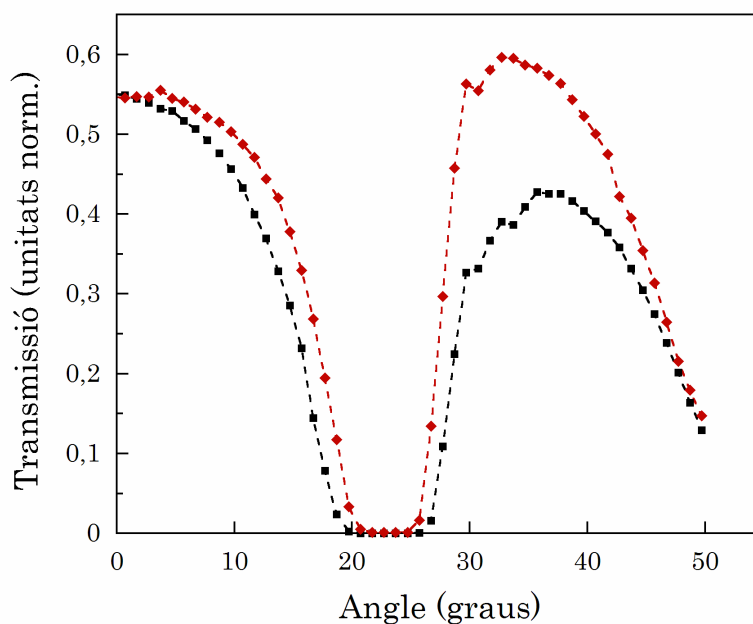


Figura 2.8 Mesura experimental de la transmissió a 532 nm del cristall de la Figura 2.6, per totes dues polaritzacions s (quadrats negres) i p (rombes vermells). Totes les mesures estan expressades en funció de l'angle d'incidència respecte a la normal als plans [111]. Les línies discontinües són només una guia per a l'ull.

D'altra banda, podem contrastar el model abans descrit veient que el millor ajust a aquestes dades experimentals correspon a un angle respecte a la direcció LU de 20° . Aquesta orientació està d'acord amb la desviació mesurada de 19° mitjançant les línies de Kossel, i que es mostra en la Figura 2.6. En la Figura 2.9.a es pot apreciar que els ajustos proporcionats

pel model, per a angles azimutals de 17° i 23° , s'allunyen de les dades experimentals; contràriament en la Figura 2.9.b l'ajust efectuat reproduceix de manera acurada les observacions. Hem inclòs en l'ajust un 2,5 % de dispersió en el diàmetre de les esferes, que és la dispersió donada pel fabricant. D'altra banda, incloem una component imaginària de l'índex de refracció del cristall de l'ordre de 10^{-4} . Observem així que el model ens proporciona una manera, per determinar l'orientació azimutal del cristall complementària a l'estudi de les línies de Kossel.

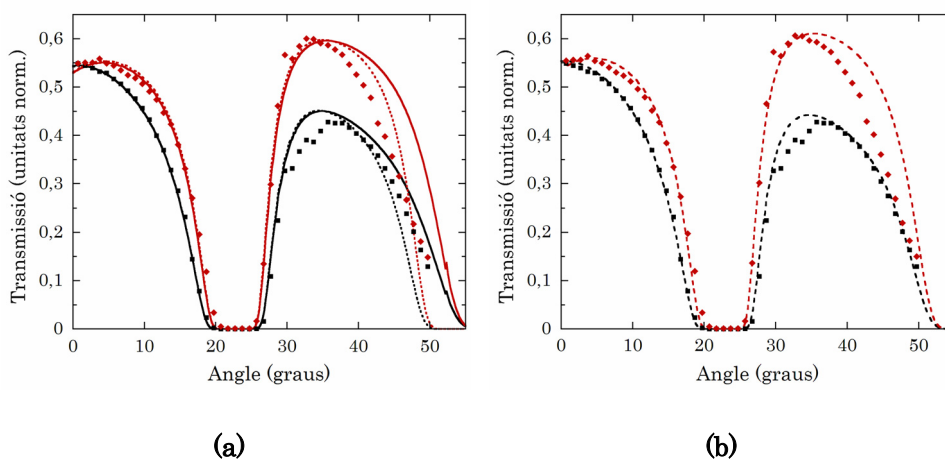


Figura 2.9 Mesura experimental i els ajustos corresponents en les dues polaritzacions s (corbes negres) i p (corbes vermelles) per a incidència normal als Plans [111] amb un angle respecte a la direcció LU de **(a)** de 17° (corbes de punts) i 23° (corbes contínues) i **(b)** 20° , que correspon al millor ajust per a un col·loidal de $200\ \mu\text{m}$, fet d'esferes de poliestirè de 147nm de diàmetre amb una dispersió del 2,5% i $d_{111} = 211\ \text{nm}$. Totes les corbes de transmissió estan expressades en funció de l'angle d'incidència exterior respecte a la normal als plans [111].

2.3.3 Mesura de la banda LU en polarització s i p

Com que el col·loide cristal·litza amb els plans [111] paral·lels a les cares de la cubeta, és possible estudiar experimentalment la propagació de la llum per a direccions que formin angles petits respecte a la normal als plans [111], és a dir, obtenir dades que ens permetin determinar les bandes LU, LK o LW i així establir una comparació amb la determinació numèrica que proporciona el model de la mateixa banda. Hem realitzat una mesura experimental per a direccions de propagació compreses entre ΓL i ΓU , és a dir, de la banda LU d'una suspensió ordenada d'esferes monodisperses de poliestirè de $147\ \text{nm}$ de diàmetre i índex de refracció $n_{\text{pol}} = 1,59$. Per orientar el cristall es procedeix com en la referència [Tar95]: primer s'il·lumina la

mostra perpendicularment a la cara de la cel·la per tal de visualitzar les línies de Kossel i es rota cap a l'encreuament de les línies generades pels plans cristal·logràfics [111] i [200] de l'estructura fcc. Aquesta intersecció correspon al punt de simetria W de la FBZ, a partir del qual s'identifiquen, amb una rotació de 30° , els punts K i U, vegeu la Figura 2.3. Un cop identificades, doncs, totes les direccions de simetria, es realitzen mesures de l'espectre de transmissió utilitzant un espectrofotòmetre de doble feix UV/VIS. La Figura 2.10.a mostra aquests espectres per a diferents orientacions del cristall seguint la direcció LU, en polarització *s*. Per tal de minimitzar les reflexions i evitar corregir els angles de l'espectre per refracció, es realitzen les mesures tot introduint la mostra dins una cubeta d'aigua.

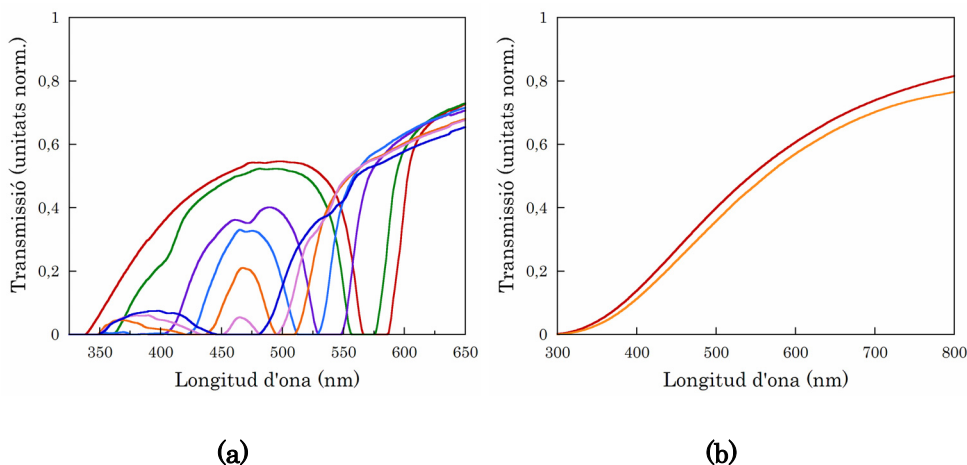


Figura 2.10 (a) Mesura espectral de la transmissió del cristall de la Figura 2.8 en direcció LU i en polarització *s*, per a diferents orientacions: 0° (vermell), 10° (verd), 20° (morat), 25° (turquesa), 30° (taronja), 32° (lila), 35° (blau). (b) Mesura de la mateixa transmissió per a una suspensió aquosa, sense cristal·litzar, d'esferes de poliestirè de 147 nm de diàmetre, densitat de $8,16 \cdot 10^{13}$ esferes/cm³, en polarització *s* i per a dues orientacions en direcció LU: 0° (vermell) i 30° (taronja). Totes les corbes estan expressades en funció de la longitud d'ona en el buit.

Les mesures de transmissió estan afectades per una absorció efectiva, resultat de la difusió de Rayleigh que atenua la transmissió a longituds d'ona curtes, així com per la presència de petits defectes, dislocacions o altres imperfeccions de la xarxa. Malgrat tot, l'efecte dominant és la difusió de Rayleigh com es pot comprovar observant en la Figura 2.10.b que mostra la transmissió de la suspensió d'esferes de poliestirè, a la mateixa concentració, però sense cristal·litzar. Aquest efecte, després de ser mesurat, pot ser sostret de les mesures experimentals, com es mostra en la Figura 2.11.

Hi ha encara un altre aspecte dels resultats experimentals que no es pot deixar de banda; una petita dispersió en el diàmetre de les esferes. Aquesta dispersió fa que la transmissió, enlloc d'anul·lar-se de forma abrupta a l'extrem de les PBG, decaigui de més suaument del que correspondria a un sistema amb un nombre tant grans de plans. A partir del gruix i la constant de xarxa es pot determinar trivialment que, en incidència normal, el feix travessa 946 plans [111]. Per poder extreure la PBG de l'espectre de transmissió, cal contemplar correctament tots aquests aspectes experimentals. En el cas d'extreure la PBG de mesures de l'espectre de reflexió, s'ha generalitzat la consideració heurística que, per a cristalls suficientment llargs, l'amplada a mitja altura, FWHM, del pic de reflexió correspon a l'amplada de la banda fotònica prohibida. Malgrat tot, no existeix un criteri obvi ni equivalent en el cas d'extreure la PBG de les mesures espectrals de la transmissió.

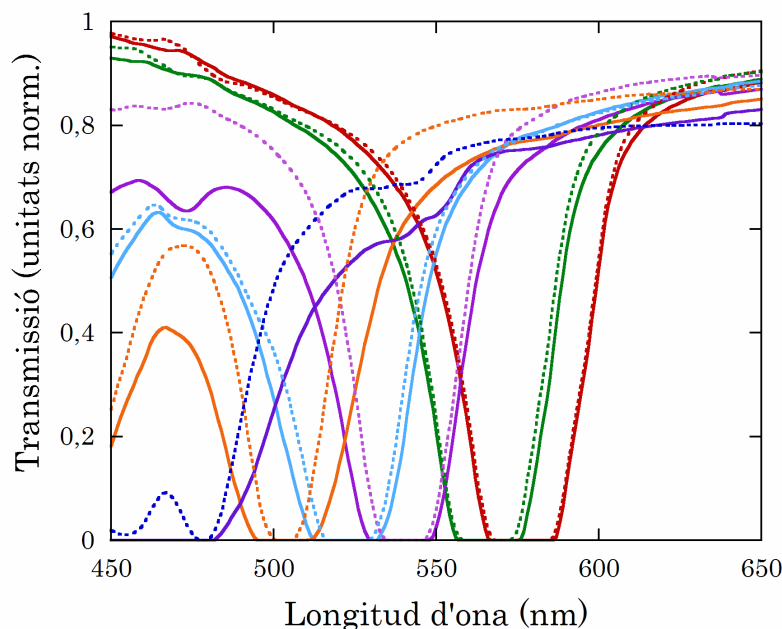


Figura 2.11 Espectre de transmissió del cristall col·loïdal de la Figura 2.9 en la direcció LU, per a diferents orientacions del cristall expressat en funció de la longitud d'ona en el buit, c . Tos els espectres han estat corregits per eliminar la difusió de Rayleigh. La corba contínua representa la polarització *s* i la discontinua, la polarització *p*, i cada color correspon a una orientació diferent: vermell (0°), verd (10°), morat (20°), turquesa (25°), taronja (30°) i blau (35°).

El procediment que s'ha adoptat aquí consisteix, en primer lloc, a calcular numèricament la transmissió a incidència normal en funció de la longitud d'ona en el buit amb els paràmetres ja coneguts del cristall. Aquests paràmetres són 200 μm de gruix del cristall, 147 nm de diàmetre de les esferes, 366 nm de la constant de xarxa i els índexs de refracció de

l'aigua i el poliestirè, i un 2,5 % de dispersió en el diàmetre de les esferes. No cal incloure cap altre paràmetre d'ajust, només una petita absorció efectiva com a part que, d'altra banda és determinada experimentalment. Les corbes Figura 2.10.b de la transmissió de la suspensió d'esferes, donen una absorció de l'ordre de 15 cm^{-1} a 500 nm. La Figura 2.12 mostra la corba experimental de transmissió, sense difusió de Rayleigh, i el corresponent ajust numèric teòric obtingut amb el model desenvolupat, descrit en la secció anterior. Es pot comprovar que existeix un bon ajust entre la transmissions experimental i la calculada. Aleshores, es determina la transmissió numèrica per al mateix cristall, però sense considerar ni dispersió en el diàmetre de les esferes i anul·lant també el coeficient d'absorció. Aquesta transmissió, que correspondria a una estructura cristal·lina perfecta i que es mostra també en la mateixa Figura 2.12, és la que ens permet determinar la PBG. Als extrems de la PBG, existeixen dos punts d'intersecció entre la corba de transmissió de l'estructura sense defectes i l'experimental les longituds d'ona de les quals corresponen precisament a les freqüències extremes de la banda de propagació prohibida.

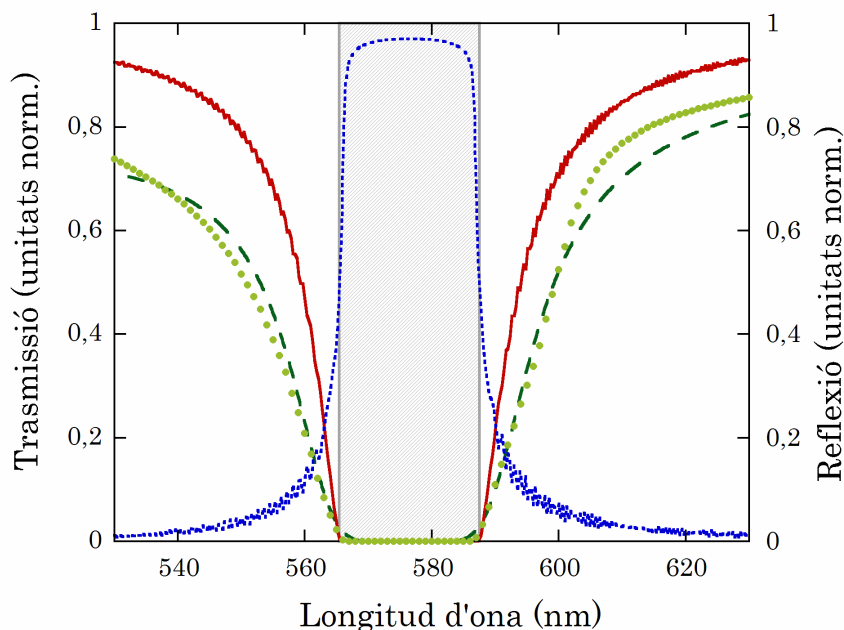


Figura 2.12 Transmissió espectral del cristall en direcció normal als plans [111]: mesura experimental en polarització s de la Figura 2.10 (corba de punts verd clar), transmissió numèrica incloent-hi els aspectes experimentals del cristall (corba verda amb línia discontinua) i càlcul de la transmissió per a una estructura perfecta sense considerar ni dispersió en el diàmetre de les esferes ni presència de cap tipus de defecte (corba vermella contínua). La zona grisa és la PBG determinada a partir de la intersecció de les corbes de transmissió, que coincideix amb la FWHM de la reflexió calculada numèricament per al mateix cristall, incloent-hi els aspectes experimentals (corba de punts blava).

De fet, la PBG determinada utilitzant aquest procediment coincideix amb la FWHM de l'espectre de transmissió, com demostra la Figura 2.12. Trobem que l'error associat a aquesta coincidència és inferior al 3 %. Així, concloem que l'amplada de la banda pot ser determinada amb la coincidència de les transmissions teòrica i experimental. En aquest cas, determinem la PBG a un nivell de transmissió del 0,005. Adoptem aquest mateix criteri per a totes les orientacions i per a totes dues polaritzacions.

2.3.4 Prediccions teòriques de la banda LU

Apliquem el model teòric desenvolupat en la Secció 2.3.3 per a la determinació de PBG d'un cristall col·loïdal en estructura fcc, en la direcció LU. La banda LU comprèn les direccions de propagació que formen des de 0° fins a $35,26^\circ$ amb la normal als plans [111]. El resultat d'aquest càlcul numèric es mostra en la Figura 2.13 on els únics paràmetres utilitzats són el gruix del cristall, el diàmetre de les esferes, el paràmetre de xarxa, els índexs de refracció de l'aigua i el poliestirè, sense cap paràmetre d'ajust.

Comparem, també en la Figura 2.14.a, la mesura experimental de la banda LU amb la mateixa banda de l'estructura de bandes d'un cristall ideal. Per a la determinació numèrica d'aquesta banda hem adaptat la implementació del mètode desenvolupat a la Ref. [Guo02] basat en el PWEM, ja que es tracta d'un algoritme acurat i de ràpida convergència. En aquest cas observem que la predicció és acurada pel que fa a la posició de la banda, però no l'amplada no es correspon amb la mesura experimental. Aquests desajust en l'amplada esdevé més evident en allunyar-nos de la direcció de propagació normal als plans [111], i és màxima en el punt U. Per quantificar les comparacions anteriors hem calculat la desviació de l'amplada de la banda LU respecte a les dades experimentals per a tots dos models teòrics, el model que hem desenvolupat per al cristall finit (FCM) i la predicció per a l'ideal del PWEM, per a totes dues polaritzacions, s i p en funció de l'angle de propagació. Atès que l'amplada de la banda experimental pot tenir una dependència en el criteri utilitzat per a la seva determinació a partir de les dades experimentals i que, en el cas del PWEM, existeix ja una petita desviació a incidència normal, calculem, de fet, l'error de l'amplada de la banda relatiu al mateix error en incidència normal. És a dir, s'assumeix que no hi ha error en la determinació de les bandes per a incidència normal, com es pot apreciar en la Figura 2.14.b.

Cal advertir que, en la polarització s l'error relatiu que presenta la predicció del model finit és pràcticament constant i sempre inferior al 3%, mentre que en l'infinit aquest mateix error esdevé més gran quan ens movem cap al punt de simetria U de la FBZ. De fet, per a angles superiors als 30° la desviació relativa entre les dades experimentals i la predicció per

al cristall ideal arriba fins a l'11 %. Pel que fa a la polarització p hi ha més desviació per a tots dos models. Malgrat tot, per al model finit la desviació, per a qualsevol direcció, és per sota del 10 %, mentre que en el cas del PWEM l'error relatiu, malgrat mantenir-se també per sota de l'error del FCM fins als 30° , pot arribar a superar el 50 %, en el punt U.

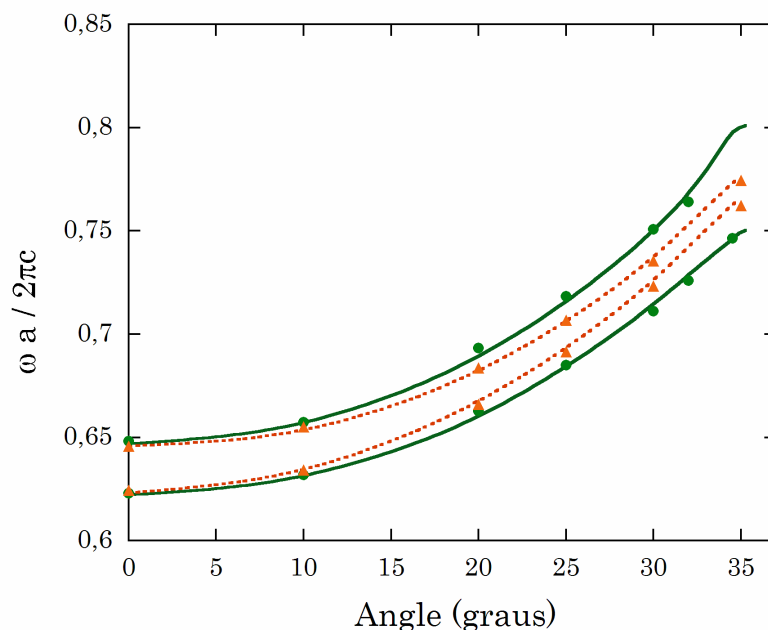


Figura 2.13 Comparació de la PBG experimental i la corresponent predicció teòrica (FCM) en direcció LU del cristall col·loïdal de la Figura 2.8, expressades en funció de l'angle de propagació perpendicular als plans [111], de 0° a $35,26^\circ$. Els punts (triangles) corresponen a la polarització s (p) de la banda experimental, mentre que la corba verda contínua (taronja discontinua) n'és la determinació numèrica també per a les polaritzacions s (p). L'eix vertical representa la freqüència en unitats reduïdes, $\omega a/2\pi c$.

Les diferències entre mesures experimentals de mostres reals i les prediccions fetes per a cristalls perfectes, infinits, no són específiques de cristalls col·loïdals ni tampoc de la determinació de la PBG basada en mesures experimentals d'espectres de transmissió. De fet, la mateixa banda fotònica LU, en aquest cas per a un òpal d'esferes de diòxid de silici, determinada experimentalment a partir de mesures de reflexió, mostra un 36 % d'error respecte a la predicció calculada mitjançant el PWEM en les proximitats del punt U [Gal03]. A més, cal també remarcar que aquestes discrepàncies podrien també ser presents en d'altres direccions, ja que apareixen en angles inferiors a 32° , on les diferències entre les PBG per a les direccions LU, LK i LW d'una estructura fcc són molt petites, la qual cosa ens indica la probable presència d'aquestes discrepàncies per a les altres bandes baixes d'estructures fotòniques amb simetria fcc

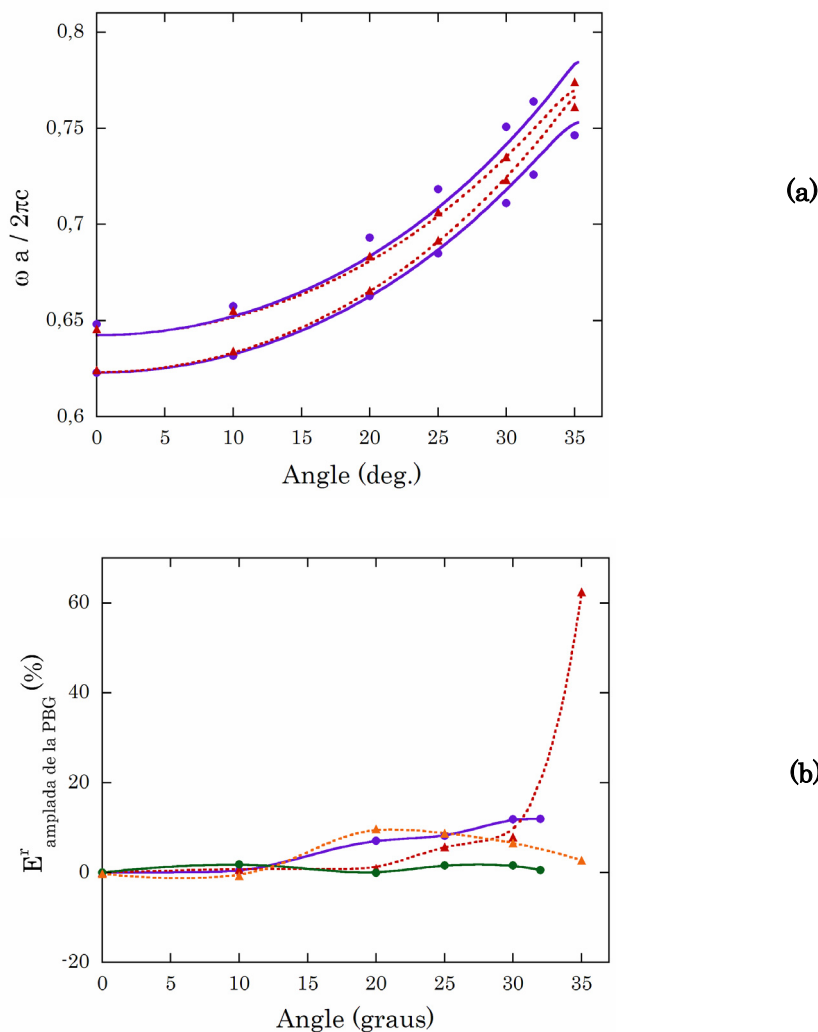


Figura 2.14 (a) Comparació de la PBG experimental de la Figura 2.8, i la corresponent predicció teòrica en direcció LU per a un cristall ideal. Les dades estan expressades en funció de l'angle de propagació perpendicular als plans [111], de 0° a $35,26^\circ$. Els punts (triangles) corresponen a la polarització s (p) de la banda estreta de l'espectre de transmissió, mentre que la corba lila contínua (vermella discontinua) correspon a la determinació numèrica de la mateixa banda també per a les polaritzacions s (p) amb el codi de la Ref [Guo02]. L'eix vertical representa la freqüència en unitats reduïdes, $\omega a / 2\pi c$. **(b)** Error relatiu entre de les prediccions teòriques (FCM i PWEM) i la PBG experimental del cristall col·loïdal de la Figura 2.8, expressades en funció de l'angle de propagació perpendicular als plans [111], de 0° a $35,26^\circ$. Els punts verds (liles) corresponen als errors de les prediccions numèriques dels models finit (infinit) per a la polarització s ; els triangles taronja (vermells) corresponen als errors de les prediccions numèriques del model finit (infinit) per a la polarització p . Les corbes contínues (polarització s) i discontinues (p) són una guia per a l'ull.

2.4. CONCLUSIONS

Hem desenvolupat un model 3D en l'aproximació de Rayleigh-Gans que ens permet calcular la propagació de la llum per a totes dues polaritzacions en una nanoestructura fotònica periòdica, finita i real, amb baix contrast de constants dielèctriques i per a energies baixes. El model permet incloure una part imaginària en les constants dielèctriques que permet simular la dispersió inelàstica a causa de defectes i dislocacions així com la difusió de Rayleigh. També contempla la dispersió en la constant dielèctrica, i inclou dispersió en el diàmetre de les nanoesferes.

Hem contrastat aquest model amb una mesura de la transmissió segons la polarització d'un cristall col·loïdal fet d'una suspensió de nanoesferes de poliestirè en aigua, en estructura fcc. Hem observat un molt bon ajust entre les dades experimentals i la predicció numèrica, per a totes dues polaritzacions. Així mateix, observem que el model és capaç de determinar també l'orientació azimutal del cristall, contrastada a partir de les línies de Kossel.

Hem desenvolupat un estudi òptic experimental complet de la PBG a primer ordre de difracció de Bragg en la direcció LU de la mateixa estructura fotònica a partir de mesures espectrals de la transmissió. Hem constatat que, especialment en els punt de simetria U de la FBZ, el PWEM proporciona una bona predicció de la posició de la banda per a totes dues polaritzacions, tot i que falla en predir-ne l'amplada en el cas d'una estructura real finita. L'amplada de les bandes es pot predir de manera acurada, per a les polaritzacions s i p , mitjançant el model proposat que no imposa condicions de contorn periòdiques en totes les direccions i que permet introduir també els aspectes experimentals clau dels cristalls col·loïdals reals.

Concloem que, en aquells casos en què l'amplada de la banda té una rellevància especial, com seria el càlcul del grau d'inhibició de l'emissió espontània, potser caldria utilitzar models finits enlloc d'infinitos. Les prediccions d'un model que tingui en compte aspectes experimentals del cristall poden resultar més acurades que no les de models que considerin cristalls amb condicions de contorn perfectament periòdiques. D'altra banda, el resultat que ofereix aquest model suggereixen que considerar el caràcter finit del cristall i altres aspectes experimentals podria ajudar a reduir petits desajustos existents entre alguns resultats teòrics i observacions experimentals [Bot05].

2.5. CONCLUSIONS

To conclude, we have developed a 3D model in the Rayleigh-Gans approximation, which enables us to study light propagation in both polarizations in a finite, real, photonic periodic nanostructure with low index contrast and at the low energy range. The model includes an imaginary part of the dielectric constants which accounts for inelastic diffusion due to lattice imperfections and Rayleigh scattering. We can also introduce dispersion in the dielectric constants, and a small dispersion in the diameter of the nanospheres.

We have contrasted this model with a polarization-dependent measurement of the transmission spectrum of a colloidal crystal made of a suspension of polystyrene nanospheres in water, in an fcc lattice. We have observed a very good agreement between the experimental measurements and the numeric prediction, for both polarizations. Likewise, we observe that the model is able to determine the azimuthal orientation of the crystal, contrasted with the Kossel lines.

In addition, we have developed an experimental optical study of the first PBG in the LU direction of the same photonic structure, from spectral transmission measurements. We have shown that, especially in the high symmetry U point of the FBZ, the PWEM provides a good prediction of the position of the band for both polarizations, even though it fails in determining its width in the case of a finite real structure. However, the bandwidth can be accurately predicted, for both polarizations s and p , through the proposed model which does not impose periodic boundary conditions in all directions and which also introduces the main key aspects of actual crystals.

Finally, we believe that in those cases where the bandwidth plays a determining role, such as for instance when calculating the degree of inhibition of the spontaneous emission, finite instead of infinite models should be used. Models that take experimental aspects of the crystal into account should provide a more accurate prediction than those that consider perfectly periodic boundary conditions. On the other hand, the results obtained suggest that taking into consideration the finite character of the crystal and other experimental aspects could help to reduce small existing disarrangements between some theoretical results and experimental observations [Bot05].

Capítol 3

**Propagació de polsos en estructures fotòniques
tridimensionals a energies baixes**

Índex del Capítol 3

3.1. INTRODUCCIÓ	65
3.2. PROPIETATS DISPERSIVES A ENERGIES BAIXES.....	66
3.2.3. Velocitat i índex grup	67
3.3. DETERMINACIÓ DEL TEMPS DE CONFINAMENT DELS FOTONS EN UN CRISTALL COL•LOÏDAL	71
3.3.1. Temps de confinament dels fotons en un cristall fotònic	71
3.3.2. Mesura experimental de la transmissió d'un pols a través d'un cristall col•loïdal	74
3.3.3. Determinació experimental directa del temps de confinament dels fotons	78
3.4. CONCLUSIONS	81
3.5. CONCLUSIONS	82

3.1. INTRODUCCIÓ

La propagació lineal de les ones electromagnètiques en medis periòdics ha estat extensament estudiada en els darrers cinquanta anys [Joa95, Yar03, John02, Sak05]. Una de les seves principals propietats, la presència de bandes de freqüència prohibida en què la llum no es pot propagar en certes direccions de l'espai té ja moltes aplicacions presents en la tecnologia actuals. Malgrat tot, persisteix un constant i fins creixent interès per altres propietats de les estructures periòdiques i pels aspectes més bàsics de la interacció entre la llum i la matèria i també per les seves possibles aplicacions.

Com ja hem comentat en el Capítol 1, la periodicitat inherent de les d'estructures fotòniques modulades té conseqüències importants per a la propagació de la llum per a freqüències que presentin una curvatura en la relació de dispersió. Aquest és el cas de la propagació lineal de la llum als extrems d'una banda de Bragg o banda fotònica prohibida. Quan la relació de dispersió no és lineal es designa amb el nom de dispersió anòmala i pot donar lloc a resultants sorprenents o fins i tot contraintuïtius. La principal conseqüència és una modificació dràstica de la velocitat de grup, que pot donar lloc a reduccions pràcticament fins a zero —fenomen conegut amb el nom de llum lenta, *slow light*— o bé a velocitats superlumíniques —*fast light*— o fins i tot negatives. Altres conseqüències són la modificació del camí òptic efectiu de la llum, així com la densitat d'estats. Tots aquests efectes són utilitzats per guiar en aplicacions tecnològiques, com ara per guiar la llum en circuits optoelectrònics, augmentar l'eficiència de processos no lineals [Tru95], augmentar el rendiment de làsers, com va ser proposat inicialment per Dowling [Dow94] o augmentar el rendiment de l'emissió espontània [Toc96], l'emissió de dos fotons [Mark02].

En aquest capítol estenem el model proposat en el Capítol 2 per estudiar la velocitat de grup en cristalls col·loïdals. En els casos en què la velocitat s'alenteix aquest canvis van acompanyats d'un confinament del fotó. Aquest fet pot comportar simultàniament una forta modificació de la forma i durada del pols que el cas d'una distribució periòdica, que esdevé més aparent als extrems de la PBG. Aquests fotons abandonen el sistema amb un ritme de decaïment exponencial que ens permet avaluar el temps de confinament del fotó en l'estructura.

En la Secció 3.2 i revisem les propietats dispersives d'estructures fotòniques periòdiques amb periodicitat amb més d'una dimensió en la regió d'energies baixes de l'espectre energètic, on trobem la formació ben definida de la banda fotònica prohibida de primer ordre, *photonic bandgap* (PBG). Avaluem numèricament la velocitat i índexs de grup i de fase.

En la Secció 3.3 realitzem un estudi tant experimental com numèric de la propagació de polsos a l'extrem de la PBG d'un cristall fotònic tridimensional, *photonic crystal* (PC). L'atrapament dels fotons esdevé visible experimentalment en avançar dins la banda fotònica prohibida del PC on la reducció de la velocitat de grup acompanya el confinament dels fotons dins l'estructura. A partir de la transmissió d'una pols en una direcció propera a la condició de Bragg, s'extreu una mesura directa del temps de confinament dels fotons o *photonlifetime* (PL). Les prediccions del model descrit anteriorment es contrasten amb la mesures experimentals; el resultat obtingut està d'acord amb les prediccions teòriques.

La Secció 3.4 recull les conclusions d'aquest capítol.

3.2. PROPIETATS DISPERSIVES A ENERGIES BAIXES

En els darrers anys hi ha hagut molt interès per l'estudi dels canvis induïts en la velocitat de grup en estructures amb modulacions periòdiques de la constant dielèctrica, cristalls fotònics, xarxes o fibres de cristall fotònic. Com s'exposa en el Capítol 1, la modulació espacial de l'índex de refracció pot donar lloc a una forta deformació de la corba de dispersió dels fotons. S'ha mostrat, tant teòricament com experimentalment que, als extrems d'una PBG per a una determinada direcció de propagació, el pendent de la corba de dispersió disminueix i s'alenteix també dràsticament la velocitat de grup en el fenomen anomenat "llum lenta" o "fotons pesats", proposat inicialment per Dowling [Dow94]. Aquest mateix efecte d'alentiment de la propagació de la llum té lloc, com veurem en el Capítol 4 i el Capítol 5, en les bandes energètiques altes o bé bandes internes de fibres de cristall fotònic. D'altra banda, a l'interior de banda fotònica prohibida la velocitat de grup augmenta fins a esdevenir superlumínica. De fet, la possibilitat de l'existència de velocitats de grup superiors a la de la llum per la propagació de polsos en medis amb dispersió anòmala fou ja predita per Garret el 1992 [Garr92] i observada per primer cop, poc després, en el cas de propagació de polsos òptics en estructures fotòniques en el centre de la PBG [Ste93, Spi94]. Cal dir que velocitats de grup anòmales han estat predites i observades en dos contextos físics diferents: l'una són els medis atòmics amb absorció o guany [Ste94, Wan00] i l'altre són els paquets d'ones electromagnètiques viatjant a través de barreres de potencial o d'estructures dielèctriques periòdiques, que és el cas que ens ocupa aquí [Ste93, Dow94, Sca96].

3.2.3. Velocitat i índex grup

Mitjançant el model descrit en el Capítol 2 i el codi numèric desenvolupat, podem calcular la transmissió complexa $t(\omega)$ i la fase total introduïda en la propagació del camp en una determinada direcció de propagació i per a una determinada freqüència, ω . Per avaluar aquesta fase considerem primer la fase en cada pas n de la propagació mitjançant la matriu de transferència a partir de les amplituds complexes dels camps incident, $E_n^+(\omega)$, i transmès, $E_{n+1}^+(\omega)$ en aquest pas:

$$\theta_n(\omega) = \arctan \left(\frac{\text{Im}(E_{n+1}^+ / E_n^+)}{\text{Re}(E_{n+1}^+ / E_n^+)} \right) \pm \pi \quad (3.1)$$

La fase total és: $\theta_t(\omega) = \sum_{n=1}^N \theta_n(\omega)$. Aleshores definit el vector d'ones efectiu, complex, de l'estructura $k_{ef}(\omega)$ com:

$$k_{ef}(\omega) = \frac{\theta_t(\omega)}{L} - \frac{i}{L} \ln |t(\omega)| \quad (3.2)$$

on L és la longitud geomètrica total de l'estructura.

La Figura 3.1 mostra la corba de dispersió en la direcció ΓL d'un cristall col·loïdal prim, en estructura fcc on es mostra el primera PBG, aproximadament a la freqüència de 0,65 en unitats reduïdes. Per a freqüències $\omega a / 2\pi c < 0,63$ el vector d'ones és real i presenta una dependència lineal amb la freqüència pràcticament idèntica a la d'una estructura homogènia. En la regió de la primera PBG en direcció [111] podem observar que la part real del vector d'ones presenta un pendent superior al d'una estructura homogènia i la imaginària esdevé màxima en el centre de la banda. En aquest rang de freqüències la gran absorció pràcticament impedeix la propagació de la radiació electromagnètica i el vector d'ones perd el seu significat físic. Amb tot, el caràcter finit de l'estructura dona lloc a un pendent també finit de la corba de dispersió en la PBG. Per tant, tot i que la transmissió és petita no s'anul·la, existeix propagació en el rang prohibit i és possible definir un vector d'ones efectiu la part imaginària del qual no assoleix el valor de la unitat en unitats de π/d_{111} com en el cas d'una estructura infinita.

A partir de la relació de dispersió es pot calcular la velocitat de fase, definida com el quocient entre la velocitat angular, ω , i el vector d'ones $k(\omega)$,

malgrat que no sempre pot ser interpretada com la velocitat de propagació d'una superfície de fase constant [Sak05].

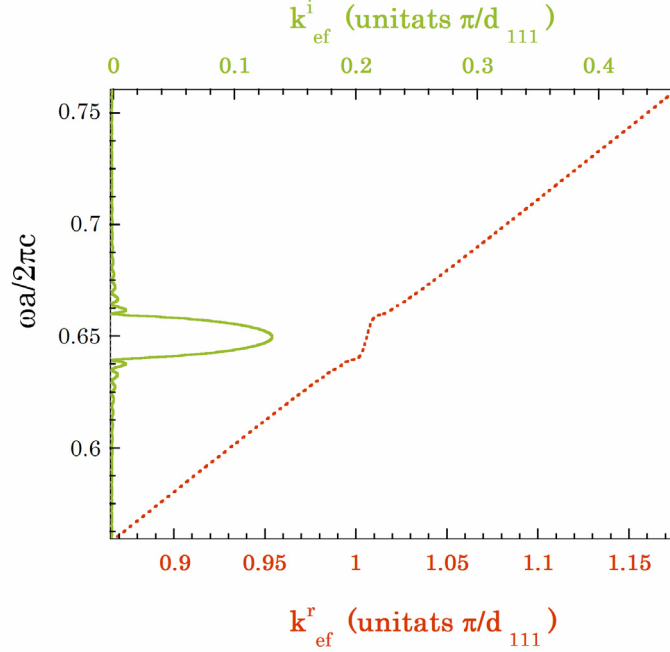


Figura 3.1 Corba de dispersió en la direcció ΓL d'un cristall col·loïdal de $20 \mu\text{m}$ de gruix, en estructura fcc format per nanoesferes de poliestirè ($n_{\text{pol}} = 1,59$) de 121 nm de diàmetre i aigua ($n = 1,33$), amb paràmetre de xarxa de 397 nm . A dalt: part imaginària del vector d'ones efectiu de l'estructura, $k_{\text{ef}}^i(\omega)$, en unitats de π/d_{111} — on d_{111} és la distància entre plans $[111]$. A baix: part real del vector d'ones efectiu de l'estructura, $k_{\text{ef}}^r(\omega)$, en unitats de π/d_{111} . A l'eix d'ordenades es representa la freqüència en unitats reduïdes, on ω és la freqüència angular, a el paràmetre de xarxa i c la velocitat de propagació de la llum en el buit.

Per analogia amb la propagació d'ones electromagnètiques en un medi homogeni, es defineix també l'índex de refracció efectiu, n_{ef} , com el quocient entre la velocitat de propagació de la llum en el buit i la velocitat de fase en el medi,

$$n_{\text{ef}}(\omega) = \frac{c}{\omega} k(\omega), \quad (3.3)$$

que, com el vector d'ones efectiu, és també una magnitud complexa. Dins la PBG, la part real de l'índex efectiu presenta un canvi de pendent que afavoreix l'eficiència de les interaccions no lineals en materials nanoestructurats, ja que permet la concordança de fase i compensa la

dispersió [Mart97, Cen99]. La part imaginària d'aquest índex descriu l'absorció efectiva del cristall i pren el seu valor màxim justament quan la transmissió s'anul·la, dins la PBG. La velocitat i l'índex de fase d'un cristall fotònic no són, però, paràmetres que tinguin sempre una interpretació senzilla, especialment en el cas d'estructures amb periodicitats en dues o bé tres dimensions i per a freqüències superiors a la primera PBG.

El paràmetre que ens permet determinar la velocitat de propagació d'un paquet d'ones en una estructura periòdica és la velocitat de grup. La velocitat de grup per a una determinada direcció i freqüència es pot avaluar numèricament a partir del pendent de la corba de dispersió. En un cristall ideal infinit no existeixen estats accessibles dins la PBG i, per tant, la velocitat de grup no hi està definida. En una estructura real, la transmissió és encara possible dins la PBG, però el mínim de transmissió decau exponencialment en funció del gruix del cristall. En la Figura 3.2 es mostra com el màxim de la velocitat de grup, al centre de la primera PBG en la direcció [111] d'un cristall col·loidal en geometria fcc, augmenta linealment amb la longitud del cristall fins a excedir la velocitat de la llum en el buit, mentre la transmissió decau exponencialment.

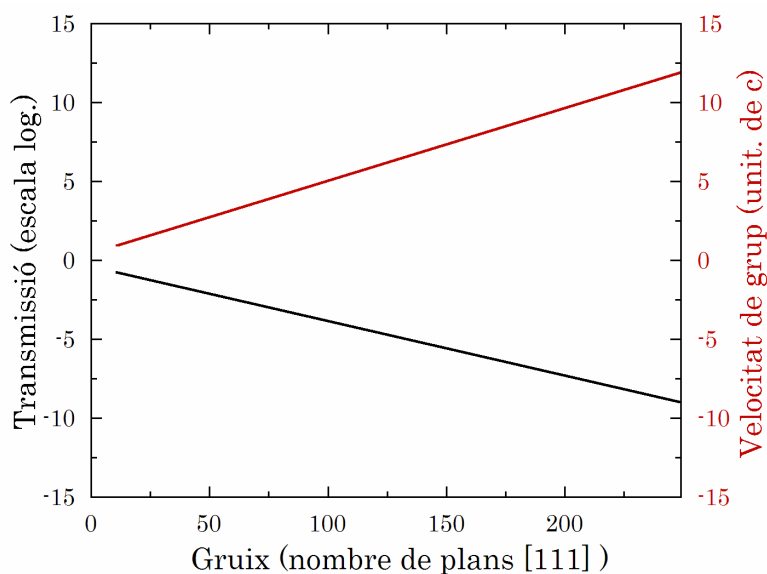


Figura 3.2 Esquerra: transmissió al centre de la PBG del conjunt de plans amb índex de Miller [111] d'una estructura fcc com la de la Figura 3.1 en funció del gruix del cristall expressat en nombre de plans [111]. Dreta: màxim de la velocitat de grup, al centre de la PBG, de la mateixa estructura.

La velocitat de grup es pot relacionar directament amb la velocitat de propagació del pic d'un pols a través de l'estructura de longitud L , és a dir, amb L/τ_{pic} on τ_{pic} és el temps que necessita el pic del pols per sortir-ne, sempre que el pols tingui una extensió espacial superior a la del cristall. Per

mantenir aquesta correspondència cal que l'amplada espectral del pols sigui menor que les ressonàncies de la transmissió del cristall, si no l'efecte queda emmascarat. La Figura 3.3 mostra la comparació entre la velocitat de grup per una ona plana —calculada utilitzant la definició del Capítol 1— i la velocitat del pic del pols, que s'obté a partir de la propagació de diferents polsos gaussians, utilitzant la transmissió complexa com a funció de transferència a cadascuna de les freqüències de Fourier que configuren el pols. Si considerem un pols més llarg, d'1 ps de FWHM, la velocitat de trànsit del pic s'igualava a la velocitat de grup, mentre que no és així per a polsos massa curts. Per a un cristall de 20 μm de gruix, polsos d'amplada màxima a mitja altura, FWHM, de 0,1 ps o 0,15 ps són al límit de poder-se considerar quasi monocromàtics.

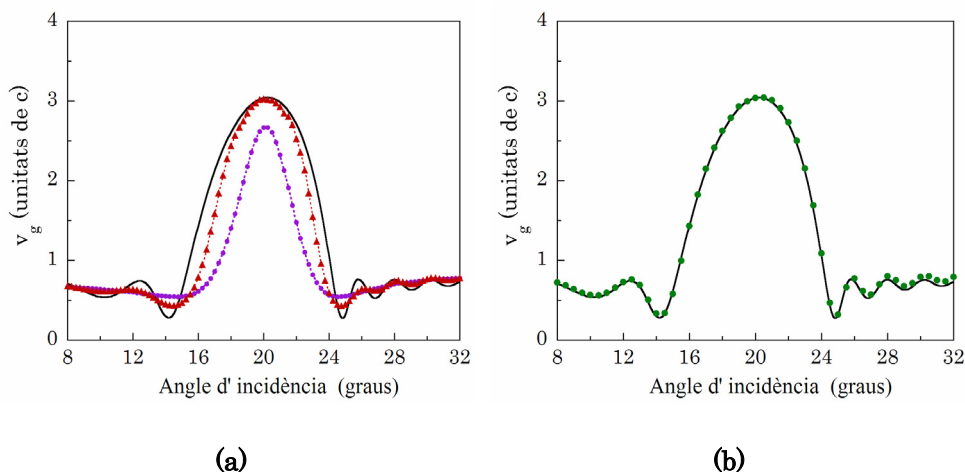


Figura 3.3 Velocitat de grup per un cristall col·loïdal en estructura fcc formada per esferes de poliestirè ($n_{\text{pol}} = 1,59$) en aigua ($n = 1,33$) de 121 nm de diàmetre i paràmetre de xarxa de 397 nm. Aquest sistema presenta una PGB per una longitud d'ona en el buit de 610 nm, per la direcció ΓL i per 590 nm en direcció LU. A totes dues gràfiques la línia contínua mostra la velocitat de grup en funció de l'angle d'incidència obtinguda numèricament per a la mateixa estructura de la Figura 3.1. Les línies discontinües mostren la velocitat del pic d'uns pols gaussià de: **(a)** de 0,1 ps FWHM (cercles liles) i de 0,15 ps (triangles vermells), **(b)** d'un pols d'1 ps FWHM (cercles verds). Tots els polsos tenen un una freqüència central portadora corresponent a una longitud d'ona en el buit de 590 nm.

En una estructura ideal infinita la velocitat de grup és també la velocitat de propagació de l'energia de l'ona electromagnètica descrita pel vector de Poynting [Sak05]. Per a una estructura finita sense absorció segueix sent cert fins i tot en el cas d'haver-hi una mica de dispersió [D'Ag04]. Cal dir que, en una estructura infinita la densitat d'estats a l'extrem de la PGB no és un valor singular, sinó que és gran però finit; així també la velocitat de grup té un valor petit però no nul. L'índex associat a aquesta velocitat de grup és l'índex de grup [Sca96]: $n_g = c/v_g$.

Darrerament, mesures realitzades amb un interferòmetre de domini temporal amb polsos de THz han permès mesurar simultàniament fase i amplitud del camp transmès i determinar així experimentalment tant l'índex efectiu del medi com la velocitat de grup normalitzada [Gom05]. La interferometria amb llum blanca proporciona mesures acurades de la fase i, per tant, també la velocitat de grup o l'índex efectiu [Gall04, Gal06]. Com es veurà en el Capítol 4 en la regió espectral de bandes altes, el comportament de la interacció entre la radiació electromagnètica dels sistemes nanoestructurats en 3 dimensions de l'espai és més complexa així com també el de la velocitat de grup [Gal07].

3.3. DETERMINACIÓ DEL TEMPS DE CONFINAMENT DELS FOTONS EN UN CRISTALL COL·LOÏDAL

3.3.1. Temps de confinament dels fotons en un cristall fotònic

El temps de vida d'un fotó dins una cavitat, Γ , o *photonlifetime* (PL), és una constant temporal que descriu la pèrdua d'energia dins una estructura o cavitat [Yar03]. És el temps necessari perquè el nombre de fotons dins l'estructura es redueixi en un factor d'1/e:

$$\Gamma = \frac{E}{-\frac{dE}{dt}}, \quad (3.4)$$

que podem calcular com l'energia continguda E , entre la potència dissipada d'un determinat mode, per determinar el temps de confinament dels fotons en un sistema estructurat.

En el cas d'una distribució periòdica la velocitat de grup s'alenteix als extrems de la PBG comportant simultàniament un augment en la densitat d'estats. Aquest confinament del camp pot induir una distorsió en el perfil temporal d'un pols. En altres paraules, una quantitat gran dels fotons o energia transmesa pel pols és atrapada en el cristall fotònic i no surt del cristall amb el pic del pols transmès. En certes condicions, la quantitat d'energia atrapada dins l'estructura és similar a la quantitat d'energia que surt de la cavitat. Aquests fotons abandonen el sistema amb un ritme de decaïment exponencial que ens permet avaluar el temps de confinament del fotó en l'estructura.

Estudiem ara la propagació d'un pols gaussià a través d'un cristall col·loïdal amb baix contrast d'índexs com el caracteritzat en la Figura 3.4. La Figura 3.4.a mostra com la transmissió d'aquesta nanoestructura

periòdica finita presenta una mínim en què la part imaginària de l'índex efectiu de refracció assoleix un valor màxim. La Figura 3.4.b. mostra la part real de l'índex efectiu i el de grup del PC, que permeten caracteritzar completament el sistema. Els valors alts de l'índex de grup als extrems de la PBG indiquen una forta localització del camp. La part real de l'índex efectiu té una variació molt menor, però presenta una forta dispersió als extrems de la PBG.

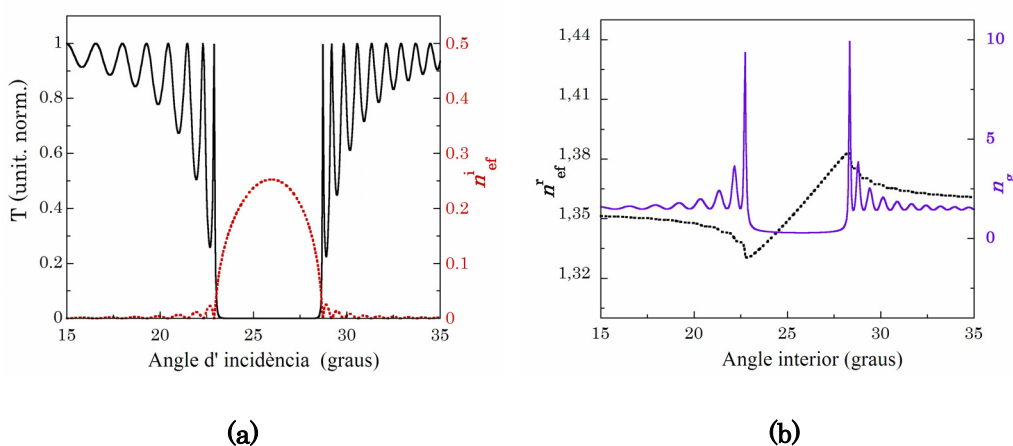


Figura 3.4 (a) Esquerra: transmissió d'un PC ideal de $25 \mu\text{m}$ d'esferes de poliestirè ($n_{\text{pol}} = 1,59$) de 137 nm de diàmetre suspeses en aigua ($n = 1,33$) amb constant de xarxa de 385 nm , expressat en funció de l'angle d'incidència als plans [111] del cristall, a l'interior del cristall, per una longitud d'ona de 532 nm . Dreta: part real de l'índex efectiu de la mateixa estructura (b) Esquerra: part real de l'índex efectiu expressat en funció del mateix angle. Dreta: índex de grup de la mateixa estructura. Totes les magnituds han estat calculades per a la polarització s . No s'han considerat pèrdues, ni absorció dels materials dielèctrics, ni dispersió en el diàmetre de les esferes ni dislocacions o defectes en el cristall. Es pot apreciar que aquest cristall presenta una PBG d'uns 6° centrada a 26° —angle d'incidència interior respecte als plans [111]—

La Figura 3.5.a mostra polsos gaussians de $0,2 \text{ ps}$ de FWHM transmesos a l'extrem de la PBG per a diferents direccions d'incidència damunt els plans [111] del cristall, així com el desplaçament de la posició del pic causada per variació de la velocitat de grup. Malgrat que aquests polsos estan deformats respecte al seu perfil gaussià original, atesa la seva amplada espectral, aquesta deformació no és encara excessiva i permet garantir la concordança de la velocitat extreta del temps de trànsit del pic del pols i la velocitat de grup d'una ona monocromàtica, vegeu la Figura 3.5.b. En tots els quatre casos de la Figura 3.5.a es pot apreciar també que, a més de la variació en la velocitat de grup que modifica la posició del pic del pols, la deformació que sofreixen els polsos té la forma d'un decaïment exponencial. Aquest decaïment esdevé, a més, més evident com més ens endinsem en la PBG. La correspondència existent, doncs, entre el perfil temporal de la cua del pols i l'atrapament dels fotons dins l'estructura ens

permet extreure directament d'aquest decaïment exponencial el temps de confinament dels fotons dins l'estructura tot ajustant una exponencial, a la cua del quocient d'intensitats entre el pols transmès i l'incident.

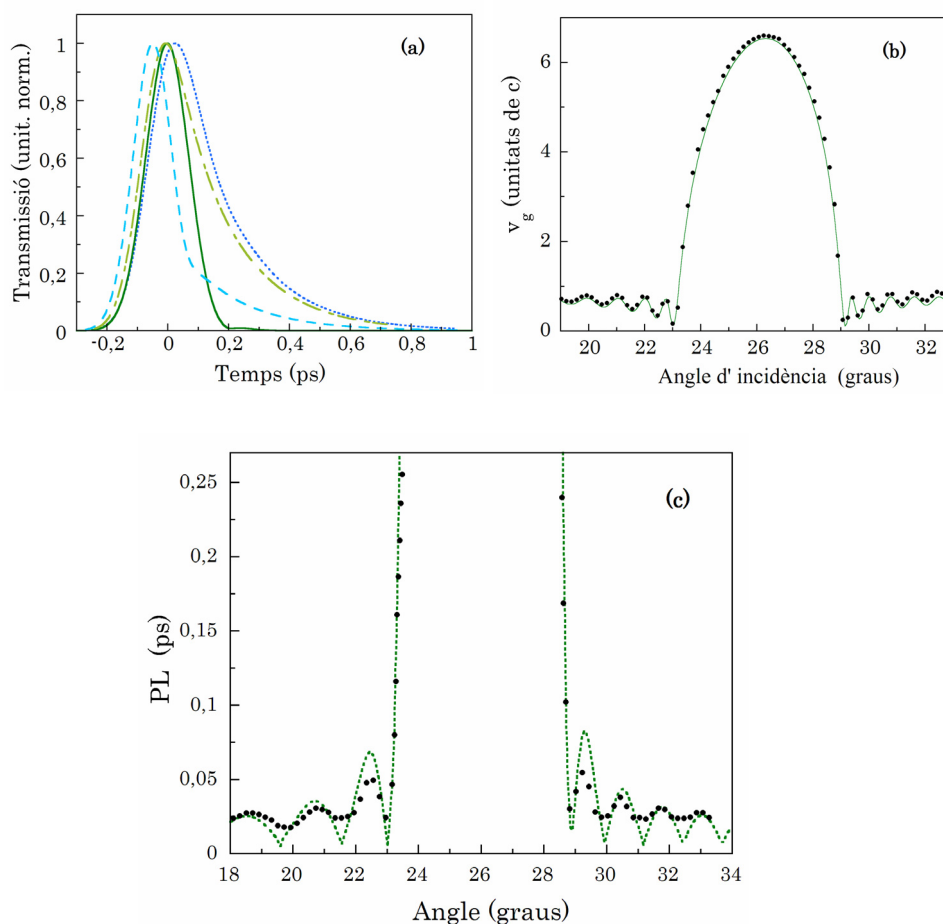


Figura 3.5 (a) Pols de perfil gaussià amb freqüència central corresponent a 532 nm en el buit propagat a diferents angles d'incidència d'un cristall col·loïdal de les característiques de la Figura 3.4. Els polsos transmèsos estan normalitzats a la unitat, ja que són atenuats per les diferents transmissions del cristall en les diferents direccions de propagació interior del cristall: propagació lluny de la PBG, a 20° (corba sòlida), a 23° (corba de punts), a 23,1° (corba de ratlla i punt) i a 23,2° (corba de ratlles) respecte a la normal respecte als plans [111]. **(b)** Velocitat de grup (línia contínua) i velocitat extreta del temps de trànsit del pic del pols gaussià a través de l'estructura, **(c)** Càlcul de PL a 532 nm calculat a partir de la velocitat de grup —línia contínua— i mitjançant els exponencials de les cues dels polsos —punts—. Totes les gràfiques estan en funció de l'angle interior d'incidència als plans [111] del cristall.

La Figura 3.5.c mostra com el PL augmenta quan ens apropem a direccions de propagació que s'endinsen en l'extrem de la PBG. Comprovem també que el procediment utilitzat per obtenir el PL és independent de la

llargada del pols, sempre que l'amplada espectral del pols sigui superior a les ressonàncies de la transmissió. Observem que, també en aquest cas, el temps de confinament dels fotons extrets de la deformació del pols i de la velocitat de grup coincideixen.

Sovint s'utilitzen definicions del temps de vida del fotó basades en el seu temps de trànsit calculat a partir de la velocitat de grup. Així, per exemple trobem en [Bay00] la definició:

$$\tau_1 = \frac{L}{v_g} + \frac{2\pi L}{c}. \quad (3.5)$$

o bé, l'anomenat temps de fase, retard de grup o bé temps de Wigner [Ste93]:

$$\tau_2 = \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} \quad (3.6)$$

En els nostre cas, en règim quasi monocromàtic i amb poca absorció i dispersió aquests temps són equivalents al PL [D'Ag04]. Nosaltres, en la Figura 3.5.c hem representat el temps de pas, τ_p , és a dir, la diferència entre el temps necessari per travessar el sistema pel pic del pols, τ_{pic} , i el temps de pas en el buit, com a:

$$\tau_p = \frac{L}{v_g} - \frac{L}{c} = \tau_{pic} - \tau_{buit} \quad (3.7)$$

3.3.2. Mesura experimental de la transmissió d'un pols a través d'un cristall col·loïdal

Realitzem una mesura experimental del PL d'un PC tot utilitzant un cristall col·loïdal fabricat amb nanoesferes de poliestirè de 137 nm —amb una dispersió del 2,5 %— de diàmetre amb índex de refracció $n_{pol} = 1,59$, suspeses en aigua $n = 1,33$, cristallitzades dins una cel·la de precisió de 500 μm de gruix amb una resina d'intercanvi iònic. Per ajustar la posició de la banda de reflexió de Bragg dels plans [111], cal controlar acuradament la concentració de la suspensió col·loïdal abans d'introduir-la a la cel·la. Després d'uns quants dies des de la preparació, les nanoesferes s'autoorganitzen en una xarxa fcc i els ions dissolts en la solució aquosa difonen cap a la resina d'intercanvi iònic, vegeu-ne una imatge en la Figura 3.6.a. La condició de Bragg per als plans [111] del cristall col·loïdal de 7,04 10^{13} esferes/ cm^3 , es verifica per a una angle d'incidència intern de 26° per a

una longitud d'ona en el buit de 532 nm; això correspon a una distància de 222 nm entre els plans [111]. En la Figura 3.6.b es pot observar com la transmissió a 532 nm és fortament depenent de l'angle d'incidència mentre, per exemple, a 1064 nm és pràcticament constant i independent de la direcció de propagació.

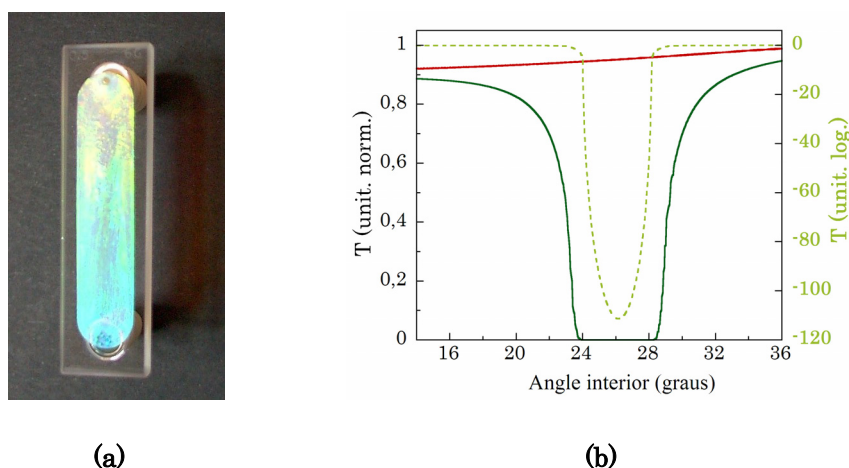


Figura 3.6 (a) Imatge del cristall de 500 μm de gruix format per una estructura fcc d'esferes de poliestirè de 130 nm de diàmetre amb una dispersió del 2,5 % suspeses en aigua, amb constant de xarxa de 385 nm. (b). L'eix esquerre mostra la transmissió expressada en funció de l'angle d'incidència als plans [111] del cristall, a 532 nm (corba verda contínua) i a 1064 nm (corba vermella contínua) [Ree02]. L'eix dret mostra la transmissió a 532 nm en escala logarítmica (corba verda de punts) pel mateix cristall.

Per poder mesurar la dependència temporal de la transmissió tot endinsant-nos en la banda prohibida, per a aquesta direcció de propagació, utilitzem un làser Nd:YAG, que emet polsos curts, d'uns 55 ps, amb una energia de pic elevada, de 1,5 GW a 1064 nm. Aquests polsos es propaguen a través d'un cristall de KD*P que dobla la seva freqüència en un procés de generació de segon harmònic (SH), i s'obtenen polsos d'uns 40 ps a 532 nm. Els dos polsos són aleshores separats i viatgen a través de camins diferents. En un dels recorreguts un prisma col·locat damunt d'un braç mecànic controlat per ordinador, amb passos de 0,5 mm i recorregut total de 50 mm, permet introduir un desfasament entre el pols a freqüència fonamental de 1064 nm i el corresponent SH. Els polsos es retroben a l'entrada del cristall col·loïdal, situat damunt un suport giratori, després que el pols làser hagi viatjat a través de tota l'òptica corresponent que es mostra en la Figura 3.7. El nombre de fotons per pols de SH és aproximadament de l'ordre de 10^{14} . El gran nombre de fotons disponibles a l'entrada del cristall, així com la bona qualitat dels cristalls col·loïdals, permet realitzar mesures en direccions de propagació properes a la primera PBG, en què la de transmissió a 532 nm està per sota de 10^{-12} .

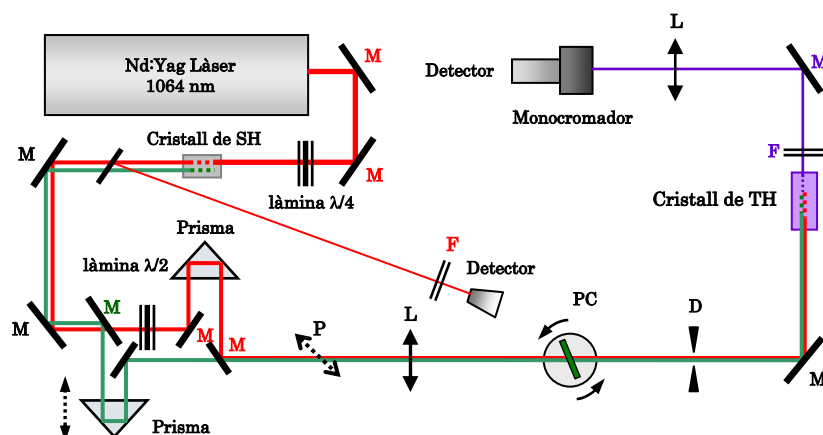


Figura 3.7 Representació esquemàtica del muntatge experimental de la ref. [Bot04] per a la mesura de la deformació del pols a través del PC. El camp F a 1064 nm és representat per les línies vermelles; el de SH, a 523 nm, per les verdes i el de TH, a 355 nm, per les liles. P: polaritzador, PC: cristall fotònic col·loïdal, D: diafragma, L: lent, M: mirall, F: filtre.

Així tots dos polsos, el de 532 nm i el de 1064 nm són transmesos a través del PC, el primer fortament atenuat mentre que el segon no. Aleshores tots dos polsos incideixen en un cristall de KTP (KTiOPO_4) tallat per a la generació de tercer harmònic, *third harmonic* (TH). La correlació creuada del pols de 532 nm i el de 1064 nm dóna lloc a un pols de 355 nm. La Figura 3.8 representa esquemàticament com, en el cas que la orientació del PC sigui propera a la incidència als extrems de la PBG, el TH conté la informació del perfil deformat del pols de 532 nm. Finalment, el senyal de TH és focalitzat en un monocromador i mesurat.

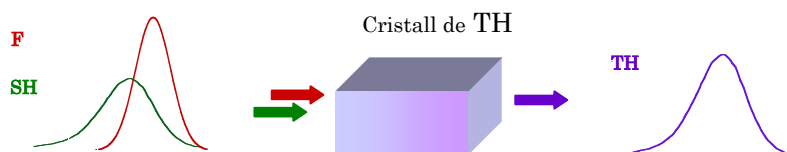


Figura 3.8 Esquema de la generació de TH a partir d'un pols de SH deformat i un a freqüència fonamental (F). El pols de TH és la correlació creuada de tots dos polsos.

La mesura de la correlació creuada del pols transmès de SH i el pols F es mostra en la Figura 3.9, quan el pols a 532 nm incideix en el cristall sota un angle a $2,1^\circ$ respecte al centre de la banda de reflexió Bragg. En aquestes circumstàncies, en nombre de fotons del pic del pols de tercer harmònic

generat al cristall de TH i detectat pel PMT és de l'ordre de 10^2 . En la mateixa figura mostrem el pols de referència, transmès quan l'orientació del cristall és normal a la direcció de propagació del feix làser, cas en què el pols viatja a través del cristall lluny de verificar la condició de Bragg, i, per tant, no queda afectat per la PBG. En aquesta figura, el desfasament introduït per l'estructura periòdica, així com per la resta de l'òptica del dispositiu experimental, han estat manlevats; els dos polsos es mostren solapats i corresponentment normalitzats. La comparació de la forma d'ambdós polsos mostra clarament l'aparició d'una deformació en la cua del pols quan aquest viatja a través del cristall col·loïdal dins la banda fotònica de l'estructura periòdica.

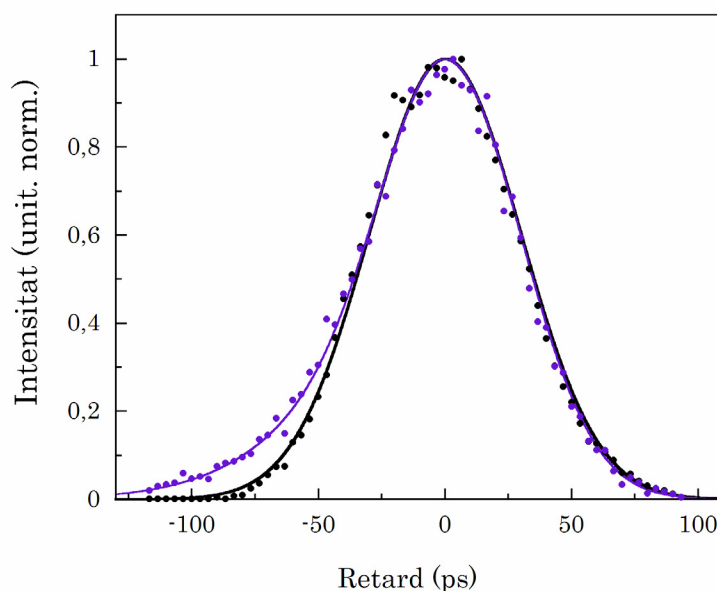


Figura 3.9 Intensitat generada de TH —a 355 nm— en el cristall de KTP per la correlació creuada pel pols a F i el de SH transmès a través del cristall fotònic amb un angle extern de propagació de $33,9^\circ$ respecte la normal als plans [111], a l'extrem de la banda —cercles liles—, i a incidència normal, lluny de la condició de Bragg per 532 nm —cercles negres—. Les corbes contínues corresponents ajustos.

A partir del perfil del pols de TH podem calcular i avaluar la deformació efectiva que té el pols de SH en passar a través de PC. Simplement cal desconvolucionar el pols mesurat amb el corresponent pols F emès pel làser de Nd:Yag, per obtenir el pols de SH amb la cua provocada pel seu pas a través de l'estructura. La Figura 3.10 mostra la comparació entre tots tres polsos gaussians, sense deformar, amb el pols mesurat de TH i el pols calculat de SH deformat. Podem observar que, com que es tracta de polsos llargs, ambdós polsos deformats mostren decaïments exponencials similars que ens permetran determinar el PL per a aquesta direcció de propagació.

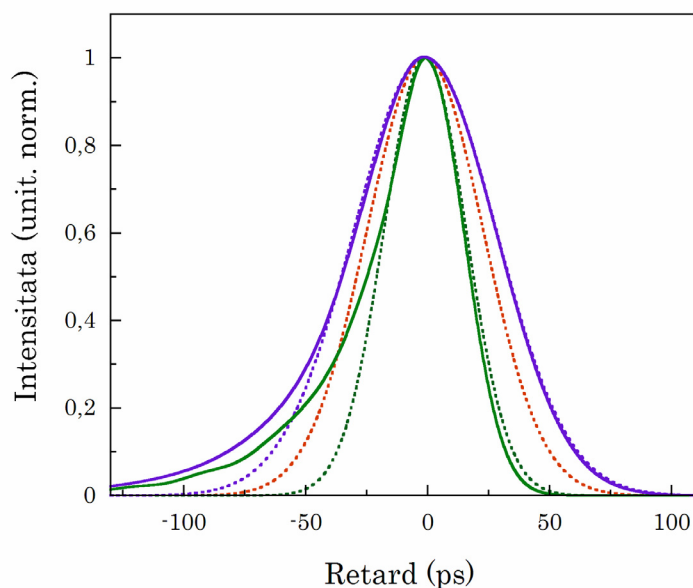


Figura 3.10 Les corbes liles, contínua i discontinua, mostren els polsos experimentals de TH de la Figura 3.9. Les corbes discontinues verda i vermella són els polsos gaussians F i SH, amb amplitudes, FWHM, corresponents al pols generat pel làser de Nd:Yag i al pols de SH generat al cristall de KD*P. La corba lila discontinua n'és la correlació creuada, el TH, de 71 ps FWHM. La corba verda contínua és la intensitat de SH calculada a través del seu pas pel PC a $2,1^\circ$ de la condició de Bragg per als plans [111].

3.3.3. Determinació experimental directa del temps de confinament dels fotons

La deformació exponencial del pols proporciona una mesura experimental pràcticament directa del temps de confinament dels fotons dins el PC. En aquest cas, cal ajustar una exponencial a la cua del quocient d'intensitats dels polsos de TH mesurats experimentalment, que correspon al rang de retards negatius de en la Figura 3.9, mostrat a la Figura 3.11.

Així obtenim una estimació del PL d'aquest PC, que a $2,1^\circ$ de la verificació de la condició de Bragg, és de l'ordre de 10 ps que correspon a un factor de qualitat de l'ordre de 10^5 . En la Figura 3.12 comparem aquesta mesura amb la predicció del PL feta per a l'estructura i trobem que correspon al valor esperat. Hem suposat que el cristall és prou homogeni i no introdueix deformacions ni eixamplaments addicionals al perfil del pols.

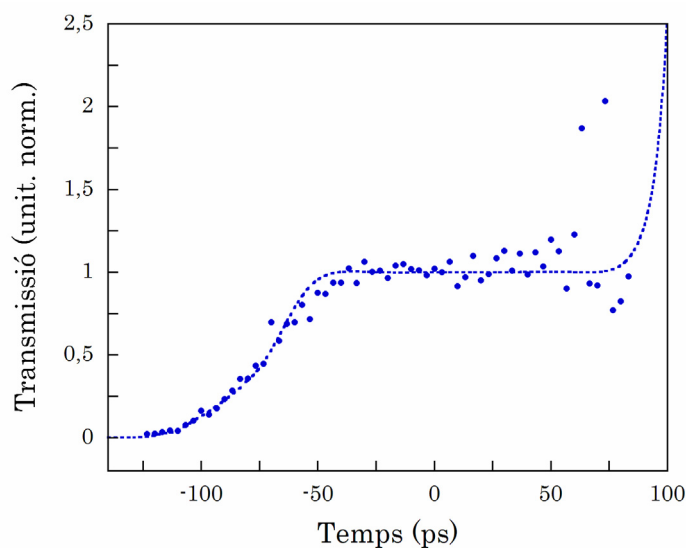


Figura 3.11 Quocient entre les dues corbes de la Figura 3.9. Els punts són el quocient dels punts experimentals dels dos polsos solapats i la corba discontinua és el quocient dels corresponents ajusts.

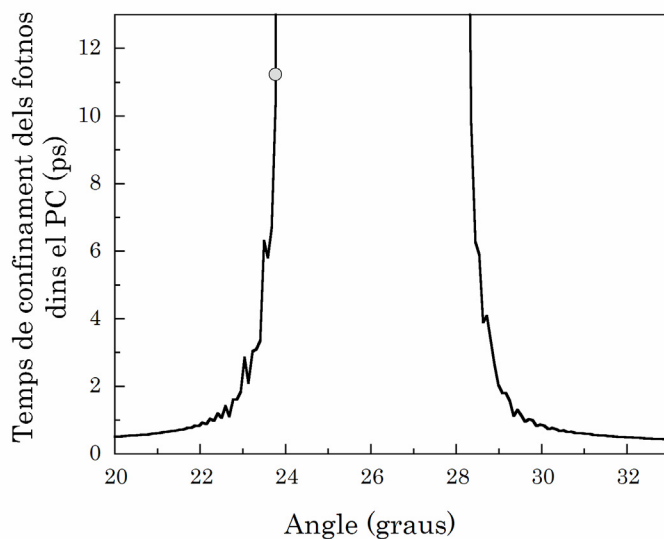


Figura 3.12. Càlcul del temps confinament dels fotons en el PC, a 532 nm pel cristall de la Figura 3.6, expressat en funció de l'angle d'incidència als plans [111] del cristall. El punt correspon al decaïment experimental de la cua del pols transmès a través de l'estructura.

Per comprovar-ho realitzem una nova mesura canviant la posició del cristall, de manera que la incidència del feix a 532 nm estigui a 10° lluny de la PBG, vegeu la Figura 3.13.a. En aquest cas el quocient entre el TH quan

el pols de SH incideix 30° i el de referència és una línia plana, vegeu la Figura 3.13.b.

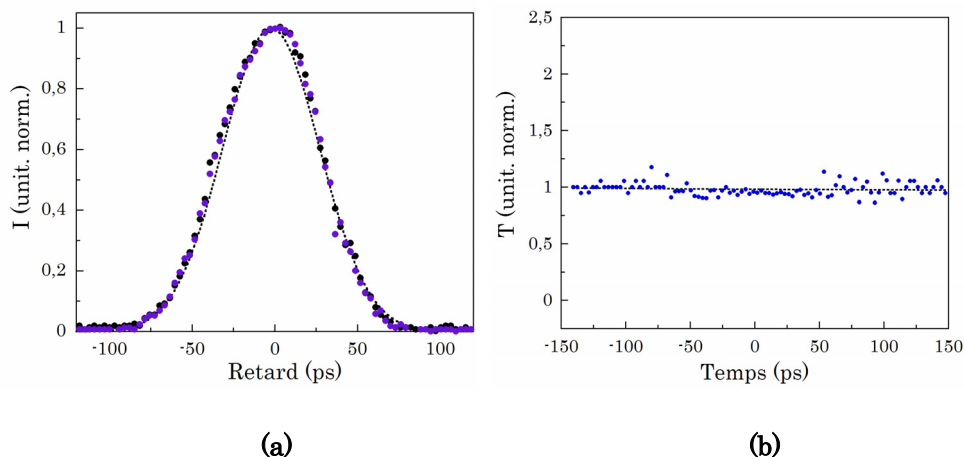


Figura 3.13 (a) Intensitat generada de TH en el cristall de KTP per la convolució creuada d'un pols a freqüència fonamental i un de SH transmesos amb un angle extern de propagació de 30° —cercles blaus— respecte a la normal als plans [111], i a incidència normal —cercles negres—, lluny de la verificació de la condició de Bragg per 532 nm. Les corbes de punts són ajustos gaussians per a un pots de TH de 70 ps de FWHM. (b) En el quocient entre ambdós polsos no s'aprecia cap deformació.

Aquest mateix experiment va ser repetit per a una estructura de només $200 \mu\text{m}$ de gruix, fabricada també amb esferes de poliestirè de 137 nm de diàmetre però amb constant de xarxa de 375 nm. Per a aquest segon cristall la condició de Bragg per als plans [111] es verifica per un angle de propagació de $22,4^\circ$ respecte a la normal a aquests plans, vegeu la Figura 3.14.a. Malgrat que els resultats van ser menys representatius ja que l'excessiva deformació del pols va impedir determinar el temps de confinament dels fotons amb la mateixa precisió, creiem que és rellevant també mostrar-los. La Figura 3.14.b mostra la mesura de TH quan el pols de SH és deformat en passar a l'extrem de la PBG, a $20,2^\circ$ i la mesura de pols de referència. En aquest cas la transmissió és de l'ordre de 10^{-11} . El decaïment exponencial del quocient ens permet estimar un PL de l'orde de 6 ps, que està d'acord amb la predicció per a aquesta mateixa orientació com es mostra en la Figura 3.14.d.

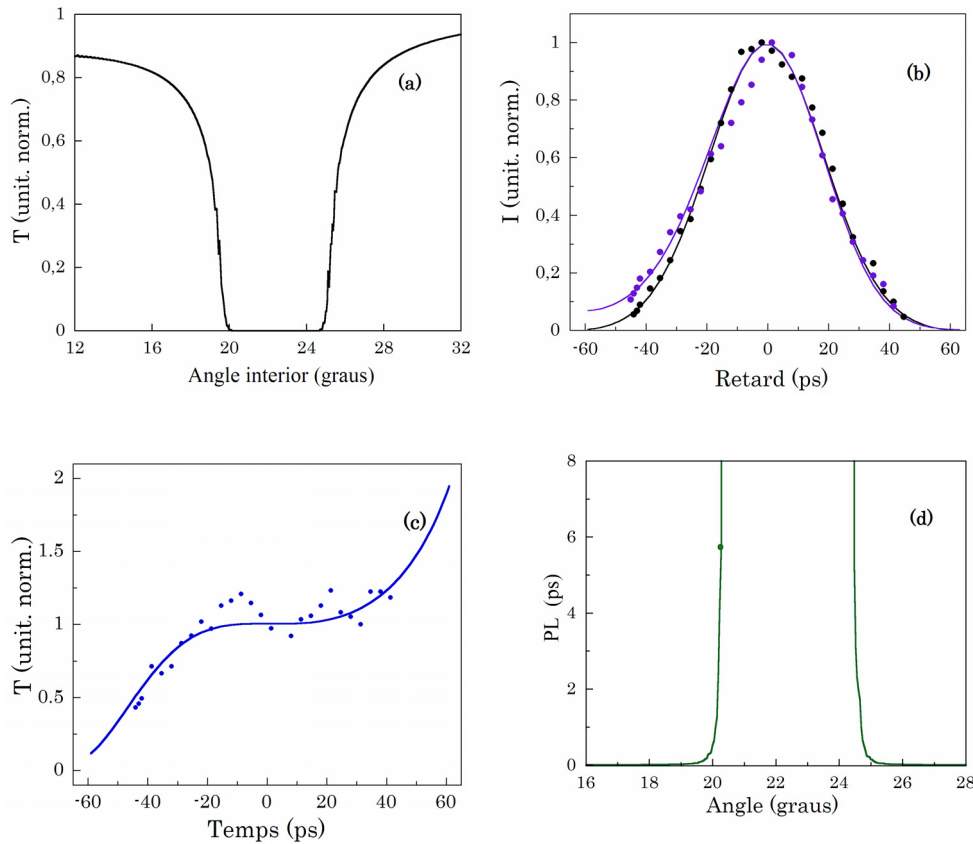


Figura 3.14 (a) Transmissió a 532 nm per a una estructura fcc de 200 μm de gruix, de constant de xarxa 375 nm, d'esferes de poliestirè de 137 nm de diàmetre amb una dispersió del 2,5 %. (b) Pols transmès en incidència normal – punts negres – lluny de la verificació de la condició de Bragg; la corba és una ajust gaussià. Pols transmès a 20,2° respecte a la direcció de propagació normal als plans [111] (punts blaus); la corba és només una guia per a l'ull. (c) Quocient entre les dades experimentals de la Figura 3.14.b (d) Càlcul del temps de confinament dels fotons, per a la mateixa estructura (corba discontinua), i mesura experimental del PL a 20,2° –punt– expressat en funció de l'angle d'incidència als plans [111] del cristall.

3.4. CONCLUSIONS

En aquest capítol s'han discutit les principals propietats dispersives de les nanoestructures periòdiques en el rang d'energies baixes. Hem implementat el model desenvolupat en el capítol anterior per tal d'obtenir una descripció dels paràmetres que controlen la propagació d'ones electromagnètiques en aquest tipus d'estructures fotòniques. Hem utilitzat la combinació d'aquest codi amb l'anàlisi espectral de Fourier per estudiar la propagació de polsos a través de cristalls fotònics 3D. Hem calculat la

velocitat de grup a la primera PBG d'una estructura fcc on, per a polsos suficientment llargs, aquesta velocitat està directament relacionada amb el temps de pas del pic del pols.

Hem realitzat un estudi experimental i teòric de la propagació de polsos curts a l'extrem de la primera PBG en la direcció [111] d'un cristall col·loidal en estructura fcc. S'observa com els canvis en la velocitat de grup van acompanyats d'un atrapament dels fotons que introdueix una deformació en els polsos transmesos. Es mesura la convolució experimental, en un cristall de tercer harmònic, d'un pols curt de referència amb un de segon harmònic transmès a través del cristall. El gran nombre de fotons disponibles en el feix incident permet fer mesures de transmissió per sota de 10^{-12} i mesurar aquest atrapament en cristalls gruixuts i amb polsos de fins a picosegons. Malgrat que no es tracta d'una mesura completa —només s'ha obtingut el temps de confinament dels fotons per a una determinada direcció i freqüència— creiem que es tracta d'una bona estimació experimental del temps de confinament dels fotons d'una estructura periòdica 3D [Bot04]. D'altra banda, s'ha proposat una nova tècnica que permet obtenir una mesura pràcticament directa del PL. Com ja s'ha esmentat, existeixen mesures experimentals molt acurades realitzades, posteriorment, de la velocitat de grup [Gall04, Gom05, Gal06] com també podem trobar, entre d'altres, mesures del PL de defectes en un cristall fotònic bidimensional [Asa06].

3.5. CONCLUSIONS

In the present chapter we have treated the dispersive properties of periodic nanostructures at the low energy range. We have implemented the model developed in the previous chapter in order to numerically obtain the parameters that describe the propagation of electromagnetic waves in these types of photonic structures. We have used the combination of this code with the spectral Fourier analysis to study the propagation of pulses through 3D PCs. We have calculated the group velocity in the first PBG of an fcc lattice where, for long enough pulses, such velocity can be directly related to the pulse transit time.

We have reported an experimental and numerical study of the propagation of short pulses at the edge of the first PBG in the [111] direction of an fcc colloidal crystal. We have observed that the changes in the group velocity are accompanied by a photon trapping which induces a strong reshaping of the pulse. We have measured the third order nonlinear convolution of a short second harmonic generated pulse, transmitted through the crystal, and a reference fundamental pulse. Thanks to the great number

of disposable photons in the incidental beam we have been able to deal with transmissions under 10^{-12} and to detect such trapping even with thick crystals and pulse durations of several picoseconds. Despite the fact that it is not a complete measurement—we have only obtained the photon lifetime in for a certain propagation direction and for a certain frequency—we believe that it is a good experimental estimation of the time of confinement of the photons in a periodic 3D nanostructure [Bot04]. On the other hand, a new technique has been proposed that enables an almost direct measurement of the PL. As has already been mentioned, very accurate experimental measures of the group velocity have been recently reported [Gall04, Gom05, Gal06], we can also find, among others, measurements of the PL in the defects of a 2D PC [Asa06].

Capítol 4

Propietats dispersives en estructures fotòniques tridimensionals a energies altes

Índex del Capítol 4

4.1.	INTRODUCCIÓ	87
4.2.	PROPIETATS DISPERSIVES DELS ÒPALS A ENERGIES ALTES	88
4.2.1.	La velocitat i l'índex de grup d'un òpal prim a energies altes	89
4.2.2.	Factors determinants de la velocitat de grup en òpals prims	94
4.3.	CONTRASTACIÓ DELS RESULTATS AMB MESURES EXPERIMENTALS D'UN ÒPAL PRIM	101
4.4.	CONCLUSIONS	104
4.5.	CONCLUSIONS	105

4.1. INTRODUCCIÓ

En els darrers anys ha crescut l'interès envers els sistemes capaços de proporcionar una modificació important de la velocitat de propagació de la llum. La reducció de la velocitat de grup a valors molt menors que el de la propagació de la llum en el buit es coneix amb el nom de llum lenta, *slow-light* [Big03]. Paradoxalment, la llum lenta pot tenir aplicacions importants en les telecomunicacions òptiques i, amb aquest propòsit, s'estan dedicant esforços importants a l'estudi de la reducció de la velocitat de grup amb l'objectiu d'introduir retards sintonitzables entre senyals òptics [Set07, Vla05]. Quan la velocitat de grup excedeix la velocitat de propagació de la llum en el buit, parlem de propagació superlumínica o, *fast light* [Wan00, Boy02b].

En l'estructura de bandes dels cristalls fotònics (PCs) amb periodicitat en dues o tres dimensions de l'espai s'observa la presència de bandes amb un pendent extremadament petit, també anomenades *bandes planes*. En el rang espectral d'aquestes bandes, es prediu un comportament anòmal de la velocitat de grup, una velocitat de grup pràcticament nul·la, per a un ampli espectre de vectors d'ones propagants en el PC [Sak05]. En aquest rang espectral, la longitud d'ona de la llum és de l'ordre que la constant de xarxa o bé menor, i es designa amb el nom d'*energies altes*. S'ha demostrat tant teòricament com experimentalment que el comportament anòmal de la velocitat en PC bidimensionals i tridimensionals, pot donar lloc a aplicacions interessants com ara l'augment de l'emissió espontània, la modificació de la luminescència, la generació de llum làser a l'ultraviolat..., que justament aprofiten aquesta velocitat de grup baixa [Sak05, Sch06, Noh08]. Malgrat això, paral·lelament, estudis recents de l'espectre d'energies altes de cristall fotònic col·loïdals mostren que la resposta experimental d'estructures reals i finites no té sempre una interpretació clara en termes de l'estructura de bandes [Mig04, Gal04, Gal07, Dor07a].

En aquest capítol presentem un estudi teòric de les propietats dispersives en l'espectre d'energies altes d'òpals artificials primers, amb l'ajuda del mètode vectorial d'expansió en multipols esfèrics KKR. Centrem l'estudi en els òpals formats per nanoesferes de poliestirè en aire però es pot generalitzar a altres estructures. El model vectorial KKR permet introduir una part imaginària en la constant dielèctrica de les esferes per descriure la difusió de Rayleigh i la difusió inelàstica deguda a la presència d'imperficcions, defectes o dislocacions. Estudiem la influència d'aquesta difusió inelàstica en la velocitat i índex de grup així com els efectes finits en òpals formats per pocs conjunts de plans.

En la Secció 4.2 descrivim les propietats dispersives dels òpals a energies altes i mostrem com obtenim l'índex i la velocitat de grup a partir del mètode vectorial KKR.

En la Secció 4.3 estudiem els factors determinants del caràcter superlumínic o bé de la presència de llum lenta en la velocitat de grup en el rang $1,05 \leq a/\lambda \leq 1,35$ on a és la constant de xarxa i λ la velocitat de la llum en el buit. En determinades condicions observem també la presència d'índex de refracció negatius i contrastem els resultats obtinguts amb resultats experimentals recents.

En la Secció 4.4 presentem les conclusions principals extretes de l'estudi de la velocitat de grup a energies altes en òpals reals, finits i amb extinció.

4.2. PROPIETATS DISPERSIVES DELS ÒPALS A ENERGIES ALTES

Com ja s'ha comentat en el Capítol 1, les propietats dispersives de les estructures fotòniques amb periodicitat en dues (2D) o bé tres dimensions (3D) són molt més complexa que les de les unidimensionals. La gran anisotropia de la constant dielèctrica fa que els vectors de la xarxa recíproca no siguin paral·lels entre si, per això, per descriure'n el comportament, cal estudiar les diferents direccions de propagació de la primera zona de Brillouin (FBZ). En els darrers anys, trobem nombrosos treballs dedicats a l'estudi de la propagació lineal de la radiació electromagnètica en distribucions finites periòdiques justament en el rang d'energies altes [Mig04, Gar05, Garc06, Gal06]. Han aparegut també alguns treballs tant teòrics com experimentals amb l'objectiu de donar una explicació d'aquest comportament o bé aprofundir en l'estudi dels òpals reals, i en les conseqüències del seu caràcter finit [Gal04, Dor07a, Dor07b, Gar07, Dor08].

Si considerem l'estructura de bandes d'un òpal ideal, perfecte i infinit, fet d'esferes de poliestirè, amb constant dielèctrica $\varepsilon_{\text{pol}} = 2,5$, ordenades en una xarxa cúbica centrada en les cares (fcc) compacta en aire, $\varepsilon_{\text{a}} = 1$, trobem que, en la regió espectral corresponent a $1,05 \leq a/\lambda \leq 1,35$ en unitats de freqüència reduïda —on a és el paràmetre de xarxa i λ la longitud d'ona de llum en el buit—, la geometria de l'estructura dóna lloc a modes amb una relació de dispersió de pendent gairebé nul. Aquests són els modes als quals s'associa una baixa velocitat de grup, vegeu la Figura 4.1. Tanmateix, un aspecte experimental d'importància rellevant, en distribucions 3D de materials dielèctrics amb pocs plans, és que, a més de l'existència de llum

lenta, s'hi ha observat la propagació superlumínica i fins i tot rangs espectrals amb índexs de grup negatius en el rang d'energies altes [Gal07].

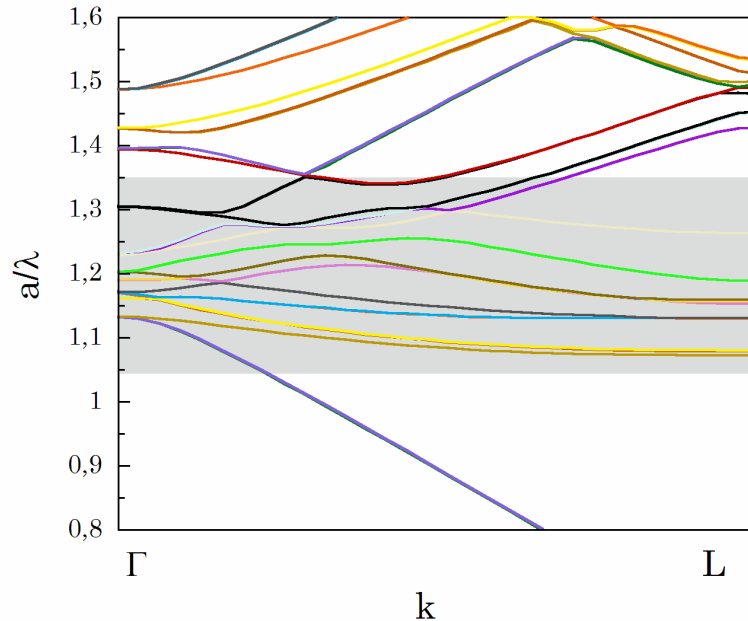


Figura 4.1 Fragment de l'estructura de bandes en la direcció ΓL , d'un òpal ideal d'esferes de poliestirè en estructura fcc compacta en aire. L'energia s'expressa en unitats de freqüència reduïda, on a és el paràmetre de xarxa i λ la longitud d'ona de llum en el buit. La zona fosca correspon a la regió de l'espectre $1,05 \leq a/\lambda \leq 1,35$, designat amb el nom de rang d'energies altes.

4.2.1. La velocitat i l'índex de grup d'un òpal prim a energies altes

L'anàlisi de la velocitat de grup és fonamental per tal d'entendre el comportament òptic de les estructures periòdiques amb ordenacions 3D. Centrem aquí el nostre estudi en un tipus particular d'estructura amb periodicitat tridimensional, els òpals de poliestirè en aire. Els resultats i el mètode que s'exposen aquí es poden aplicar, igualment, a d'altres tipus de xarxes formades sempre, però, per distribucions de cossos amb simetria esfèrica, és a dir, col·loïdes i òpals amb qualsevol contrast d'índex, òpals inversos..., ja que els càlculs estan basats en el mètode vectorial KKR. Amb aquest mètode, com s'ha vist en el Capítol 1, el cristall 3D es divideix en primer lloc en plans paral·lels a un determinat pla cristal·logràfic. S'utilitza l'expansió multipolar per descriure la difusió múltiple de cada pla

2D, que conté una ordenació periòdica d'esferes. Després s'expandeix el camp en una base d'ones planes que permet descriure les interaccions de la radiació electromagnètica entre plans, mitjançant la transferència de matrius, i així computar el flux d'energia radiat, en camp llunyà, a cada banda del cristall. El codi d'aquest model fou desenvolupat per Stefanou [Ste00], i es basa en el mètode Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [Oht80, Mod87]. Per poder modelitzar estructures reals, amb petites imperfeccions o algun desordre en la xarxa, s'introdueix una component residual imaginària a la constant dielèctrica de les esferes [Dor07a]. Aquesta component residual, descriu l'extinció de l'energia i permet descriure acuradament la reflectància i transmitància d'òpals reals en el rang espectral d'energies altes. D'altra banda, per a longituds d'ona de l'ordre del paràmetre de xarxa, s'ha vist que la resposta d'un cristall prim sense pèrdues presenta fluctuacions tant abruptes que en dificulten molt l'estudi i la interpretació [Dor07b]. Així paradoxalment, resulta molt més senzill l'estudi de les estructures finites reals que no pas de les perfectes. Per motius de convergència, els valors dels paràmetres del codi que controlen el nombre de termes tant en l'expansió en harmònics esfèrics com en la d'ones planes es prenen com a $LMAX = 9$ i $RMAX = 26$, respectivament. $LMAX$, és un nombre enter que determina el moment angular màxim que es considera en l'expansió en harmònics esfèrics. $RMAX$ és una variable real, expressada en unitats de la inversa de la constant de xarxa que defineix la longitud màxima dels vectors de la xarxa recíproca del pla 2D utilitzat per a l'expansió en ones planes. La descripció del sistema determina el camp transmès com una expansió, truncada, en ones planes en què, a cada ordre de difracció, li correspon un vector d'ona amb diferent direcció de propagació:

$$\mathbf{K}_{m,l}^+ = \left[\mathbf{k}_{||} + \mathbf{g}_{ml}, \pm \sqrt{k^2 - (\mathbf{g}_{ml} - \mathbf{k}_{||})^2} \right], \quad (4.1)$$

on $\mathbf{k}_{||}$ és la component del vector d'ones en el pla i $\mathbf{g}_{ml} = m \mathbf{g}_1 + l \mathbf{g}_2$; essent $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$ els vectors unitaris de la xarxa bidimensional del pla i m, l dos nombres enters. La intensitat de cada mode, relativa al camp incident, es designa per T_{ml}, R_{ml} , ja sigui en transmissió o bé en reflexió, i els modes T_{00} i R_{00} corresponen a la transmissió en la direcció normal a la superfície i la reflexió especular respectivament.

De la condició de conservació de les components tangencials del vector d'ona, en una geometria 2D compacta, s'obté la freqüència límit de difracció, expressada en unitats reduïdes:

$$\frac{a}{\lambda} \geq \frac{\sqrt{2}}{n} \sqrt{l^2 + \frac{(2m+1)^2}{3}}, \quad (4.2)$$

on n és l'índex de refracció del medi per on es propaga la llum difractada i el enters m i l determinen l'ordre de la difracció. Així, per a $n = 1$, l'equació 4.2 dóna el límit de difracció en aire, que és $a/\lambda \sim 1,63$. Per tant, en reflexió, i per $a/\lambda \leq 1,63$ no hi ha modes difractats i la reflexió total coincideix amb l'especular, vegeu la Figura 4.2 a.

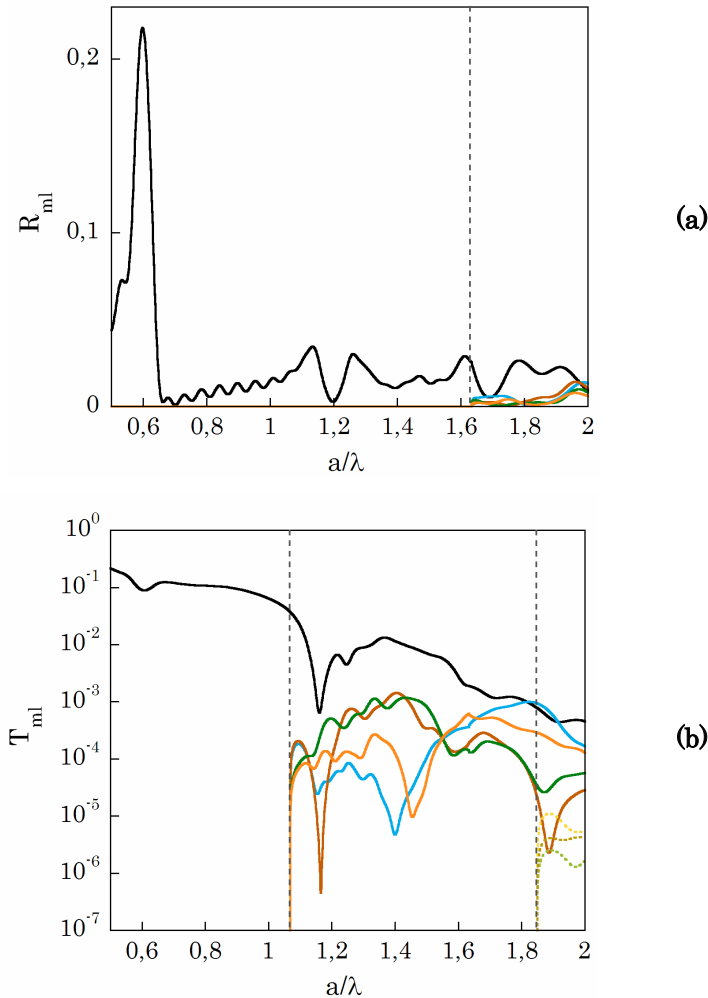


Figura 4.2 Intensitat dels diferents modes difractats, **(a)** en reflexió R_{00} , R_{1-1} , R_{-11} , R_{10} , R_{-10} , R_{01} , R_{0-1} i **(b)** en transmissió: T_{00} , T_{1-1} , T_{-11} , T_{10} , T_{-10} , T_{01} , T_{0-1} , T_{2-1} , T_{-12} , T_{21} , T_{1-2} , T_{11} , T_{-1-1} ; calculats mitjançant el mètode vectorial KKR per a un òpal en estructura fcc compacta, format per 10 plans cristal·logràfics [111] d'esferes, amb $\varepsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,1i$, en aire, damunt un medi semiinfinit amb $\varepsilon = 2,34$. Les línies verticals puntejades són només una indicació dels límits de difracció. Les gràfiques estan en funció de la freqüència en unitats reduïdes.

Tanmateix, els òpals reals estan normalment dipositats damunt d'un vidre. Si prenem $n = 1,53$ com a índex de refracció del suport, obtenim que els primers sis modes difractats en el vidre (que corresponen a $ml = 1-1, -11,$

10, -10, 01, 0-1) són no nuls per $a/\lambda \leq 1,07$, i que els següents ordres difractats ($m/l = -21, -12, 2-1, 1-2, 11, -1-1$) no apareixen fins a freqüències superiors a $a/\lambda \sim 1,85$. La Figura 4.2 b mostra la intensitat dels modes difractats en transmissió per a un òpal dipositat damunt un substrat de vidre semiinfinit.

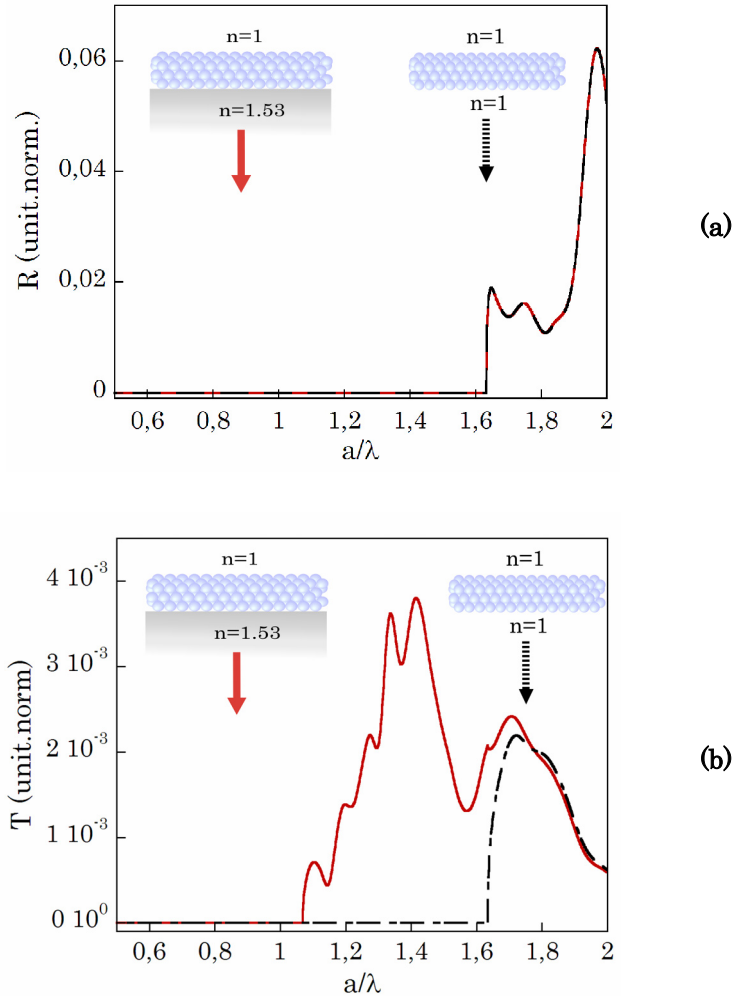


Figura 4.3 (a) Suma de la contribució de tots els modes difractats, $\sum_{m,l \neq 0} R_{ml}$, en reflexió per l'òpal de la Figura 4.2 (corba vermella contínua) i del mateix òpal però envoltat d'aire (corba negra discontinua). (b) Suma de la contribució de tots els modes difractats, $\sum_{m,l \neq 0} T_{ml}$, en transmissió per l'òpal de la Figura 4.2 (corba vermella contínua) i del mateix òpal però envoltat d'aire (corba negra discontinua).

En tot cas, cal tenir present que finalment els modes difractats han de passar a aire ja que el suport és finit. D'altra banda, fins i tot si es considera

que el suport és semiinfinit, la influència del substrat no és massa rellevant en el rang d'energia que estudiem. La Figura 4.3 a demostra que, en reflexió, la suma de l'energia transportada pels modes difractats és, com podríem esperar, independent de la presència del vidre. Pel que fa a la transmissió, cal adonar-se també que per a $a/\lambda \leq 1,63$ el mode T_{00} és encara el mode dominant i, per tant, el responsable principal de la transmissió ja que transporta més energia que no la suma de tots els altres modes, $\sum_{m,l \neq 0} T_{ml}$, vegeu la Figura 4.3 b. Així, tot i la gran complexitat dels processos de difusió de cada esfera que tenen lloc en el PC, per descriure el comportament de la llum en incidència normal als plans [111] i per freqüències $a/\lambda \leq 1,63$, només ens cal considerar el camp reflectit, que coincideix amb l'especular, i la transmissió en la direcció del feix incident. Aquesta discussió és important ja que sovint ha dut a confusió [Gar05], i ha creat també una certa controvèrsia [Nai07].

Per mitjà del mètode vectorial KKR és possible calcular el retard de fase introduït per l'estructura sota la incidència d'un feix en direcció cristal·logràfica ΓL de la xarxa fcc, en funció de la intensitat d'aquest feix incident. A partir dels retards introduïts en els camps elèctrics reflectits especularment i en la transmissió rectilínia, s'obté l'índex de grup utilitzant l'expressió:

$$n_g = c \frac{\partial k}{\partial \omega} = \frac{c}{L} \frac{\partial \theta}{\partial \omega}, \quad (4.3)$$

on L és la longitud del cristall, i c la velocitat de la llum en el buit. La velocitat de grup s'obté de manera trivial, és la inversa de l'índex de grup.

La Figura 4.4 mostra la fase introduïda al camp transmès en la direcció del camp incident, en incidència normal, quan es propaga a través de 10 plans [111] de cristall, tot variant el contrast d'índex entre les esferes i el medi, en funció de la freqüència. La Figura 4.4 mostra el corresponent índex de grup resultant d'aplicar la relació (4.3). Es pot observar que quan el contrast d'índex entre les nanoesferes i el medi és petit, la dependència de la fase en la freqüència és lineal però en augmentar aquest contrast d'índex deixa de ser-ho. Cal adonar-se que, fins i tot per a un contrast d'índex baix, de 1,4 o bé 1,6, la fase mostra trets més complexos i exhibeix pendents o positius o negatius que es tradueixen en grans reduccions de la velocitat de grup o en comportaments superlumínics i fins i tot hi ha intervals espectrals en què el comportament d'aquesta fase dona lloc a índexs de grup negatius.

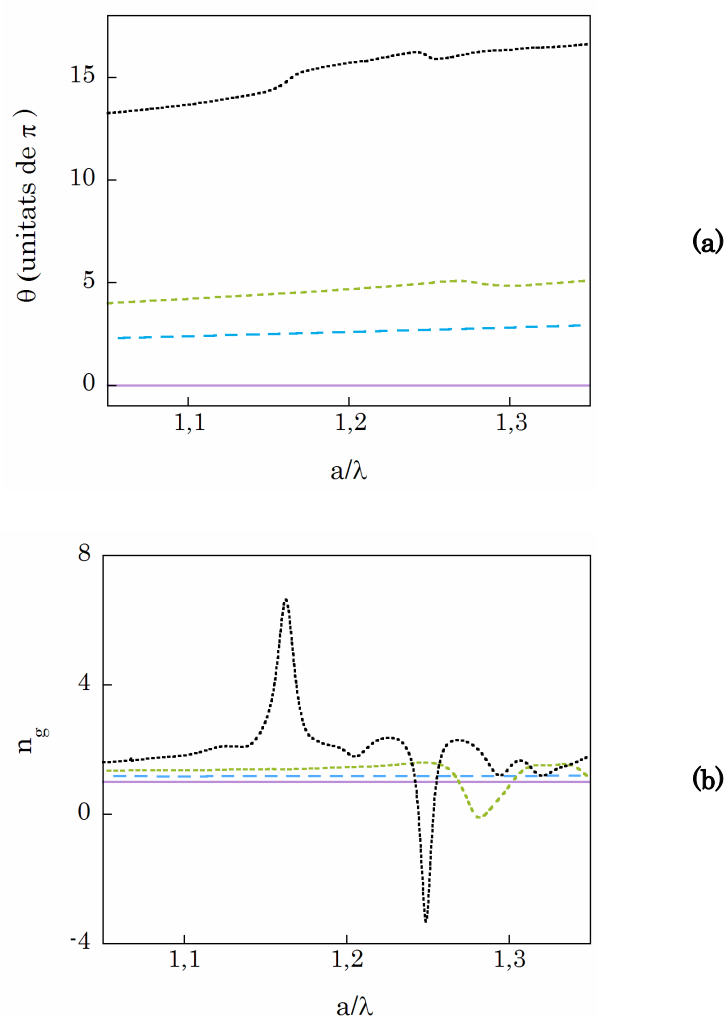


Figura 4.4 (a) Fase introduïda al camp transmès en la direcció ΓL en la propagació a través de 10 plans [111]. (b) Velocitat de grup tot variant la part real de la constant dielèctric a de les esferes, $\text{Re}(\epsilon_{\text{pol}})$, en funció de la freqüència en unitats reduïdes: $\text{Re}(\epsilon_{\text{pol}}) = 1$ corba contínua lila, $\text{Re}(\epsilon_{\text{pol}}) = 1,5$ corba discontinua (---) blava, $\text{Re}(\epsilon_{\text{pol}}) = 2$ corba discontinua (-·-), $\text{Re}(\epsilon_{\text{pol}}) = 2,5$ corba de punts negra.

4.2.2. Factors determinants de la velocitat de grup en òpals primers

En un òpal real, el caràcter de la velocitat de grup no depèn solament de la geometria de cristall i del contrast d'índexs, ja que el gruix del cristall i la presència d'imperficcions hi tenen un paper crucial. Per a òpals amb una

geometria fcc compacta fets d'esferes de poliestirè en aire trobem que en el rang estudiat, $1,05 \leq a/\lambda \leq 1,35$, existeixen tres freqüències per les quals el cristall presenta comportaments anòmals en la velocitat de grup: $a/\lambda \sim 1,15$, $a/\lambda \sim 1,25$ i $a/\lambda \sim 1,3$. La posició espectral on apareixen aquests comportaments depèn del valor de la constant dielèctrica de les esferes, tant de la part real com de la imaginària, i també queda afectada pel gruix de l'òpal. Designarem les regions espectrals de velocitat de grup anòmala amb les lletres *A*, *B*, i *C*, vegeu la Figura 4.5 .

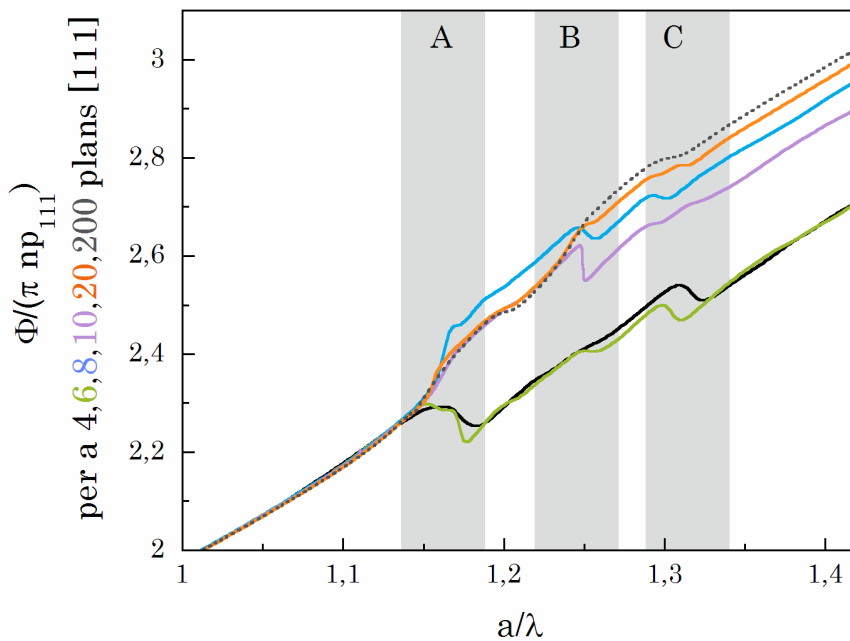


Figura 4.5 Fase introduïda, expressada en unitats de π i nombre de plans [111], en la propagació d'un camp en la direcció ΓL d'un òpal en geometria fcc compacta per a diferents gruixos de cristall, expressat en termes de nombre de plans [111]; representat en funció de la freqüència en unitats reduïdes. En aquest càlcul s'han considerat esferes amb constant dielèctrica $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5 + 0,06i$ en aire, $\epsilon_a = 1$.

Estudiem, en primer lloc, la fase introduïda en un camp elèctric transmès en la direcció ΓL d'un òpal. Per a un medi homogeni la dependència de la fase en la freqüència és lineal. Per un PC la forta anisotropia de la distribució de la constant dielèctrica del medi fa que aquest comportament lineal es trunqui en les posicions espectrals *A*, *B* i *C*, definides abans. Així, en la posició *A* té lloc una bifurcació en el pendent de la fase i si, donat un determinat valor de la part imaginària de la constant dielèctrica de les esferes, s'augmenta el gruix del cristall, s'observa que aquest pendent és negatiu per a pocs plans [111], però esdevé positiu en augmentar les dimensions del cristall. Aquest salt en el signe del pendent

també té lloc en la posició B, però si per $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,06i$ s'esdevé en A entre 6 i 7 plans, vegeu la Figura 4.5 ; en B té lloc per a un nombre més gran de plans, entre 10 i 20. Contràriament, en la posició C no té lloc cap canvi de signe, però s'hi observa també un canvi abrupte del pendent, com a conseqüència del caràcter finit de l'estructura. El fort pendent negatiu se suavitzava, en aquest cas, en augmentar el gruix de l'òpal considerat.

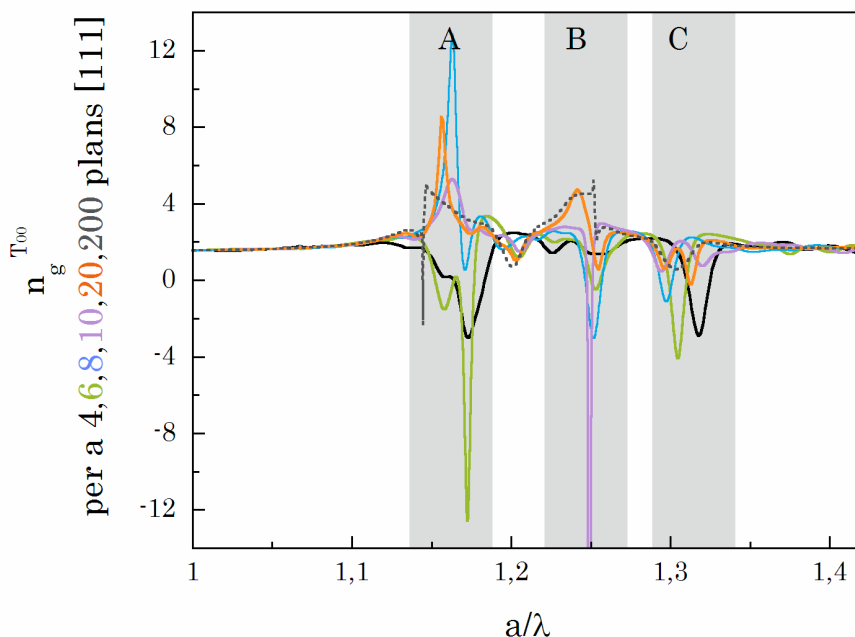


Figura 4.6 Índex de grup en funció de nombre de plans, obtinguts a partir de les fases de la Figura 4.5 representats en funció de la freqüència en unitats reduïdes. En aquest càlcul s'han considerat esferes amb constant dielèctrica $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,06i$, en aire, $\epsilon_a = 1$.

Aplicant la relació (4.3) es pot calcular el corresponent índex de grup. La Figura 4.6 mostra que el pendent negatiu per a làmines fines d'òpal formades per pocs plans té associat un índex de grup negatiu que, segons el nombre de plans pot esdevenir positiu i donar lloc tant a llum lenta com a efectes superlumínics. En la posició espectral A el comportament de llum lenta no és tan significatiu en augmentar força, fins a 200, el nombre de plans [111] ja que tot i persistir el caràcter, l'índex de grup disminueix, llevat d'alguna ressonància. Aquest resultat pot semblar aparentment contrari a les grans reduccions de la velocitat de grup predites per la teoria de bandes per a estructures perfectes amb les mateixes simetries. Així doncs, els efectes finits dels òpals reals, així com la difusió inelàstica deguda a imperfeccions o dislocacions, representada aquí mitjançant la part imaginària de l'índex de refracció de les esferes semblen ser factors limitants per a la llum lenta en el rang d'energies altes. En darrer lloc,

observem que, per a cristalls gruixuts, apareix també un rang de caràcter superlumínic entre A i B en què l'índex de grup tendeix a zero.

Pel que fa a la posició espectral C, el comportament anòmal de l'índex de grup està clarament associat a un efecte finit del cristall. Per a un cristall que presenti poques imperfeccions, amb $\text{Im}(\epsilon_{\text{sp}}) = 0,04$, la velocitat de grup és sempre superlumínica, negativa per a pocs plans i positiva en augmentar-ne el gruix. D'altra banda, la posició espectral C del mínim de l'índex de grup, en aquest cas, també depèn fortament del gruix.

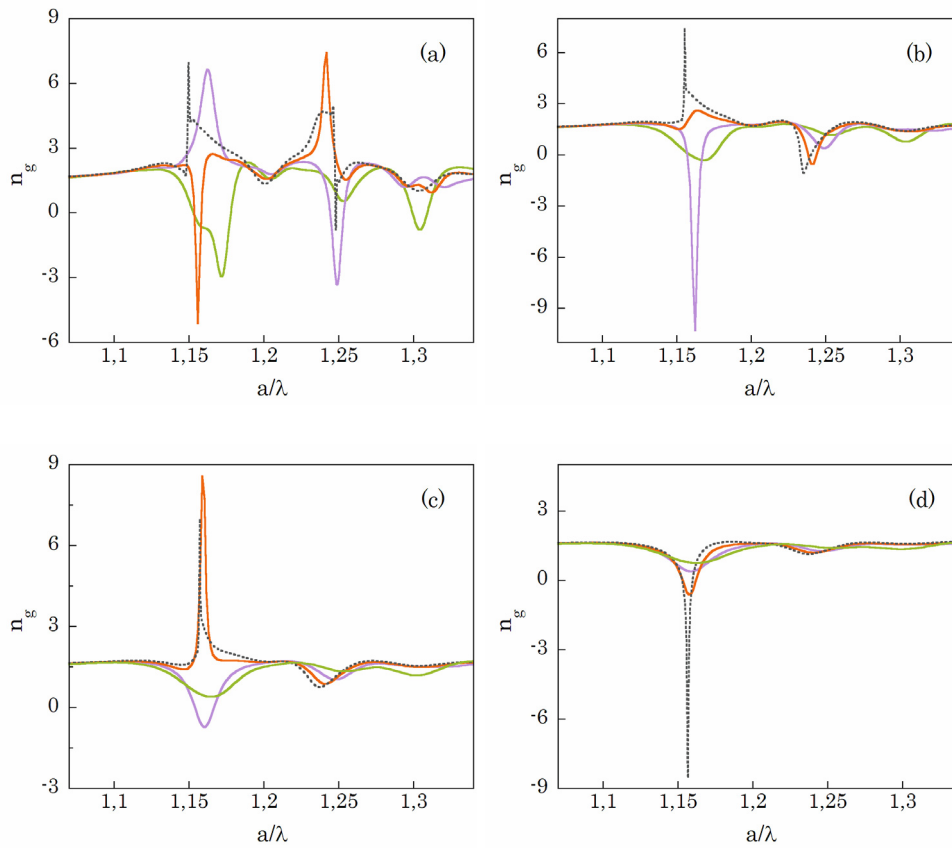


Figura 4.7 Índexs de grup corresponents a la direcció de propagació [111] d'un òpal format per una xarxa fcc d'esferes de poliestirè en aire, $\epsilon_a = 1$, i diferents valors de la constant dielèctrica de les esferes. **(a)** $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,06i$, **(b)** $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,10i$, **(c)** $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,14i$, **(d)** $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,18i$. Les corbes contínues de diferents colors corresponen a diferents gruixos de l'òpal: 6, 10, 20 plans [111], la corba discontinua correspon a 200 plans [111].

La Figura 4.7 mostra el comportament de l'índex de grup per a valors més grans de la part imaginària de la constant dielèctrica de les esferes, que descriu la difusió de Rayleigh causada per la presència d'imperfecions en la

xarxa. S'observa que, mentre que per a $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,04i$ el canvi de signe del pendent de la fase s'esdevé, en la posició espectral A, entre 6 i 7 plans, en augmentar la part imaginària de la constant dielèctrica, $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,06i$, té lloc entre 8 i 9 plans, per a $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,10i$ entre 11 i 12 plans i per a $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,14i$ entre 17 i 18 plans. Finalment, per a $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,18i$ trobem que en la posició A, l'índex de grup presenta sempre un mínim, fins i tot per a 200 plans [111], i acaba presentant valors negatius si el cristall és prou gruixut. De la mateixa manera, es pot apreciar un canvi de signe de l'índex de grup a B, per a $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,06i$, entre els gruixos corresponents a 10 i 20 plans [111]. Aquest canvi de signe no s'aprecia per a valors més grans de la part imaginària de la constant dielèctrica.

En la Figura 4.7 s'observa un altre fenomen interessant, un segon canvi de signe de la velocitat de grup, aquest cop entre 10 i 20 plans [111]. Aquest comportament el trobem només per a valors relativament petits de $\text{Im}(\epsilon_{\text{pol}})$, al voltant de $\text{Im}(\epsilon_{\text{pol}}) = 0,06$. Aquest és, però, un valor realista, en el sentit que és la component imaginària que correspondria a òpals sintètics presents a la literatura i considerats de gran qualitat [Won03, Gal04, Mig04, Dor07a].

La Figura 4.8 mostra en detall el comportament de la fase i del corresponent índex de grup, la regió A, per tres valors diferents de la constant dielèctrica de les esferes: $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,04i$, $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,06i$ i $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,10i$. Es pot apreciar a la Figura 4.8.a un segon canvi de pendent entre 10 i 14 plans [111] i també s'observa que encara hi ha tercer canvi de signe, entre 14 i 20 plans [111]. Per a $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,06i$, vegeu les Figura 4.8.c el segon canvi de pendent té lloc entre 10 i 20 plans [111], i encara canvia el caràcter entre 20 i 30. En el darrer cas estudiat, corresponent a les Figura 4.8.e s'aprecien salts en el comportament de la fase del camp propagant en la direcció [111] entre 10 i 14, 14 i 20, 20 i 30 i encara 30 i 40 plans [111].

Comparant la Figura 4.8.b, Figura 4.8.d, i la Figura 4.8.f, s'aprecia la gran influència que té la difusió inelàstica, especialment a bandes altes i com l'augment de la part imaginària de la constant dielèctrica de les esferes fa desaparèixer, progressivament, la complexitat del comportament de la fase. Quan la difusió inelàstica és més gran aquest efecte ja no s'observa en A. D'altra banda s'aprecia un comportament anàleg en B. Així en la Figura 4.8.b mentre que la velocitat de grup és negativa per a 10 plans [111], esdevé positiva per a una gruix de 20 plans [111], de nou negativa per a 30 i positiva per 40 plans [111]. En B, però, com que la freqüència és més gran que en A, l'efecte de l'absorció esmorteix aquestes oscil·lacions per a valors grans però encara moderats $\text{Im}(\epsilon_{\text{pol}}) = 0,1$. En aquest cas, a més, la posició espectral del mínim presenta una gran dependència en l'absorció.

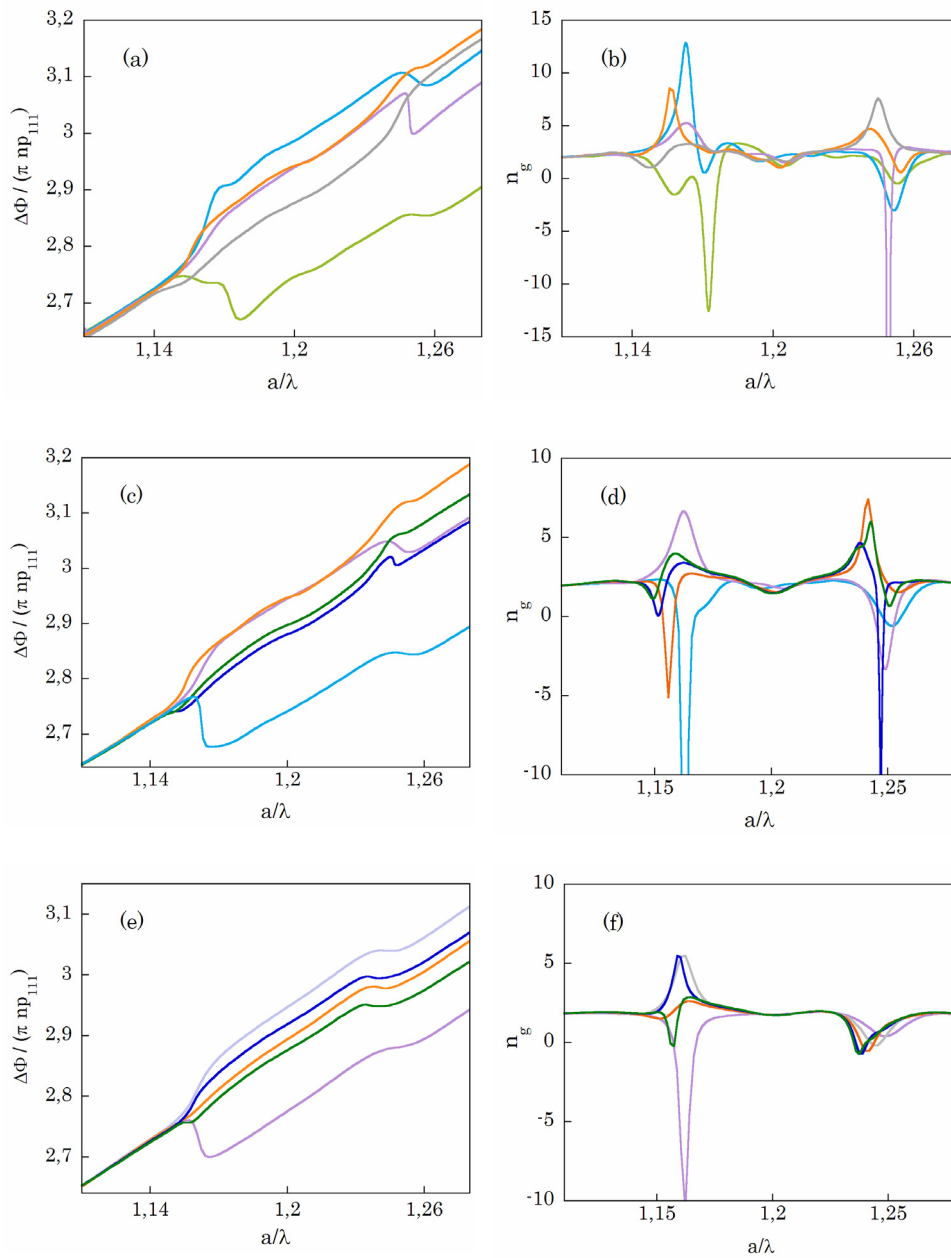


Figura 4.8 Fase **(a)** i índexs de grup **(b)** corresponents a la direcció de propagació [111] d'un òpal format per una xarxa fcc d'esferes de poliestirè, $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,04i$ en aire, $\epsilon_a = 1$. Fase **(c)** i índexs de grup **(d)** corresponents a la direcció de propagació [111] d'un òpal format per una xarxa fcc d'esferes de poliestirè, $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,06i$. Fase **(e)** i índexs de grup **(f)** corresponents a la direcció de propagació [111] d'un òpal format per una xarxa fcc d'esferes de poliestirè, $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5+0,1i$. Les corbes de diferents colors corresponen a diferents gruixos de l'òpal: 6, 8, 10, 14, 20, 30, 40 plans [111].

Per tal d'acabar d'estudiar la dependència de l'índex de grup en el caràcter finit de l'estructura, es representa en la Figura 4.9 el càlcul de l'índex de grup per a diferents gruixos de l'òpal, però mantenint constant la constant dielèctrica. Es pot apreciar que el gruix de l'òpal és un paràmetre que també introdueix un canvi de signe en el pendent de fase, exactament en les mateixes posicions espectrals A i B. A més, l'efecte de l'absorció comporta en general una reducció de les fluctuacions de la velocitat de grup.

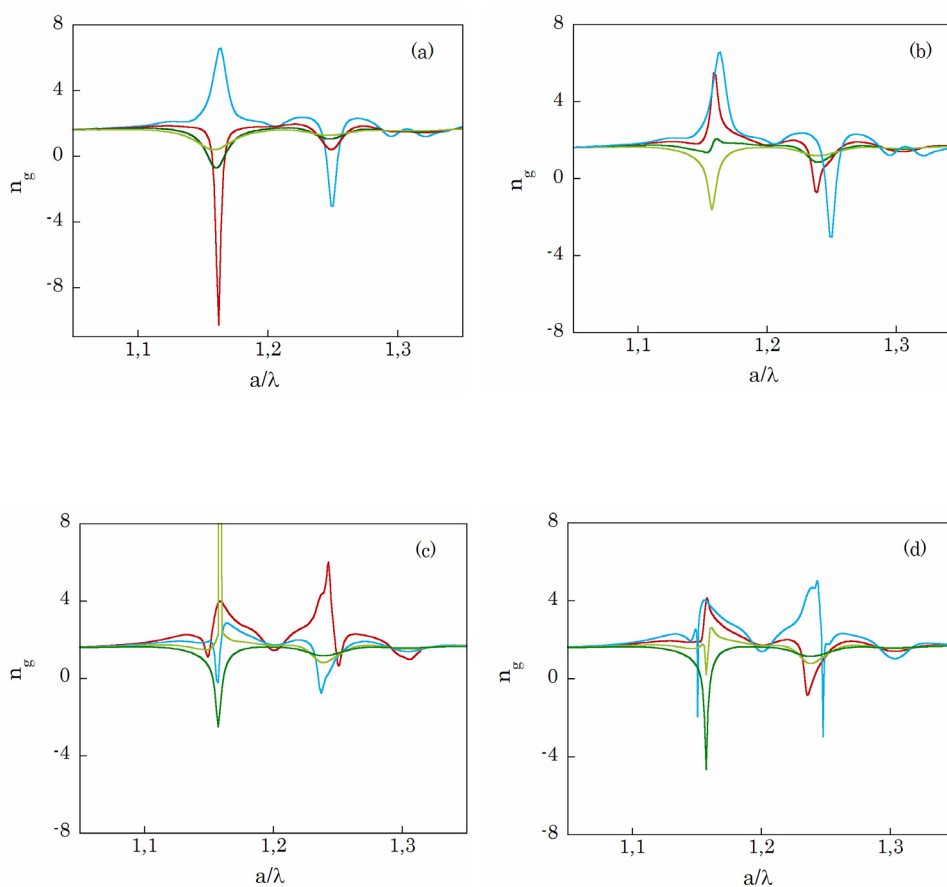


Figura 4.9 Índexs de grup corresponents a la direcció de propagació [111] d'un òpal format per una xarxa fcc d'esferes de poliestirè en aire, $\epsilon_a = 1$, i diferents gruixos. **(a)** 10 plans [111], **(b)** 30 plans [111], **(c)** 40 plans [111] **(d)** 80 plans [111]. Les corbes de colors corresponen a diferents valors de la constant dielèctrica de les esferes: $\epsilon_{pol} = 2,5+0,6i$; $2,5+0,0i$; $2,5+0,14i$; $2,5+0,18i$.

4.3. CONTRASTACIÓ DELS RESULTATS AMB MESURES EXPERIMENTALS D'UN ÒPAL PRIM

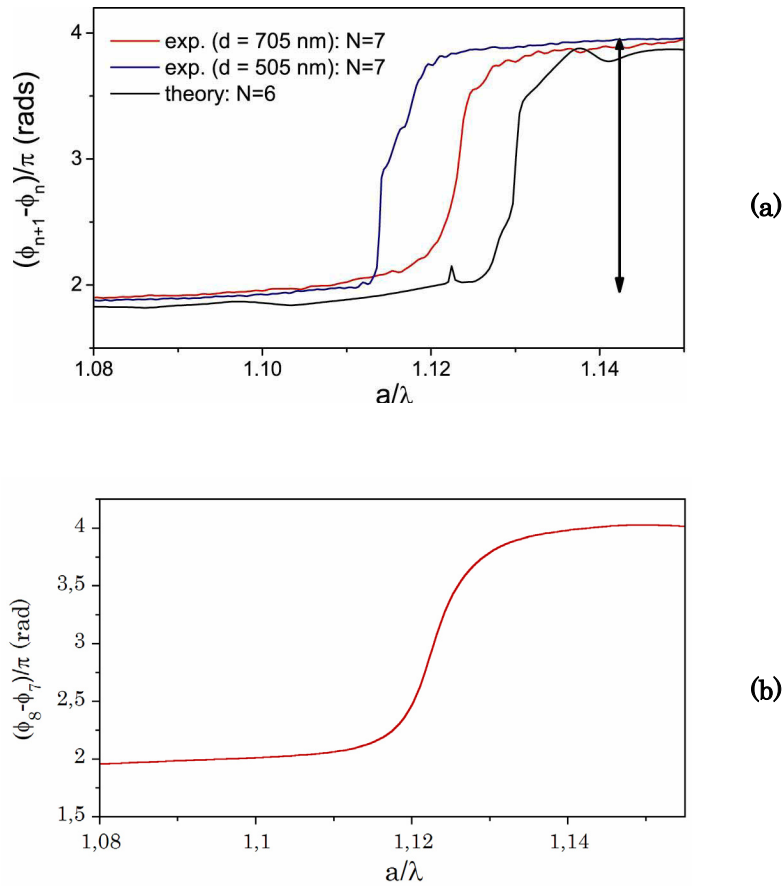


Figura 4.10 Diferència entre la fase introduïda al camp transmès en direcció ΓL en incidència normal, quan es considera un òpal format per 8 plans [111] i un altre format per 7 plans [111], expressada en funció de la freqüència reduïda. Les corbes blava i vermella de la gràfica (a) són les mesures experimentals de la Ref. [Gal07]; la gràfica (b) és el càlcul obtingut mitjançant el model vectorial KKR prenent $\epsilon_{\text{pol}} = 2,6+0,575i$ per a les esferes.

En un treball recent, J. F. Galisteo et al. van utilitzar la interferometria amb llum blanca per mesurar la fase introduïda al camp transmès en òpals sintètics compactes, d'esferes de poliestirè de 505 nm i 705 nm de diàmetre [Gal07]. Per tal d'obtenir la fase absoluta introduïda per la mostra al camp transmès cap endavant, en incidència normal, en la direcció [111] de la xarxa, es pot ajustar que la fase tendeixi a zero per a freqüències petites, i així també s'obté, a més, el gruix de la mostra. Així

varen determinar la fase introduïda per una estructura fcc d'esferes de poliestirè per a diferents gruixos d'òpal corresponents a diferents nombres de plans [111]. Van observar que la dependència lineal de la fase en la freqüència presentava un salt de pràcticament 2π radians quan la mostra passava de 7 a 8 plans, vegeu la Figura 4.10.

Tal i com s'exposa a l'apartat anterior, amb l'ajuda del model vectorial KKR es calcula la fase introduïda al camp transmès cap endavant introduint com a paràmetres només la constant dielèctrica de les esferes i el nombre de plans. Mirant la diferència entre les fases introduïdes per a 7 i 8 plans [111] comprovem que, efectivament, el salt correspon pràcticament a 2π radians i que el perfil s'ajusta també al salt obtingut experimentalment, vegeu la Figura 4.10. Cal esmentar que en aquest càlcul s'ha tingut en compte que, en els òpals reals, les esferes de poliestirè presenten una pèrdua d'esfericitat en el procés de cristallització [Bot09a, Loz09b], que correspon a una excentricitat del 2 %. Com que aquesta lleu el·lipticitat de les nanoesferes afecta la constant de xarxa a , comporta un lleuger corriment en la freqüència en unitats reduïdes. El valor de la part real de la constant dielèctrica de les esferes s'ha pres d'acord amb la dispersió que presenten [Ma03].

El salt de la fase coincideix amb el mínim de l'espectre de transmissió de la mostra. Es pot comprovar que tant la transmissió normal en direcció ΓL dels òpals de la Ref. [Gal07], que es representa en la Figura 4.11.a, com les simulacions teòriques de la Figura 4.11.b, mostren aquest mateix mínim en la transmissió però de manera pràcticament independent del gruix de la mostra.

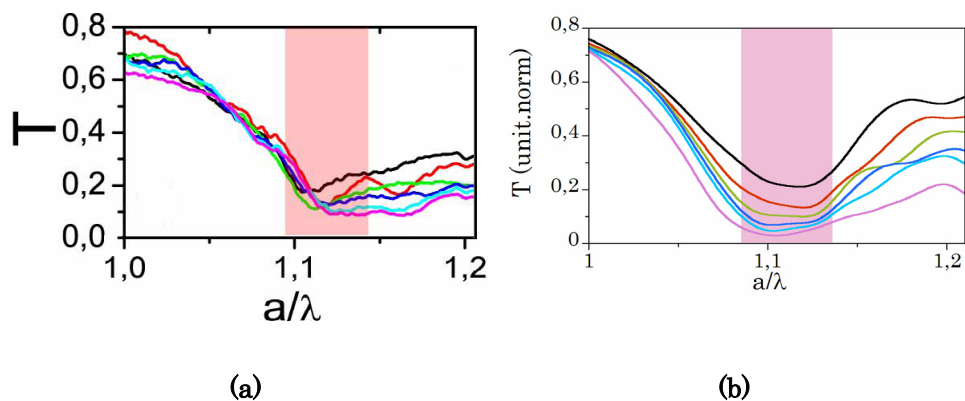


Figura 4.11 Transmissió en direcció ΓL d'un òpal compacte d'esferes de poliestirè, expressat en termes de la freqüència reduïda. Les corbes de la gràfica (a) són les mesures experimentals de la Ref. [Gal07]; les de la gràfica (b) són el càlcul obtingut mitjançant el model vectorial KKR prenent $\epsilon_{\text{pol}} = 2,6 + 0,575i$ per a les esferes. En tots dos casos el codi de colors de les corbes correspon al nombre de plans [111]: 4, 5, 6, 7, 8, 9.

Finalment, en la Ref. [Gal07] s'obté l'índex de grup associat a aquestes fases amb el mateix procediment que es descriu en l'apartat anterior d'aquest capítol, a partir de la relació (4.3). En aquest cas l'índex de grup és negatiu per a pocs nombres de plans [111] i presenta un canvi de signe entre 7 i 8 plans, esdevé positiu i dona lloc a llum lenta. L'índex de grup teòric, obtingut a partir de la fase calculada, reproduïx perfectament els resultats experimentals i presenta el mateix salt exactament per al mateix nombre de plans.

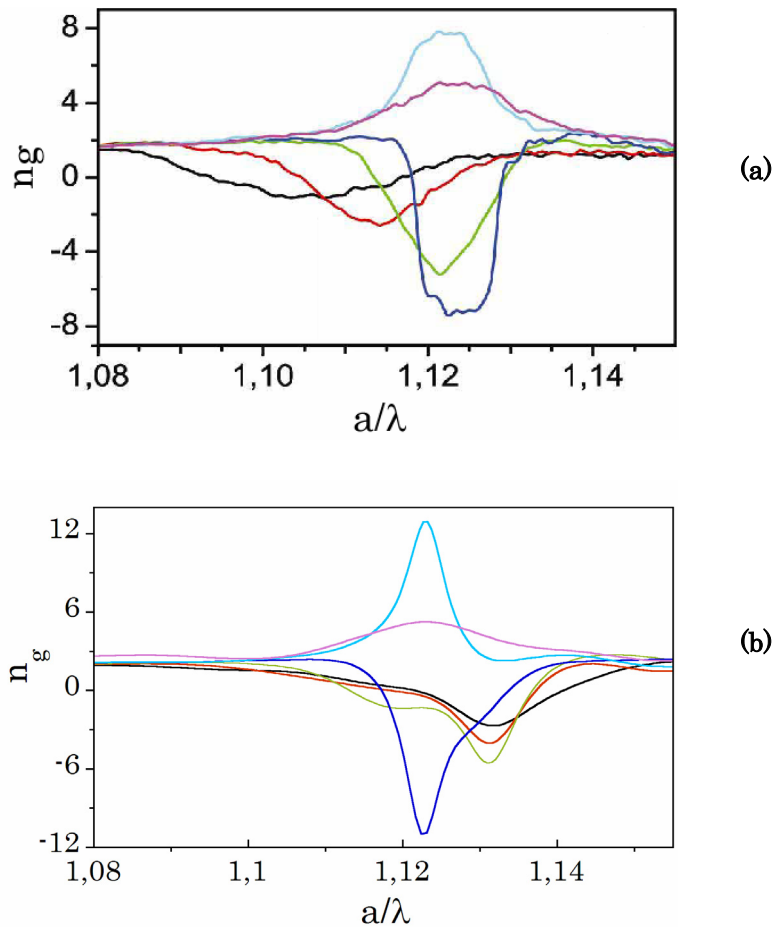


Figura 4.12 Índex de grup en direcció ΓL quan es d'un òpal compacte d'esferes de poliestirè en aire, expressat en termes de la freqüència reduïda. Les corbes de la gràfica (a) són les mesures experimentals de la Ref. [Gal07]; les de la gràfica (b) són el càlcul obtingut mitjançant el model vectorial KKR prenent com a constant dielèctrica de les esferes $\epsilon_{\text{pol}} = 2,6 + 0,575i$. En tots els casos, el codi de colors de les corbes correspon al nombre de plans [111]: 4, 5, 6, 7, 8, 9.

La Figura 4.12 mostra la comparació entre aquests índexs de grup experimentals i teòrics. Pensem que el model exposat explica de manera molt satisfactòria els resultats experimentats, fet que demostra que prediu acuradament la velocitats de grup d'òpals finits i reals. D'altra banda, el fet

que l'índex predit presenti una fluctuació lleugerament més gran i una amplada espectral menor que l'experimental, és clarament atribuïble al fet que la dispersió del 3 % en el diàmetre de les esferes no ha estat contemplada en els càlculs teòrics. L'efecte de la introducció d'aquest paràmetre s'ha demostrat que és justament el de reduir, suavitzar les ressonàncies i ampliar-ne l'amplada [Bot04, Dor07b]. Finalment, existeix un petit desajust espectral en la posició dels mínims d'índex de grup per a pocs conjunts de plans que sembla tenir un origen menys clar.

A més, pensem que un aspecte rellevant del bon ajust dels índexs de grup, en aquets cas, és que el càlcul teòric ha estat obtingut a partir de la fase introduïda, sota incidència normal als plans [111] de l'estructura fcc al en el mode 00, és a dir, al camp transmès també en direcció ΓL . Aquest fet està d'acord amb la discussió que s'exposa en la Secció 4.2. Per tant, pensem que aquest comportament cal atribuir-lo, d'una banda al caràcter finit de l'estructura i de l'altra a les ressonàncies que tenen en la làmina de cristall justament per les freqüències considerades [Dor07b], però no a efectes difractius com sembla apuntar la Ref. [Gal07].

4.4. CONCLUSIONS

Podem concloure que mitjançant el model vectorial KKR hem determinat l'índex de grup en la direcció cristal·logràfica ΓL d'un òpal compacte d'esferes de poliestirè en aire d'estructura fcc. Aquest model ens permet descriure òpals reals, finits, i modelitzar la difusió inelàstica deguda a imperfeccions de la xarxa mitjançant la introducció d'una part imaginària en la constant dielèctrica de les esferes. Hem estudiat el rang espectral $1,05 \leq a/\lambda \leq 1,35$, en què la longitud d'ona és de l'ordre que la constant de xarxa o bé més petita, i, per tant, l'anomenem d'energies altes. En aquestes condicions, la propagació lineal en incidència normal està determinada pels camps reflectit especularment i transmès cap endavant. Hem obtingut l'índex de grup a partir del retard introduït per l'estructura en la fase del camp transmès. Hem vist que, en aquest rang, existeixen tres posicions espectrals per a les quals la velocitat de grup presenta un comportament anòmal. En aquestes posicions no només s'observa el fenomen de llum lenta predit per a estructures perfectament periòdiques i infinites [Sak05], sinó que s'observen fortes fluctuacions de la velocitat de grup predita, que esdevé superlumínica, positiva o negativa, depenent de les propietats del cristall. Hem estudiat l'aparició d'aquests comportaments en funció del gruix de l'òpal i de la part imaginària de la constant dielèctrica de les esferes. Quan l'absorció és petita, les fluctuacions hi són presents fins i tot per a un gran número de plans, fet que indica que el caràcter finit del cristall té un paper determinant fins i tot per a òpals relativament gruixuts. Per a extincions

més grans els comportaments se suavitzen i no s'assoleixen velocitats de grup tant petites com les que es podrien esperar, fins i tot per a un òpal format per una apilament de fins a 200 plans [111]. En el rang d'energies altes d'una estructura periòdica finita en 3D, els aspectes reals com les imperfeccions i efectes finits, ja no poden ser considerats una pertorbació menor, sinó que són determinants i dominen la propagació de la llum [Bot09b, Dor07a, Eng06].

Hem reproduït els resultats experimentals de la mesura de la fase introduïda en el camp transmès per un òpal prim de la Ref. [Gal07]. En aquest treball, s'observa que l'índex de grup associat a la fase mesurada dona lloc no només a llum lenta, sinó a velocitats superlumíniques i índexs de grup negatius segons el nombre de plans de la mostra. Les prediccions teòriques fetes mitjançant el procediment descrit en la Secció 4.2 s'ajusten a les observacions experimentals. Contrastació dels resultats amb mesures experimentals d'un òpal prim. També en aquest darrer cas veiem que és molt difícil establir una identificació directa entre la velocitat de grup anòmala mesurada en els òpals prim i els modes plans de l'estructura de bandes a energies altes. El desordre present en la xarxa, l'absorció i els efectes finits semblen ser factors limitants per a les baixes velocitats de grup predites en aquest rang espectral d'estructures 3D periòdiques.

En darrer lloc, volem esmentar que malgrat que es destinen grans esforços a millorar la qualitat de les mostres i evitar les imperfeccions estructurals en PCs en 3D, justament la presència de difusió causada pel desordre dona lloc a un comportament molt més ric del que s'esperava. Pensem que la propagació anòmala de la llum en estructures tridimensionals periòdiques podria fins i tot ser profitosa per a determinades aplicacions que requereixen un control de la velocitat de propagació de la llum.

4.5. CONCLUSIONS

By means of vector KKR model we have been able to determine the group index in the crystallographic direction ΓL of a thin opal film made of polystyrene nanospheres in air in an fcc structure. This model enables us to describe real, finite opals, and to account for inelastic scattering due to lattice imperfections through the introduction of an imaginary part in the dielectric constant of the spheres. We have studied the high energy spectral range, $1.05 \leq a/\lambda \leq 1.35$, in which the wavelength of light is in the order of or smaller than the lattice constant. In such conditions, linear propagation at normal incidence is determined by the specularly reflected and forwardly transmitted fields. We have obtained the group index from the delay

introduced by the structure to the phase of the forwardly transmitted field. We have shown that, in this range, there are three spectral positions for which the group velocity exhibits an anomalous behaviour. In such positions not only the phenomenon of slow light, predicted for perfectly periodic and infinite structures is observed [Sak05], but we also observe strong fluctuations of the group velocity which becomes superluminal, positive or negative, depending on the crystal properties. We have studied the group velocity behavior depending on the opal thickness and on the imaginary part of the dielectric constant. For small absorptions, fluctuations persist even for a large number of planes, indicating that the finite character of the structure plays a crucial role even for relatively thick samples. For greater extinctions the oscillations smooth and group velocity does not attain the expected low values, even for thick opals formed by 200 [111] layers. In the high energy range of a finite 3D periodic structure, real aspects like imperfections and finite effects, may no longer be considered as a minor perturbation, since they come to dominate light propagation [Bot09b, Dor07a, Eng06].

The above calculated group index explains or even reproduces previously reported experimental results for thin samples of Ref. [Gal07]. In this work, the group index associated with the experimentally measured phase of the transmitted field not only presents slow light, but also superluminal group velocity and even negative group index behaviours depending on the number of [111] layers of the sample. The theoretical predictions, obtained following the procedure described in Section 4.2, match the experimental observations. In this case, we also see that a direct identification between the measured anomalous group velocities, for a thin opal film with extinction, and the predicted propagating low dispersion modes of the band structure, for an ideal infinite PC, seems difficult to establish. Lattice disorder, absorption and finite size effects may represent a limiting factor to the predicted attainable minimum group velocities at that energy range.

Finally, we see that although great effort has always been made to avoid structural imperfections in 3D PCs we find that it is precisely disorder which gives rise to interesting new optical properties. We believe that the rich behaviour of the anomalous group velocity of such 3D periodic photonic nanostructures could even be advantageous for some applications.

Capítol 5

Generació de llum en el rang d'energies altes d'un òpal prim

Índex del Capítol 5

5.1	INTRODUCCIÓ	109
5.2	FABRICACIÓ I CARACTERITZACIÓ D'UN ÒPAL NO LINEAL.....	110
5.2.1	Preparació de l'òpal no lineal	110
5.2.2	Caracterització òptica de l'òpal	112
5.3	INTERACCIÓ NO LINEAL EN EL RANG DE VELOCITAT DE GRUP ANÒMALA.	114
5.3.1	Mesura de la generació de segon harmònic en el rang d'energies altes	115
5.3.2	Anàlisi de l'observació quant a la velocitat de grup a energies altes	118
5.4	CONCLUSIONS	123
5.5	CONCLUSIONS	124

5.1 INTRODUCCIÓ

La majoria de les aplicacions basades en les propietats especials que ofereixen els cristalls fotònics per controlar la interacció entre la radiació i la matèria es basen en la resposta d'aquestes estructures a energies baixes. Entre aquestes aplicacions algunes són en el camp de l'òptica no lineal. S'ha mostrat experimental i teòricament l'efectivitat de processos no lineals (NL) quadràtics en estructures que presenten ordenació tridimensional (3D) com ara cristalls col·loïdals. En el cas dels cristalls col·loïdals NL, s'ha vist que la pròpia periodicitat de l'estructura proporciona un mecanisme de compensació per a la concordança de fase que permet la interacció quadràtica eficient, i el trencament local de la simetria en la superfícies dels col·loïdes permet una generació de segon harmònic, *second harmonic generation* (SHG) [Mar97a, Tru98], visible fins i tot a ull nu [May06].

Darrerament s'ha aprofundit en la comprensió de la resposta òptica de distribucions finites periòdiques en el rang d'energies altes [Gar05, Gal07, Dor07a, Dor08]. Els òpals sintètics són candidats perfectes per a l'estudi de la resposta òptica a energies altes, ja que poden ser sintetitzats amb gran qualitat i ofereixen també una gran versatilitat [Jua05, Mih06]. Poden ser invertits i infiltrats modificant-ne les propietats, especialment en aquest interval; o bé poden ser manipulats per crear estructures encara més complexes [Bla06]. A més, s'ha descobert que, a energies altes, aquestes estructures presenten unes propietats complexes que donen lloc a comportaments físics nous, com ara la velocitat de grup anòmala, descrita en el Capítol 4 [Bot09b]. En particular, la reducció de la velocitat de grup afavoreix la interacció entre la radiació i la matèria i pot donar lloc a aplicacions interessants en el camp de l'òptica no lineal [Slu03]. I, encara explorant les possibilitats de l'anomenada llum lenta, s'estudien també els efectes d'orde superior en la dispersió de la velocitat de grup per polsos molt curts en fibres de cristall fotònic [Eng06].

En aquest capítol presentem el que pot ser la primera demostració experimental de generació de segon harmònic a bandes altes d'un òpal prim i l'estudiem el patró de generació quant a la velocitat de grup lineal de la mostra [Sol04].

En la Secció 5.2 es descriu el procés de fabricació d'un òpal NL prim d'esferes de poliestirè recobertes per un cromòfor NL. L'òpal es caracteritza òpticament mitjançant els espectres de transmissió i reflexió. Aquests espectres s'ajusten mitjançant el model vectorial KKR en què es pren com a no nul·la la part imaginària de la constant dielèctrica.

En la Secció 5.3 es descriu la mesura experimental de generació de segon harmònic fora de la condició de concordança de fase per a l'òpal prim

en el rang d'energies altes. S'observa un augment de la generació per a les freqüències que presenten una disminució de la velocitat de grup.

Finalment, la Secció 5.4 recull les conclusions principals d'aquest capítol.

5.2 FABRICACIÓ I CARACTERITZACIÓ D'UN ÒPAL NO LINEAL

Per analitzar l'efecte que té la velocitat de grup anòmala en el rang d'energies altes en la interacció NL, s'ha fabricat un òpal prim NL per a la generació de segon harmònic. Com s'ha vist en el Capítol 4 la presència de defectes i imperfeccions és molt determinat en el comportament d'estructures periòdiques en 3D en el rang d'energies d'altres. Per això, els òpals sintètics són per la seva qualitat uns bons candidats per a l'estudi de la resposta òptica a energies altes.

5.2.1 Preparació de l'òpal no lineal

Abans de sintetitzar l'òpal, es modifiquen esferes monodisperses de poliestirè amb grups sulfat i carboxil, tot enllaçant químicament un cromòfor a la seva superfície. La molècula utilitzada és el cromòfor NL, Cristall Violeta (CV). El CV és un dels colorants orgànics sintètics més antics que es coneixen i ha estat principalment utilitzat en medicina per marcar bacteries o bé en histologia, com a indicador de pH, o bé en tints industrials [BAS84]. Les propietats òptiques no lineals del CV provenen de la seva estructura electrònica que tant adsorbida damunt una superfície com enllaçada dona lloc a un moment dipolar net. La Figura 5.1 mostra la formulació química de la molècula de CV.

Per enllaçar el CV a les molècules de poliestirè cal primer modificar-lo químicament: un dels grups dimetilamino presents a l'extrem dels anells aromàtics es canvia per un grup hidroxietilmetilamino. D'aquesta forma, és possible crear un enllaç èster entre el grup hidroxietil-metilamino i els grups carboxilats presents a la superfície de la nanoesfera [Mol05]. En la superfície de les nanoesferes també hi ha grups sulfats que no queden afectats per aquesta reacció i resten inalterats. Els grups sulfat són, en bona part, els responsables de la gran càrrega superficial de les esferes que és la que justament n'impedeix la coagulació. La repulsió electrostàtica entre les esferes és la que confereix estabilitat al col·loide i també contribueix al procés de cristallització de l'òpal. Les esferes, un cop modificades químicament, presenten una alta cobertura de CV en la seva superfície que

s'estima que és de l'ordre del 70 %. Aquests rendiments són propers a la màxima cobertura possible ja que, d'una banda, no tots els grups carboxilats són accessibles per tal de poder-hi enllaçar una molècula i, de l'altra, alguns dels que si ho són queden bloquejats per grups propers que ja han reaccionat. També cal tenir en compte la mida de la molècula de CV, que té una àrea d'uns 100 Å². A més, la presència del CV fa que les nanoesferes esdevinguin alhora més estables tèrmicament [Mol07].

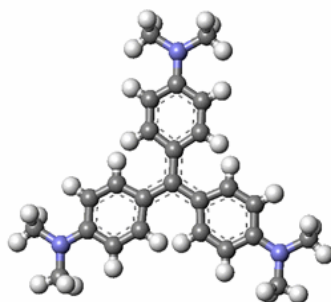


Figura 5.1 Formulació química de la molècula de Cristall Violeta. Les esferes grises representen Carbonis, les blanques Hidrogen i les blaves corresponen a Nitrogen. Imatge extreta de la Ref. [Col03]

Un cop obtingut el col·loide de làtex NL, s'aprofita la tendència natural de les esferes carregades a autoordenar-se en una configuració fcc compacta per construir la làmina fina de cristall. Per obtenir una mostra de qualitat, s'utilitza un mètode de cristallització conegut com a *spin coating*. Aquest mètode consisteix a dipositar una solució o dispersió de partícules damunt un suport i fer-lo girar a velocitats elevades per aconseguir una superfície homogènia de gran àrea en pocs minuts. Inicialment s'utilitzaven polímers com a solvent, fet que limitava el mètode a la utilització de partícules de diòxid de silici. El mètode ha estat millorat recentment, ara permet la utilització de solvents volàtils i de partícules de polímer [Mih06]. Ajustant la velocitat de rotació, es pot controlar el gruix així com fixar l'orientació de la mostra, cosa que pot donar lloc a òpals de gran qualitat òptica. En el nostre cas, s'han dipositat 10 capes d'esferes de poliestirè modificades, en orientació [111], damunt un suport de vidre. La Figura 5.2.a mostra una fotografia de l'òpal il·luminat amb llum blanca. S'hi pot observar que el patró de difracció presenta sis aspes que indiquen que la cara il·luminada presenta una simetria hexagonal. Això demostra que la capa visible és [111] de la geometria fcc. El color blavós de la mostra es pot atribuir a la molècula NL, el CV, que té un aspecte blavós. D'altra banda, la imatge també demostra que es tracta d'un òpal de bona qualitat, com corrobora la imatge *Scanning Electron Microscope* (SEM) de la superfície del cristall, en la que es pot apreciar la distribució hexagonal dels plans [111] Figura 5.2.b.

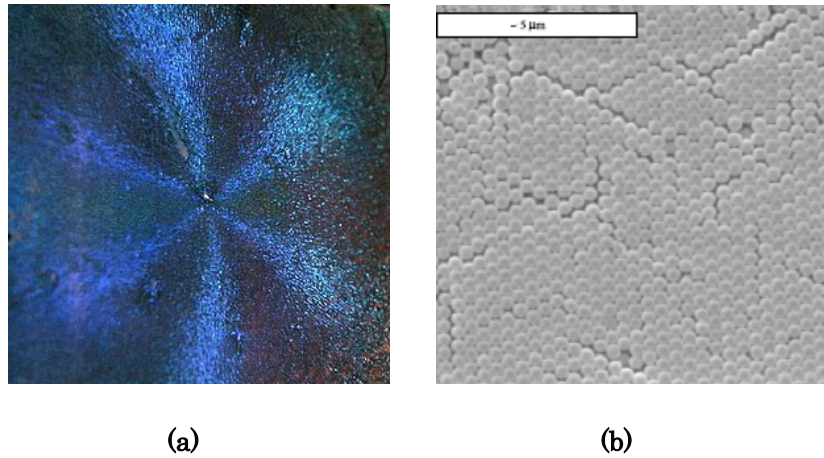


Figura 5.2 (a) Difracció de llum blanca d'un òpal d'esferes de poliestirè modificades amb CV enllaçat a la superfície. La simetria C_6 prové de l'ordenació estructural de la xarxa fcc. (b) Imatge per SEM de l'estructura on s'aprecia la distribució hexagonal dels plans [111] de l'estructura fcc de l'òpal. Imatges extretes de [MayPhD07].

5.2.2 Caracterització òptica de l'òpal

Per caracteritzar òpticament l'òpal es realitzen mesures de l'espectre de reflexió en funció de l'angle de propagació de la llum incident respecte a la normal a la superfície del cristall, és a dir, respecte a la direcció ΓL . Els espectres s'obtenen amb un espectrofotòmetre de doble feix i doble monocromador que treballa amb longituds d'ona de l'ultraviolat, visible i infraroig proper amb una resolució espectral de 0,2 nm. La Figura 5.3 mostra les mesures preses per a la reflectivitat de l'òpal des de la incidència normal, fins que el feix incident forma, en l'aire, un angle de 50° amb la direcció ΓL . Observem que per a la incidència normal el màxim de reflexió Bragg corresponent als plans [111] es troba al voltant dels 810 nm.

També es mesura la transmissió en incidència normal. Tant l'espectre de transmissió en incidència normal com el de reflexió es mostren en la Figura 5.4. L'espectre de transmissió està fortament afectat, absorció efectiva causada, especialment a longituds d'ona curta. L'absorció és causada per la difusió de Rayleigh, per la difusió incoherent deguda a la presència d'imperficcions de l'estructura i també per la pròpia absorció de la molècula NL. Es pot apreciar que, també per a longituds d'ona curta, tant la reflexió com la transmissió mostren fluctuacions que corresponen al comportament complex que ofereixen les distribucions 3D de materials dielèctrics en l'anomenat rang d'energies altes, quan la longitud d'ona és de l'ordre del paràmetre de xarxa o bé encara més petita.

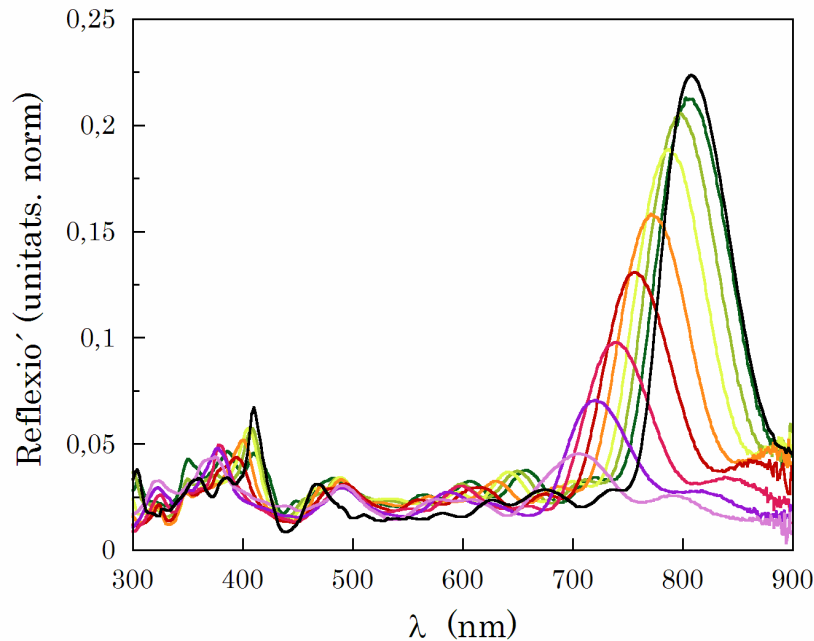


Figura 5.3 Espectre experimental de reflexió de l'òpal NL per diferents direccions de propagació relatives a la direcció cristal·logràfica ΓL , en funció de la longitud d'ona en el buit, λ . Les diferents corbes corresponen a les orientacions de: 0°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 40°, 45° i 50°.

Recentment s'ha demostrat que el mètode vectorial KKR dona molt bon resultat per descriure els espectres de transmissió i reflexió d'òpals reals quan s'introdueix una part imaginària en la constant dielèctrica de les esferes [Dor07a]. Aquesta part imaginària descriu la difusió de Rayleigh i la difusió inelàstica deguda a la presència d'imperficcions en la xarxa. Com ja hem fet en el Capítol 4, adoptem aquest model per calcular l'espectre de reflexió de l'òpal en incidència normal respecte als plans [111]. Com en aquell cas, i també per motius de convergència els paràmetres del codi que controlen el nombre de termes tant en l'expansió en harmònics esfèrics com en la d'en ones planes es prenen $LMAX = 9$ i $RMAX = 26$, respectivament. Calculem els espectres de transmissió i reflexió en la direcció ΓL per a un òpal format per 10 plans [111] d'esferes de poliestirè, amb constant dielèctrica $\epsilon_{pol} = 2,5 + 0,14i$, en l'aire ($\epsilon = 1$). Suposem que l'òpal es troba damunt un substrat semiinfinit de vidre amb $\epsilon_v = 2,34$. Per reproduir les dades experimentals ens ha fet falta considerar una component imaginària amb un valor pràcticament doble del que és necessari per descriure òpals de la literatura [Dor07a]. Pensem que cal atribuir aquest fet a la presència del cromòfor NL més que a una manca de qualitat de la mostra. Per tal de comparar les dades experimentals i les teòriques s'ha tingut en compte la geometria real de les nanoesferes de poliestirè quan formen part d'un òpal artificial compacte. En aquesta geometria les esferes es troben lleugerament

distorsionades a causa del procés de fabricació, i la seva geometria esdevé esferoïdal. Així doncs, s'ha considerat un òpal format per esferoides obllats amb una relació d'aspecte de 0,95. La Figura 5.4 mostra que l'ajust de la reflectivitat i transmissivitat calculades és excel·lent a primer ordre de reflexió de Bragg, ja que s'aconsegueix reproduir de manera simultània, tant la forma com l'amplada del mínim de transmissió i el màxim de reflexió. Així, el bon ajust es manté per a longituds d'ona menors que 450 nm, on es reproduïxen els principals màxims i mínims de les fluctuacions en aquest espectre.

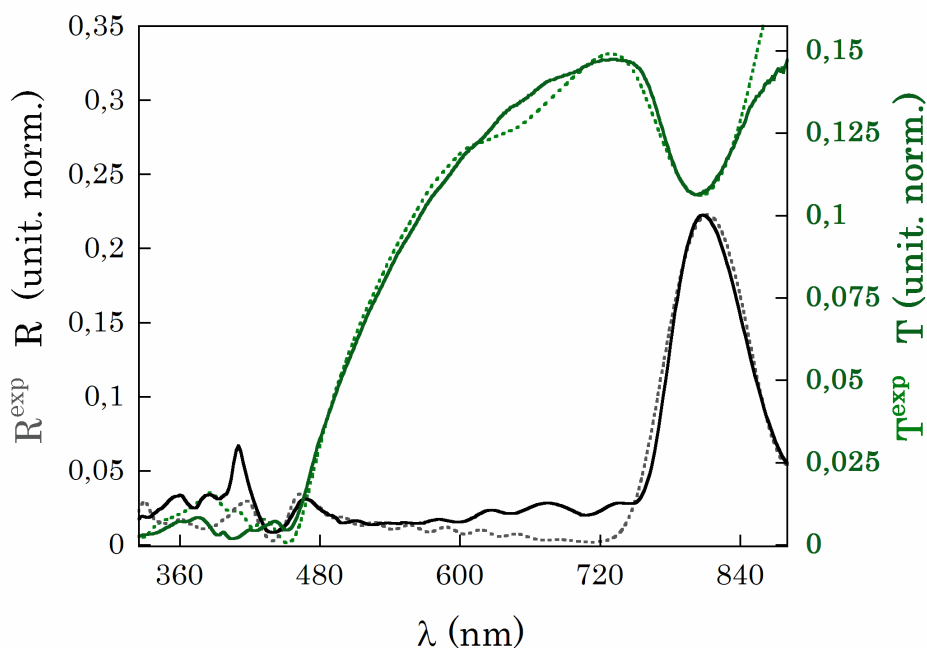


Figura 5.4 Les corbes negra i verd fosc contínues, mostren respectivament, els espectres experimentals de reflexió i transmissió, en funció de la longitud d'ona de la llum en el buit. Les corbes gris i verd clar discontinües representen les corresponents reflectivitat i transmissivitat teòriques obtingudes mitjançant el mètode vectorial KKR, per a un òpal format per 10 plans [111] d'esferes de poliestirè amb $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5 + 0,14i$.

5.3 INTERACCIÓ NO LINEAL EN EL RANG DE VELOCITAT DE GRUP ANÒMALA

Tal i com ja és sabut, el requeriment de no-centrosimetria que permet la contribució dels termes quadràtics en una interacció no lineal pot donar-se també en la superfície de separació entre dues estructures que, paradoxalment, presentin simetria d'inversió com és ara en les pròpies

interfícies d'una estructura centrosimètrica [Bot00, Mar02]. Aquí també hem volgut aprofitar aquesta propietat per dur a terme un experiment de SHG en el rang d'energies altes d'un òpal prim artificial no lineal. La Figura 5.5 mostra la comparació entre els espectres de reflexió i transmissió obtinguts per a la mostra i l'estructura de bandes d'un òpal en estructura fcc compacta d'esferes de poliestirè. Podem comprovar que en el rang d'energies altes, marcat per la zona gris de la figura apareixen les anomenades bandes planes i és aquí on l'espectre de reflexió mostra un comportament oscil·lant amb l'aparició de màxims i mínims. En aquesta regió espectral és on es realitza l'experiment de SHG.

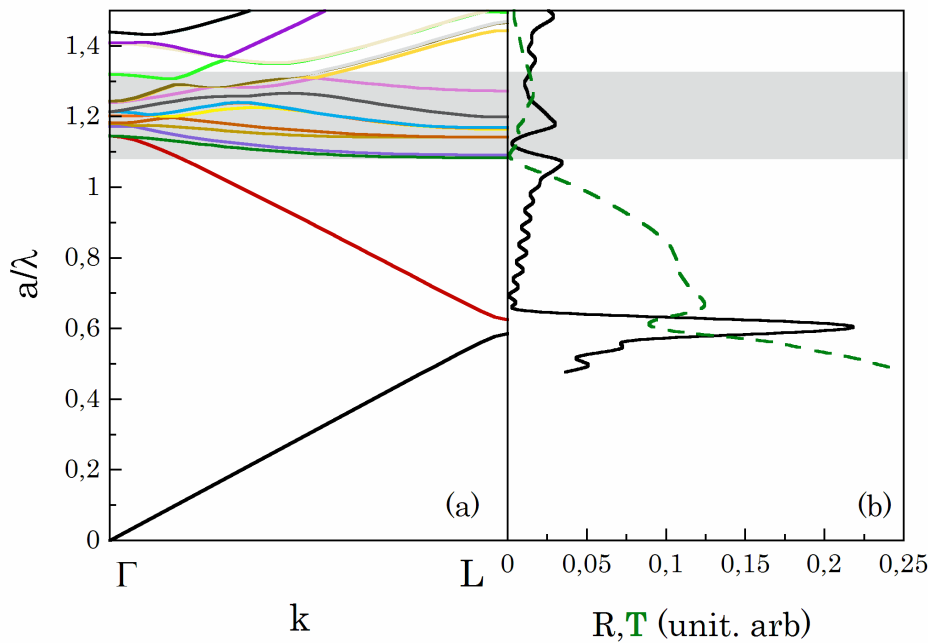


Figura 5.5 (a) Estructura de bandes a la direcció ΓL d'una òpal perfecte amb geometria fcc compacta, format per esferes amb $\epsilon_{pol} = 2,5$ en l'aire; expressada en unitats reduïdes, on a és el paràmetre de xarxa i λ la longitud d'ona. **(b)** Transmissió experimental en la mateixa direcció, corba negra de punts, i reflexió, corba negra sòlida, i expressades en les mateixes unitats.

5.3.1 Mesura de la generació de segon harmònic en el rang d'energies altes

Per estudiar la generació de segon harmònic en fa incidir normalment a l'òpal NL obtingut un feix provinent d'una laser de Ti:Safir amplificat que proporciona polsos 150 fs d'amplada a FWHM i amb una energia mitja, per

pols, de 1 mJ. Aquest làser té la propietat de ser sintonitzable al voltant dels 800 nm fet que permet fer un estudi espectral de la generació de segon harmònic en el rang de sintonia del làser, que és d'uns 100 nm. La Figura 5.6 mostra un esquema del muntatge experimental de l'experiment. El feix provinent del làser passa per un polaritzador i es focalitza damunt la mostra en una cercla d'uns 2 mm de diàmetre. El cristall se situa damunt una muntura rotatòria, amb l'eix de rotació perpendicular al pla d'incidència. La generació de segon harmònic direccional és filtrada, focalitzada en un monocromador i mesurada en un fotomultiplicador. La polarització del camp incident és TM, mentre que el segon harmònic (SH) generat és mesurat per a qualsevol polarització ja que es tracta d'una interacció quadràtica NL de superfície [Vid06]. Pensem que es tracta del primer experiment NL d'aquestes característiques, és a dir, en el rang d'ates energies d'un òpal.

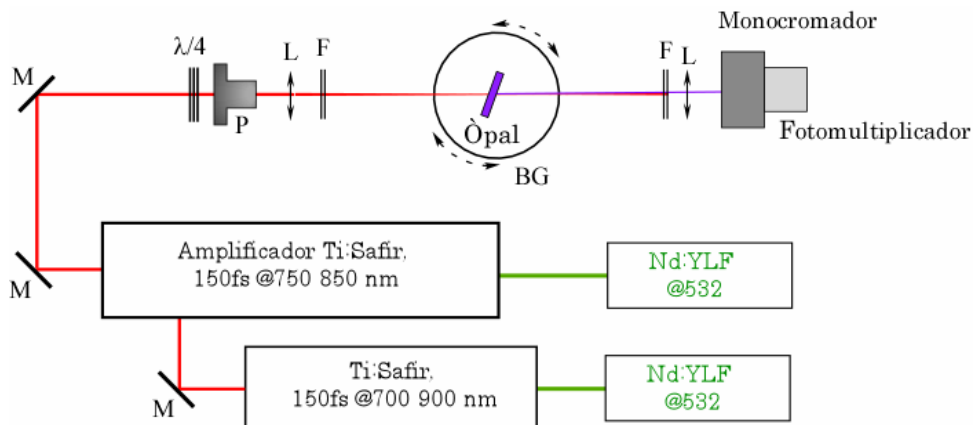


Figura 5.6 Esquema del muntatge experimental de la Ref. [May07b] per a la mesura de la SHG en un òpal prim NL. Els camps de bombeig, entre 740 nm i 860 nm, estan representats per línies vermelles, i el de SHG per la lila. Les sigles del dibuix corresponen a P: polaritzador, BG: base giratòria, L: lent, M: mirall, F: filtre.

En aquest cas, com ja s'ha comentat, tot i verificar-se la condició de no centrosimetria, en principi, no es verifica la condició de concordància de fase. Malgrat això, com que es tracta d'un òpal prim –amb una longitud aproximadament d'uns $3,5 \mu\text{m}$ – més curta que no la longitud de coherència de la interacció, NL s'espera una generació de SH feble. Els resultats obtinguts es recullen en la Figura 5.7 en funció de la longitud d'ona de la llum generada, en e buit. Quan la longitud d'ona del camp fonamental varia entre 840 nm i 760 nm, la longitud d'ona del camp de SH se situa en el rang d'energies altes de l'òpal. S'observa que, sota la incidència de radiació en la direcció normal als plans [111] del cristall, la intensitat del camp de SH generat no és constant sinó que creix entre els 420 nm i els 380 nm, en què sembla presentar un màxim. La davallada mesurada en el darrer punt

també es podria atribuir al fet que el làser es troba pràcticament al llindar de les seves limitacions i el pols disminueix en intensitat en tenir un eixamplament.

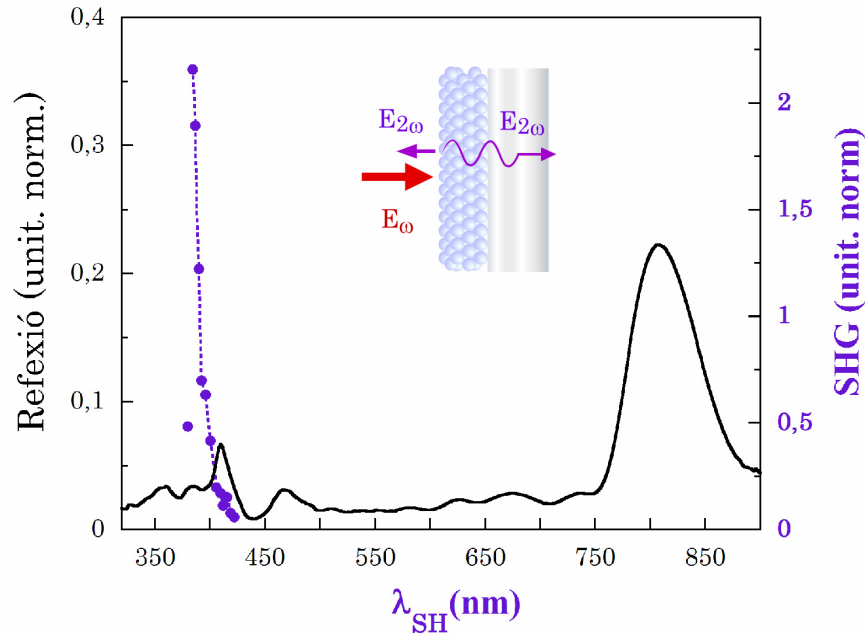
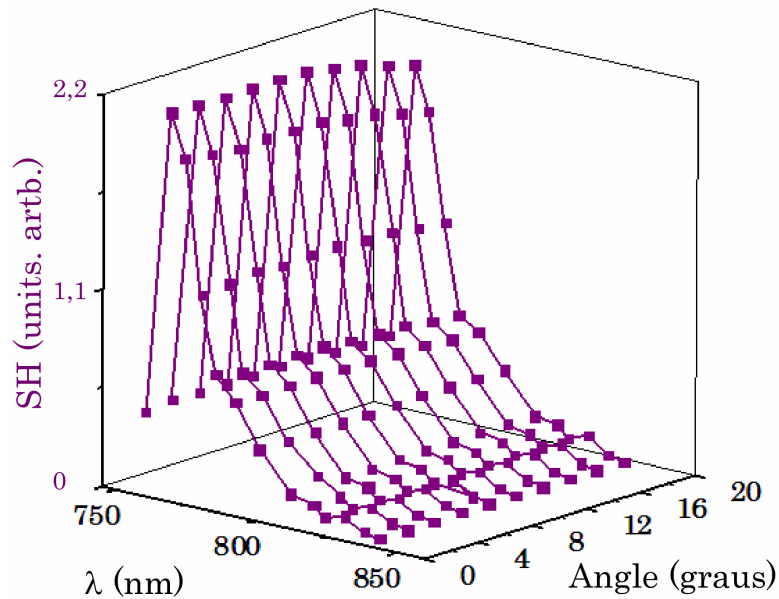


Figura 5.7 Espectre de reflexió (corba negra sòlida) i intensitat de la generació de SH (punts violetes; la corba de punts és només una guia per a l'ull), expressats en funció de la longitud d'ona de la llum generada, $\lambda_{2\omega}$. El màxim a 768 nm correspon a l'augment de la generació detectat per a una longitud d'ona del camp de SH de 384 nm. La figura esquematitza la incidència normal del camp E_ω a freqüència ω damunt la mostra, i la generació a freqüència 2ω ; el camp transmès a través del suport de vidre és el que es mesura i el que es representa també en la figura.

També es realitza una mesura de la generació de segon harmònic en funció de l'angle, referit a la normal als plans [111]. La Figura 5.8 mostra que el perfil de la intensitat d'aquesta generació es manté si rotem la mostra fins a 18° ; on l'angle es refereix a angle de propagació en l'aire respecte a la direcció ΓL . Aquest comportament robust respecte a la rotació es pot relacionar clarament amb els espectres de reflexió de la Figura 5.3 on s'observa que, mentre el màxim de reflexió corresponent al primer ordre de difracció de Bragg queda afectat per un ràpid corriment espectral en funció de l'angle del feix incident, el comportament de la refractivitat a energies altes és molt més persistent i es manté pràcticament inalterat fins a una rotació de 25° . Així, podem associar de manera incipient la generació NL de llum al comportament òptic lineal del cristall en el rang espectral d'energies altes. Tanmateix, per poder-ho afirmar, ens cal un estudi més detallat de la



propagació de la llum en el cristall, com el que desenvolupem en la propera secció d'aquest capítol [Bot08].

Figura 5.8 Generació de segon harmònic, eix vertical, en funció de la longitud d'ona en el buit i de la rotació de la mostra mesurada com l'angle de propagació exterior al cristall de la llum respecte a la direcció ΓL.

5.3.2 Anàlisi de l'observació quant a la velocitat de grup a energies altes

En el cas d'un cristall NL prim, la velocitat de grup pot esdevenir un paràmetre determinant en el control de la interacció quadràtica a energies altes ja que, com s'ha esmentat, la condició de concordança de fase no hi fa el paper que tindria en un medi extens [Sak05]. Centrem l'estudi aquí en els camps reflectit especularment i en el transmès cap endavant sota la incidència de llum en direcció normal als plans [111]. Prenem com a constant dielèctrica de les esferes el valor utilitzat per ajustar els espectres de transmissió i reflexió de la mostra $\epsilon_{\text{pol}} = 2,50 + 0,14i$ i avaluem el desfasament introduït per una estructura fcc formada per 10 plans [111] per a aquests camps. Seguint el procediment descrit en el Capítol 4 obtenim dues velocitats de grup associades a tots dos camps: v_g^T i v_g^R . Per fer aquest càlcul no ens calen altres paràmetres d'ajust, només les constants dielèctriques de les nanoesferes i l'aire, que prenem com $\epsilon = 1$. Per motius de simplicitat, i com que l'experiment de generació té lloc en un rang de només uns 100 nm no s'ha considerat aquí la dispersió de la constant dielèctrica de les nanoesferes, ni en la part real ni en la imaginària. No s'ha tingut en compte doncs la distribució de l'absorció de

la molècula de CV, sinó que s'ha considerat que contribueix a l'absorció en la part imaginària de la constant dielèctrica de forma constant.

La Figura 5.9 mostra la comparació entre les dues velocitats de grup, v_g^T i v_g^R , en el rang d'energies altes. Es pot apreciar que les dues velocitats, mostren un comportament diferent, probablement a causa de la presència d'absorció. Presenten fortes fluctuacions en el rang espectral $1,1 \leq a/\lambda \leq 1,3$ que, com es pot apreciar en la Figura 5.5 correspon al rang d'energies altes. En les posicions espectrals $a/\lambda \sim 1,15$ i $a/\lambda \sim 1,2$ per a les velocitats de grup extreteres de T i R, respectivament, presenten un interval de grup negatiu. Aquests pics al voltant de $a/\lambda \sim 1,2$ han estat associats amb fenòmens de ressonància dins de la làmina de cristall fotònic [Dor07b]. D'altra banda s'observa una disminució de totes dues velocitats, a partir de $a/\lambda \geq 1,21$ i de $a/\lambda \geq 1,25$, per a v_g^T i v_g^R , respectivament. A més, per a $a/\lambda \geq 1,26$, aquesta reducció és simultània i esdevé significativa, és a dir, menor que la velocitat promig, representada amb una línia horitzontal discontinua en la Figura 5.9.

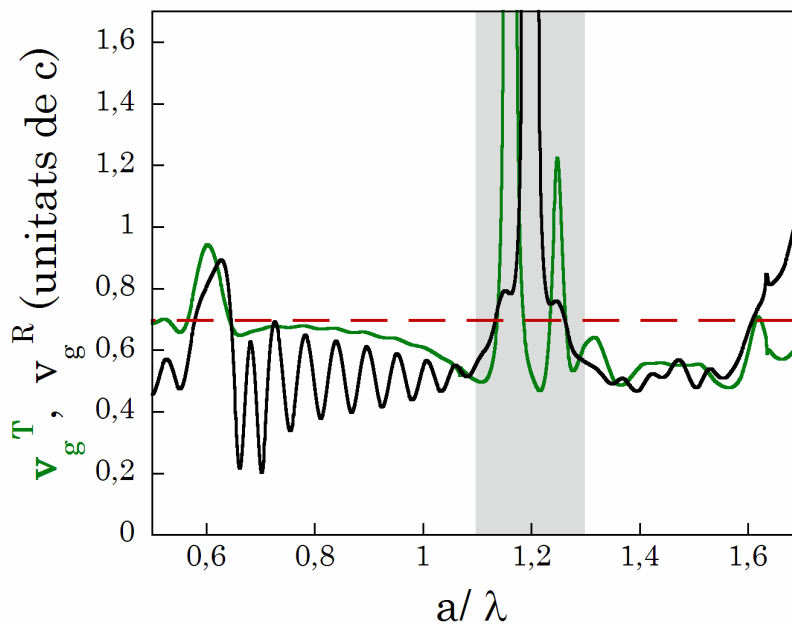


Figura 5.9 Velocitats de grup extreteres del camp reflectit especularment transmès en la direcció ΓL d'una estructura fcc compacta formada per 10 plans [111] d'esferes de constant dielèctrica $\epsilon_{\text{pol}} = 2,5 + 0,4i$ en l'aire. Les velocitats estan representades en funció de la freqüència, en unitats reduïdes, on a és el paràmetre de xarxa i λ la longitud d'ona. La línia horitzontal discontinua correspon al valor mitjà de la velocitat de grup en un òpal compacte de poliestirè: $v_g = (0,74 * \sqrt{2,5 + 0,26})^{-1}$.

També hem calculat les velocitats de grup per a la mateixa direcció de propagació, variant la longitud del cristall, i per a diferents absorcions. En el Capítol 4 s'ha demostrat que aquests paràmetres tenen una gran rellevància per al càlcul de la velocitat de grup en òpals. Són tant determinants que fins i tot poden capgirar el caràcter del comportament de la velocitat de grup especialment en les ressonàncies [Bot09b]. Així, per poder associar l'amplificació de la SHG observada amb la velocitat de grup anòmala cal comprovar que els valors que s'han determinat per a la part imaginària de l'índex de refracció i el número de plans tenen un comportament robust davant petites variacions d'aquesta paràmetres.

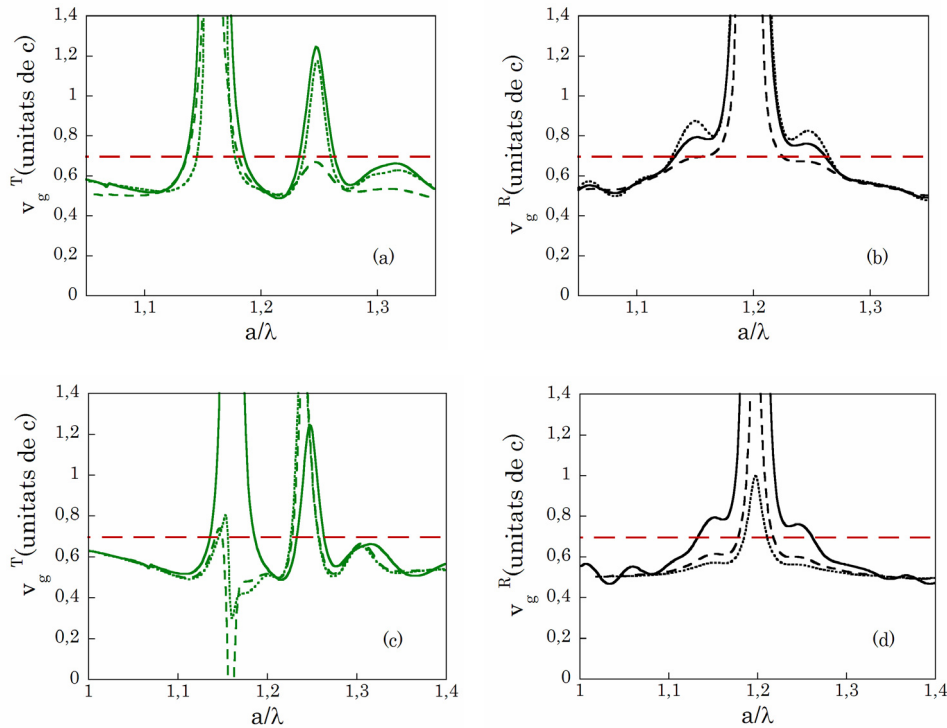


Figura 5.10 Velocitats de grup extrems del camp reflectit especularment transmès en la direcció ΓL d'una estructura fcc compacta formada per 10 plans $[111]$ d'esferes de constant dielèctrica $\epsilon_{pol} = 2,5 + \text{Im}(\epsilon_{pol})i$, amb part imaginària variable i gruix també variable, expressades en funció de la freqüència en unitats reduïdes. Les gràfiques **(a)** i **(b)** mostren v_g^T i v_g^R respectivament per a un òpal format per 10 plans $[111]$. Les diferents corbes corresponen a variacions de l'absorció: $\text{Im}(\epsilon_{pol}) = 0,12$ corbes de punts, $\text{Im}(\epsilon_{pol}) = 0,14$ corbes contínues i $\text{Im}(\epsilon_{pol}) = 0,18$ corbes de ratlles. Les gràfiques **(c)** i **(d)** mostren v_g^T i v_g^R respectivament per a un òpal fet amb esferes de constant dielèctrica $\epsilon_{pol} = 2,5 + 0,14i$, on les corbes corresponen a gruixos de cristall de: 10 plans $[111]$ corbes contínues, 20 plans $[111]$ corbes de ratlles i 30 plans $[111]$ corbes de punts. La línia horitzontal correspon al valor promig de la velocitat de grup en un òpal compacte de poliestirè: $v_g = (0,74 * 1,50 + 0,26)^{-1}$

En la Figura 5.10 es mostren les velocitats v_g^T i v_g^R , per a diferents valors de la part imaginària de la constant dielèctrica de les esferes; concretament per $\text{Im}(\varepsilon_{\text{pol}})=0,12;0,14$ i $0,18$. Podem apreciar que, en aquest cas, les variacions al voltant de $\text{Im}(\varepsilon_{\text{pol}})=0,14$ no comporten una modificació important de la dependència espectral de l'índex de grup, és a dir, no hi ha canvis de signe en el pendent de la fase. En la Figura 5.10.c s'observa que la dependència amb el nombre de plans sí que dóna lloc a una modificació important de la velocitat de grup obtinguda a partir del camp T per a la ressonància localitzada en la freqüència $a/\lambda \sim 1,15$ però no per la ressonància a la freqüència $a/\lambda \sim 1,25$ que és la més propera a les mesures de SHG. S'ha demostrat, tant experimentalment com teòricament, que la ressonància a $a/\lambda \sim 1,15$ és la més sensible a la modificació d'aquests paràmetres [Gal06, Bot09b], i això dóna lloc, com s'aprecia en aquest cas a reduccions de la velocitat de grup, a índexs de grup negatius, o fins velocitats superlumíniques segons el gruix del cristall.

Malgrat tot, per a l'estudi que aquí ens ocupa, en tenim prou d'observar el comportament de les velocitats de grup en el rang espectral en què ha estat realitzat l'experiment de SHG, que és lluny d'aquesta ressonància. La Figura 5.11 mostra la comparació de les velocitats de grup extrems dels camps T i R per als paràmetres d'ajust de la reflectància i la transmitància experimentals. Per comparar les velocitats de grup, amb la mesura experimental ha calgut expressar els valors calculats en funció de la longitud d'ona, enlloc de la freqüència en unitats reduïdes. Per coherència, en expressar aquesta gràfica quant a la longitud d'ona s'ha tingut en compte l'aspecte lleugerament esferoidal de les nanoesferes, exactament amb la mateixa proporció que la requerida per a l'ajust dels espectres experimentals de reflexió i transmissió.

Tot i que l'experiment de SHG s'ha fet en transmissió pensem que aquí cal tenir en compte tant la velocitat de grup obtinguda a partir del camp transmès com l'associada al camp reflectit. Com s'ha demostrat en les interaccions NL en sistemes que no verifiquen la concordança de fase cal tenir en compte la contribució de tots els termes d'interacció, és a dir, tant la interacció entre camps propagants com la interacció entre camps no contrapropagants [Bot00]. Aquest aspecte es discuteix en profunditat i es demostra en el Capítol 6 d'aquesta tesi.

Si comparem les velocitats de grup associades a la mostra real i el perfil de la intensitat de la llum generada en el mateix òpal veiem que, efectivament, l'augment de la intensitat del camp de SH té lloc quan hi ha una reducció significativa de la velocitat de grup. Observem que aquesta disminució té lloc a partir de 430 nm o bé 415 nm, en el cas de les velocitats v_g^R o v_g^T , respectivament. Precisament per a 410 nm el valor de totes dues

velocitats coincideix amb el valor mitjà, que seria l'esperat en un medi homogeni tenint en compte que es tracta d'un òpal compacte i, per tant, està format per un 74 % de poliestirè i per un 26 % d'aire. Per a longituds d'ona menors que 410 nm s'observa que la reducció de totes dues velocitats és efectiva, i se situa molt per sota del valor promig de forma simultània: coincidint amb l'augment efectiu de la generació de llum. Així doncs, pensem que és possible associar la reducció significativa de la velocitat de grup a l'augment de la interacció NL, gràcies a un augment del temps de trànsit de la llum que afavoreix la interacció entre la radiació i la matèria. La reducció de la velocitat de propagació de la llum proporciona un mecanisme que afavoreix la interacció NL.

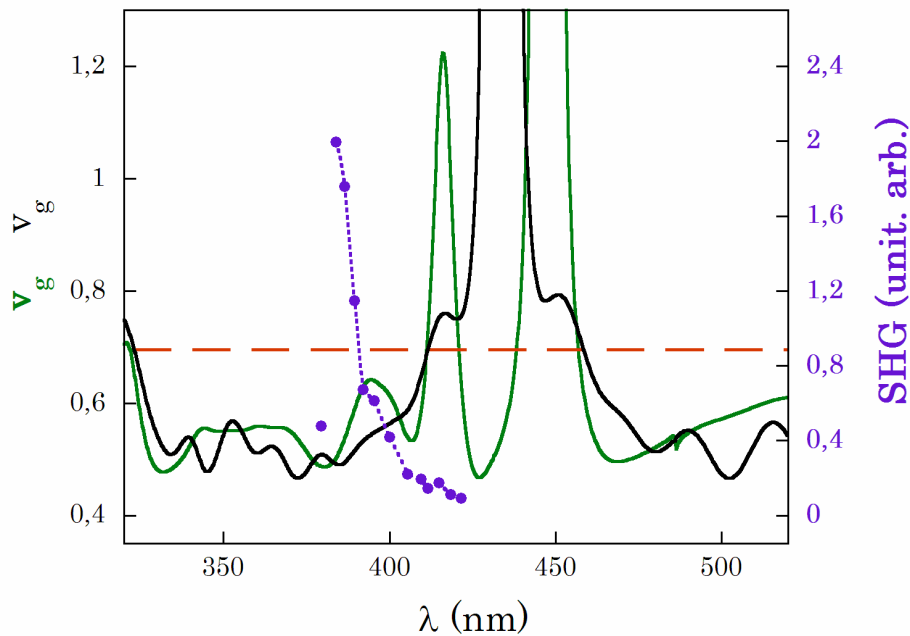


Figura 5.11 Velocitats de grup extrems del camp reflectit especularment transmès de la Figura 5.9 i intensitat de generació de segon harmònic (punts violetes, la corba de punts és només una guia per a l'ull), expressades en funció de la longitud d'ona en el buit.

Un darrer aspecte que potser també caldria tenir en compte és l'amplada espectral del pols. El pols gaussià a la freqüència fonamental té una amplada de 170 fs —amplada a mitja alçada, *full with half maximum* (FWHM)—, a 800 nm. Aquest pols s'eixampla considerablement, reduint la seva durada a 250 fs a 760 nm. Hem mesurat l'amplada espectral del pols generat a la freqüència de SH, per a una longitud d'ona de 383 nm, que correspon al màxim de generació, i és d' 11 nm. En els processos NL quadràtics, és important poder disposar de polsos curts per tenir una energia de pic elevada, especialment si es treballa amb una mostra molt prima, com és en aquest cas. Malgrat tot, treballar amb polsos curts també pot tenir

desavantatges. D'una banda, pensem que la curta durada espectral del pols fa que la generació no sembli sensible a la ressonància que presenta la velocitat de grup estreta del camp transmès per a 415 nm. De l'altra, com ja s'ha comentat, atribuïm la poca generació a 380 nm al dràstic eixamplament que experimenta el pols en el límit de sintonia del làser, a 760 nm. Malgrat tot, si mirem el màxim de generació i el comparem amb la Figura 5.5 és difícil identificar aquest màxim amb una banda concreta corresponent a l'espectre d'energies altes d'un cristall ideal.

5.4 CONCLUSIONS

Concloem que hem observat un augment de la generació de segon harmònic en el rang d'energies altes d'un òpal prim no lineal [Bot09a]. Pensem que aquesta és la primera demostració experimental de generació de llum en una estructura fotònica ordenada amb periodicitat 3D en la regió espectral en què la longitud d'ona és de l'ordre de la constant de xarxa o bé més petita. Per fer aquest experiment s'ha construït un òpal NL. S'ha enllaçat covalentment un cromòfor NL, el CV, a la superfície d'esferes de poliestirè. Posteriorment s'ha construït un òpal compacte d'aquestes esferes NL en l'aire, en estructura fcc, mitjançant la tècnica de *spin coating*, per a la demostració experimental de l'augment de la SHG.

Hem utilitzat el mètode vectorial KKR amb extinció per determinar el comportament lineal del PC. Hem caracteritzat òpticament la mostra mitjançant els espectres de transmissió i reflexió, en incidència normal, i el seu ajust teòric. Un cop determinats els paràmetres del cristall, hem obtingut teòricament la velocitat de grup de l'estructura. Hem calculat els desfasaments introduïts per una estructura de 10 plans [111] en el camp reflectit especularment i en el camp transmès cap endavant, sota la incidència d'un feix normal als mateixos plans [111] de la xarxa cristal·lina. En la regió d'energies altes d'un òpal prim hem determinat reduccions importants així com fluctuacions abruptes de la velocitat de grup, especialment en el rang espectral $1,1 < a/\lambda < 1,3$. Per a $\lambda > 410$ nm, l'increment de fase introduït en el camp transmès i en el reflectit dona lloc a una reducció significatives i simultànies de les velocitats de grup associades a tots dos camps. Quan totes dues velocitats es troben per sota del valor promig és quan s'observa un augment de la SHG. Tal i com s'esperava, la interacció NL és afavorida per una reducció de la velocitat de grup que comporta un augment de temps d'interacció entre la radiació i la matèria. En altres paraules, la reducció de la velocitat de grup en un òpal prim NL proporciona un mecanisme que afavoreix la interacció NL.

Malgrat tot, com ja s'ha vist en el Capítol 4 a causa del caràcter fluctuant de la velocitat de grup en el rang d'energies altes, sembla complicat poder establir una identificació directa entre les bandes planes predites en l'estructura de bandes per a un cristall ideal, perfecte i infinit, i els rangs efectius de reducció de velocitat de grup per a un òpal real prim i amb absorció. Així, la longitud d'ona en què observem el màxim augment de la generació no sembla coincidir amb les freqüències corresponents les bandes planes dels PCs que utilitzem.

Pensem que els resultats obtinguts poden resultar útils en aplicacions en què es vulgui utilitzar el comportament anòmal de la velocitat de grup en cristalls fotònics amb simetria 3D. A més, el procés d'interacció NL quadràtica observat podria resultar també interessant com a mètode alternatiu per determinar la resposta lineal d'aquest tipus d'estructures en el rang espectral en què la longitud d'ona de la llum és de l'ordre de la constant de xarxa.

5.5 CONCLUSIONS

In conclusion, we have observed an enhancement of second harmonic generation at the high energy range of a nonlinear opal film. This is, to our knowledge, the first experimental observation of NL light generation in a 3D periodically ordered photonic structure in the region in which wavelengths are in the order of or smaller than the lattice constant of the crystal. In order to perform the experiment we have fabricated a NL opal. We have covalently linked a NL chromophore, CV, to the polystyrene spheres surface. Once the NL latex colloid was obtained we grew an fcc close-packing crystalline film for the SHG experiment, using the spin coating crystallization method.

Applying the vector KKR method with extinction we have been able to theoretically determined the linear response of the PC. We have optically characterized the sample performing measurements of the transmission and reflection spectra, at normal incidence with respect to the [111] layers, and their theoretical adjustment. Once the parameters of the crystal have been determinate, we have theoretically obtained its group velocity. We have calculated the phase shifts introduced by a structure of 10 [111] layers in the specularly reflected and forwardly transmitted fields under the incidence of a normal beam to the [111] planes of the crystalline lattice. In the high energy range of a 3D opal slab, strong reductions as well as fluctuations of the group velocity are obtained in the frequency range $1.1 < a/\lambda < 1.3$. For $\lambda > 410$ nm, the phase delays of the specularly reflected and forwardly transmitted electric fields give a simultaneous significant reduction of the group velocity with respect to its average value. It is precisely at the spectral

range where we observe that SHG increases. As expected, NL light generation enhancement is effective when the group velocity is reduced enabling a longer light-matter interaction time. In other words, we have shown that the slowing-down of the group velocity provides an enhancement mechanism for the NL interaction.

However, as already mentioned in Chapter 4, a direct identification between the above calculated anomalous group velocities for a thin opal film with extinction, and the predicted high energy flat bands of the photonic band structure for an ideal, infinite, periodic structure seems difficult to establish. Indeed, frequencies for which the enhancement is found, in the finite PCs we use, do not necessarily coincide with the frequencies of those flat bands.

The results we have obtained may be rather useful in applications of 3D PCs where the anomalous group velocity dispersion is intended to be used. In addition, the surface quadratic NL process we observe could provide an alternative way of exploring the linear optical response of ordered periodic structures at high energies, where the wavelength is comparable to the characteristic lattice constant.

Capítol 6

Generació de llum en una làmina prima no
lineal confinada per un mirall

Índex del Capítol 6

6.1.	INTRODUCCIÓ	129
6.2.	MODELITZACIÓ DE LA INTERACCIÓ NO LINEAL DE SEGON ORDRE EN UNA LÀMINA PRIMA	131
6.3.	INHIBICIÓ DE LA GENERACIÓ DE SEGON HARMÒNIC DAVANT UN MIRALL.....	138
6.4.	INTERACCIONS CONTRAPROPAGANTS	143
6.4.1	Estudi del camp fonamental transmès	144
6.4.2	Estudi del camp fonamental reflectit	146
6.4.3	Estudi del camp de segon harmònic	147
6.5.	ANÀLISI DEL RESULTAT EN EL MARC DE LA GENERACIÓ CONTRAPROPAGANT	148
6.6.	CONCLUSIONS	149
6.7.	CONCLUSIONS	151

6.1. INTRODUCCIÓ

Els canvis en les condicions de contorn que envolten un dipol que oscil·la poden modificar significativament la interacció entre aquest dipol i el camp que radia. Els estudis pioners d'aquest fenomen van ser els treballs experimentals dels anys setanta [Dre70, Khu70, Mor69], en què es va observar que la col·locació d'una molècula de colorant davant una superfície provocava canvis en la intensitat radiada per emissió espontània així com en el patró de radiació, a causa de la interacció ressonant del dipol amb si mateix a través del camp reflectit. Aquests canvis no només afecten la distribució angular de la fluorescència, sinó també la seva vida mitjana, i esdevenen encara més importants en el cas que el sistema radiatiu estigui situat dins una microcavitat de tipus Fabry-Perot, tal com va ser primer predit i després observat [Kle81]. Finalment, es poden observar fenòmens similars en l'emissió espontània quan el sistema radiatiu s'integra dins d'una estructura fotònica amb periodicitat en una [Tru95], dues [Eng05] o bé tres dimensions [Yab87, Mart90]. Durant més d'una dècada s'han dedicat esforços importants, tant experimentals com teòrics, al control de la interacció entre la radiació i la matèria en diferents configuracions d'estructures fotòniques, donant lloc a nombrosos i rellevants treballs tant teòrics com experimentals fins avui dia [Yosh04, Fuj05, Han06, Nod07].

L'objectiu d'aquest capítol és estudiar novament un sistema radiatiu molt senzill: una configuració unidimensional en què els dipòls són forçats per la presència d'un camp extern a una freqüència fonamental (F) i que radien a una freqüència doble, en un procés de generació de segon harmònic (SH) a causa d'una interacció no lineal (NL) de segon ordre. Malgrat que l'estudi de la inhibició de l'emissió espontània ha estat desenvolupat en tot tipus de sistemes complexos, veurem que aquest sistema simple produeix resultats molt interessants.

En la Secció 6.2 es desenvolupa un model per a la interacció no lineal de segon ordre entre els dos camps, el fonamental i el de segon harmònic, basat en una solució general de les equacions d'ona acoblades per a tots dos camps. El sistema d'equacions diferencials acoblades és integrat pel mètode de variació de les constants. La majoria dels processos NL convencionalment estudiats per a la generació paramètrica tenen lloc en medis extensos en els quals un requisit fonamental perquè la generació sigui eficient és la condició de concordança de fase, *phase matching* (PM). Aleshores la contribució de les interaccions que no verifiquen aquesta condició es cancel·la i, per tant, la transferència d'energia entre camps que es propaguen en sentits contraris és molt feble. En determinades condicions, però, aquesta interacció contrapropagant pot donar lloc a un intercanvi eficient d'energia entre els camps. En sistemes en els quals el material no lineal està localitzat en una regió de l'espai menor a una longitud d'ona, l'energia pot ser transferida directament del camp de SH a l'ona de fonamental o viceversa, en una

interacció NL de segon ordre que no es verifica la concordança de fase i, per tant, no conserva el moment lineal de la llum.

La Secció 6.3 presentem l'estudi d'un sistema radiatiu simple format per una làmina prima de material no lineal situada davant un mirall mòbil. Mitjançant el model teòric descrit es desenvolupa un codi numèric que permet obtenir les intensitats tant dels camps radiats com dels que estan confinats dins l'estructura, en funció de la posició del mirall. Els resultats mostren una inhibició o un augment del camp radiat de segon harmònic fora de l'estructura segons la posició del mirall, malgrat que el camp de SH confinat dins l'estructura, entre la làmina i el mirall, es manté no nul i pràcticament constant independentment de la posició d'aquest mateix mirall. La simulació està plenament d'acord amb resultats experimentals presents a la literatura i que fins ara no tenien, una explicació clara [Kau98]. Es demostra també l'esperada relació de complementarietat entre el patró radiatiu del camp de SH i l'energia manllevada al camp F incident.

En la Secció 6.4 s'analitzen amb detall els resultats numèrics corresponents al sistema descrit en la Secció 6.3. S'hi s'estudien els patrons radiatius dels camps: del camp de F transmès i del reflectit, i el del camp de SH radiat fora del sistema, en termes de la interacció NL de segon ordre. Es demostra que l'aparent contradicció observada experimentalment entre la inhibició de la radiació de SH davant un mirall i la presència d'un camp pràcticament constant confinat dins l'estructura només pot ser completament explicada si la interacció quadràtica NL inclou termes que no verifiquen la condició de concordança de fase. Es demostra que un terme que hom esperaria que tingués una contribució feble és, en el cas d'una interacció NL en una làmina d'un gruix comparable a la longitud d'ona dels camps que interaccionen, el principal responsable del retorn d'energia del camp generat de SH al camp F incident i, per tant, de la inhibició de la radiació.

En la Secció 6.5 es comenta l'estudi realitzat en la Secció 6.4 en el marc de les interaccions paramètriques no lineals de segon ordre, tot comparant els resultats obtinguts amb treballs tant teòrics com experimentals, amb d'altres configuracions que contribueixen a mostrar la rellevància dels resultats obtinguts.

Finalment la Secció 6.6 presenta les conclusions principals d'aquest capítol.

6.2. MODELITZACIÓ DE LA INTERACCIÓ NO LINEAL DE SEGON ORDRE EN UNA LÀMINA PRIMA

Per tal de poder estudiar les interaccions no lineals fins i tot fora de la condició de PM el sistema més senzill que es pot considerar és un sistema unidimensional de generació de SH en una làmina prima. El sistema que estudiem però, és la interacció NL paramètrica degenerada quan la làmina NL és a prop d'una superfície reflectora, com ara un mirall. La interacció NL té lloc entre dos camps, el camp F, amb una freqüència ω , i el de SH, amb una freqüència doble, 2ω . La làmina NL és un medi material que té una susceptibilitat no lineal de segon ordre, $\chi^{(2)}$, no nul·la amb un gruix, d , inferior a les longituds d'ona dels camps implicats. La Figura 6.1 mostra una representació esquemàtica del sistema estudiat. El camp F incideix en l'estructura i genera un camp de SH que radia en la mateixa direcció del camp incident però en tots dos sentits. El camp de SH generat en el sentit del camp incident és reflectit en el mirall, que es troba a una distància, D , variable, i torna a interaccionar amb el camp incident en la làmina NL. El camp F és transmès a través del mirall. En aquesta configuració el camp de SH radiat en sentit contrari al camp incident depèn molt de la posició del mirall, i pot arribar a ser suprimit o bé augmentat respecte a l'emissió que s'obté sense mirall.

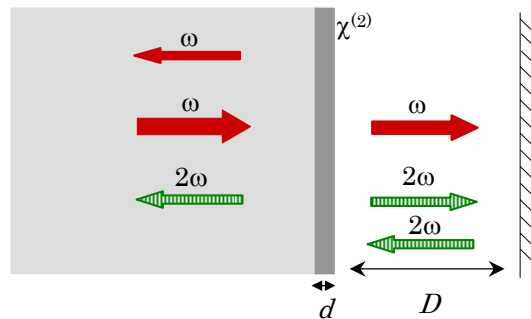


Figura 6.1 Representació esquemàtica de la generació de SH davant un mirall. El gruix de la làmina, d , és menor que $\lambda_{2\omega}$ la longitud d'ona del camp de SH, $d < \lambda_{2\omega}$. El mirall es troba a una distància, D , variable.

Per estudiar la interacció entre ambdós camps partim de l'equació d'ones no lineal per al camp elèctric $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) + \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{nl}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} \quad (6.1)$$

on, seguint la notació de la Secció 1.2 del Capítol 1, ε és la permitivitat elèctrica relativa del medi, μ_0 la permitivitat magnètica del buit i c la

velocitat de la llum en el buit. Tot assumint solucions harmòniques per a tots dos camps F, $E_\omega(z)$, i SH, $E_{2\omega}(z)$, obtenim una equació d'ones per a cada camp:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{2\omega}) - \frac{\varepsilon_{2\omega} (2\omega)^2}{c^2} \mathbf{E}_{2\omega} = \mu_o (2\omega)^2 \mathbf{P}_{2\omega}^{nl} \quad (6.2)$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_\omega) - \frac{\varepsilon_\omega \omega^2}{c^2} \mathbf{E}_\omega = \mu_o \omega^2 \mathbf{P}_\omega^{nl} \quad (6.3)$$

on \mathbf{P}^{nl} és el terme inhomogeni de polarització no lineal que prové de la contracció del tensor de susceptibilitat de segon ordre, $\chi^{(2)}$, amb els camps. Considerant els camps com ones planes, linealment polaritzades en la direcció de l'eix z , normals a totes les superfícies, obtenim un sistema de dues equacions diferencials acoblades per les amplituds complexes per als camps F i SH:

$$-\frac{\partial^2}{\partial z^2} E_\omega(z) - n_\omega^2 \frac{\omega^2}{c^2} E_\omega(z) = \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(2)} E_{2\omega}(z) E_\omega^*(z) \quad (6.4)$$

$$-\frac{\partial^2}{\partial z^2} E_{2\omega}(z) - n_{2\omega}^2 \frac{4\omega^2}{c^2} E_{2\omega}(z) = \frac{2\omega^2}{c^2} \chi^{(2)} E_\omega^2(z) \quad (6.5)$$

on considerem que el medi NL no té absorció i n_ω i $n_{2\omega}$ són els índex de refracció reals del medi a les freqüències F i SH i $\chi^{(2)}$ la susceptibilitat de segon ordre. De fet, per descriure la radiació de SH fora de l'estructura o simplement el camp de SH entre la làmina i el mirall, seria suficient integrar l'equació (6.5). Si, per contra, estem interessats en la transferència d'energia entre tots dos camps, cal considerar aleshores totes dues equacions, (6.4) i (6.5). Per estudiar aquesta transferència d'energia entre els camps ens és útil expressar les amplituds complexes de tots dos camps com una superposició de dos nous camps; l'un propagant-se en la direcció de z^+ , que anomenem camp propagant, i l'altre en la direcció z^- , que anomenem contrapropagant:

$$E_\omega(z) = \frac{1}{2} (E_\omega^+(z) e^{ik_\omega z} + E_\omega^-(z) e^{-ik_\omega z} + c.c) \quad (6.6)$$

$$E_{2\omega}(z) = \frac{1}{2} (E_{2\omega}^+(z) e^{ik_{2\omega} z} + E_{2\omega}^-(z) e^{-ik_{2\omega} z} + c.c) \quad (6.7)$$

on k_ω i $k_{2\omega}$ són els nombres d'ona per als camps F i SH i $c.c$ significa complex conjugat. Si substituïm les expressions (6.6) i (6.7) a les equacions (6.4) i (6.5) obtenim:

$$-\frac{\partial^2}{\partial z^2} E_\omega(z) - k_\omega^2 E_\omega(z) = \frac{\omega^2}{c^2} [R_1(z)e^{i(-k_\omega+k_{2\omega})z} + R_2(z)e^{i(k_\omega+k_{2\omega})z} + R_3(z)e^{i(k_\omega-k_{2\omega})z} + R_4(z)e^{i(-k_\omega-k_{2\omega})z}] \quad (6.8)$$

$$-\frac{\partial^2}{\partial z^2} E_{2\omega}(z) - k_{2\omega}^2 E_{2\omega}(z) = \frac{2\omega^2}{c^2} [R_5(z)e^{i2k_\omega z} + R_6(z)e^{-i2k_\omega z} + R_7(z)] \quad (6.9)$$

on, per abreviar, hem utilitzat la notació:

$$R_1(z) = \chi^{(2)} E_{2\omega}^+(z) E_\omega^{+*}(z), R_3(z) = \chi^{(2)} E_{2\omega}^-(z) E_\omega^{-*}(z), \quad (6.10)$$

$$R_2(z) = \chi^{(2)} E_{2\omega}^+(z) E_\omega^{-*}(z), R_4(z) = \chi^{(2)} E_{2\omega}^-(z) E_\omega^{+*}(z) \quad (6.11)$$

$$R_5(z) = \chi^{(2)} E_\omega^{+2}(z), R_6(z) = \chi^{(2)} E_\omega^{-2}(z), R_7(z) = 2\chi^{(2)} E_\omega^+(z) E_\omega^-(z) \quad (6.12)$$

Els termes de la dreta de les equacions (6.8) i (6.9), els termes inhomogenis de les equacions, són els termes font dels camps i són també els que descriuen la interacció, tant si es tracta de camps que es propaguen en la mateixa direcció, com si són contrapropagants. Malgrat tot, tal i com s'ha esmentat en la Secció 1.2 del Capítol 1, perquè un procés no lineal sigui eficient en un medi extens cal que es verifiqui la condició de PM. Així, els termes que més verifiquen la condició de concordança de fase, aquells que presenten una diferència de moment menor, $|\Delta k|$, són els únics que normalment es consideren quan es vol descriure aquests tipus de procés, ja que, de fet, són els que dominen la interacció quan el material és extens. Ara bé, si es vol descriure la interacció no lineal en una superfície, o regió inferior a la longitud d'ona, cal tenir en compte la contribució de tots els termes de la interacció.

Per analitzar, amb detall, els termes d'interacció que apareixen al terme font, o inhomogeni, de l'equació (6.8), cal treure factor comú el factor $e^{ik_\omega z}$. S'obté:

$$\frac{\omega^2}{c^2} [R_1(z)e^{-i\Delta k_{\min}z} + R_2(z)e^{ik_{2\omega}z} + R_3(z)e^{-ik_{2\omega}z} + R_4 e^{i(-2k_{\omega}-k_{2\omega})z}] e^{ik_{\omega}z} \quad (6.13)$$

$$\text{amb } \Delta k_{\min} = 2k_{\omega} - k_{2\omega}$$

A partir de la relació (6.13) es pot apreciar que, a l'equació (6.8), el procés que aparentment semblaria més eficient, el que més s'aproxima a la condició de PM, en la interacció entre el camp de SH i el F. Aquest procés està descrit pel terme R_1 ja que és el que té una diferència de moment, $|\Delta k|$, més petita; $|\Delta k| = \Delta k_{\min}$. Físicament, aquest procés es pot interpretar tal com s'esquematitza en la Figura 6.2; com dos fotons col·lineals i copropagants amb freqüències ω i 2ω , que generen un fotó freqüència ω , que es propaga en la mateixa direcció i sentit. Ara bé, en aquesta configuració, tal com es demostrarà més endavant, aquests processos no són suficients per explicar el retorn d'energia del SH al camp F, ja que el camp F reflectit és molt poc intens. Cal tenir en compte, doncs, els altres sis processos que apareixen en l'equació (6.8), quatre dels quals presenten $|\Delta k| = k_{2\omega}$ i altres dos amb $|\Delta k| = 2k_{\omega} + k_{2\omega}$.

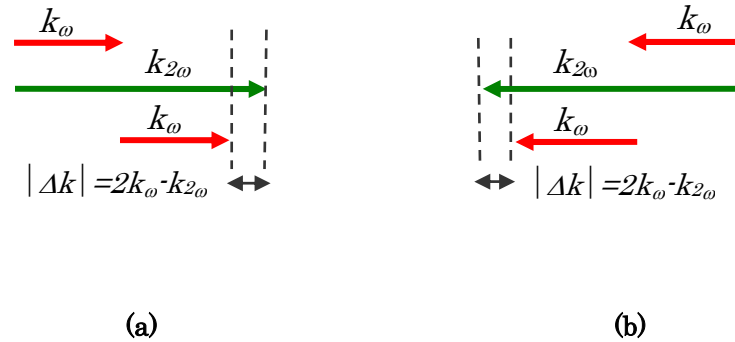


Figura 6.2 (a) Representació esquemàtica de dos fotons col·lineals i copropagants amb freqüències ω i 2ω , que generen un fotó propagant, a una freqüència ω . Per a aquest procés $\Delta k = -2k_{\omega} + k_{2\omega}$, la interacció és determinada pel terme R_1 de l'equació (6.8). (b) Procés simètric per a la generació d'un fotó a una freqüència ω en el sentit z^- ; en aquest cas $\Delta k = -2k_{\omega} + k_{2\omega}$ i la interacció és determinada pel terme R_3 .

En la Figura 6.3 es representen esquemàticament els tres processos d'interacció que contribueixen al camp F propagant, és a dir, en sentit z^+ —existeixen tres processos simètrics que contribueixen al camp F contrapropagant, és a dir, que es propaga en sentit z^- . D'aquests termes, cal esperar que el que tingui una contribució més rellevant sigui el del procés de la Figura 6.3.b ja que el camp de SH reflectit sí que és intens i interacciona amb el camp F incident, retornant energia del camp de SH

generat al camp F incident. Malgrat tot, en el model es mantenen tots els termes, per completesa.

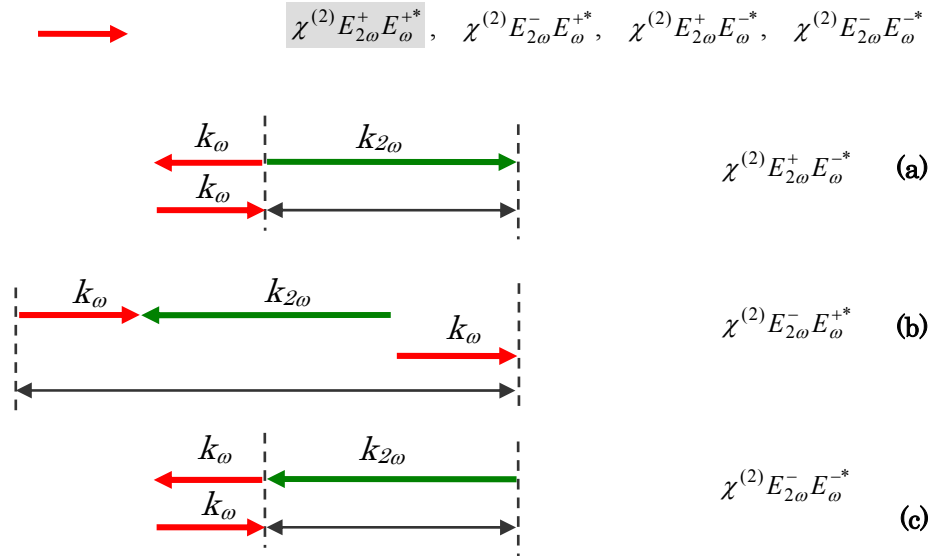


Figura 6.3 A dalt, termes d'interacció entre tots dos camps de l'equació (6.8), el terme macat amb gris ja ha estat considerat en la Figura 6.2. A sota, representació esquemàtica dels processos amb Δk més grans corresponents a la generació d'un fotó a una freqüència ω en la direcció z^+ . **(a)** Interacció descrita pel terme R_2 amb $\Delta k = -k_{2\omega}$. **(b)** Interacció descrita pel terme R_4 i $\Delta k = 2k_{\omega} + k_{2\omega}$. **(c)** Interacció amb $\Delta k = k_{2\omega}$, descrita pel terme R_3 .

Anàlogament, per a l'equació (6.9) existeixen dos processos amb $|\Delta k| = \Delta k_{\min}$, que es mostren en la Figura 6.4.

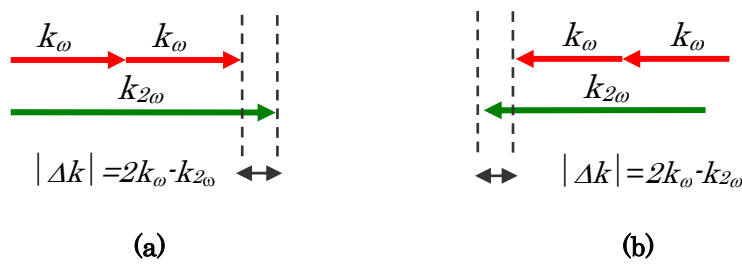


Figura 6.4 Representació esquemàtica de la generació col·lineal d'un fotó a una freqüència 2ω a partir de dos fotons a una freqüència ω , amb $|\Delta k| = \Delta k_{\min}$. **(a)** Procés descrit pel terme d'interacció R_5 **(b)** Procés descrit pel terme d'interacció R_6 .

Hi ha altres quatre processos amb Δk més gran, dels quals la Figura 6.5 en mostra dos. Els altres dos processos que manquen, són els simètrics.

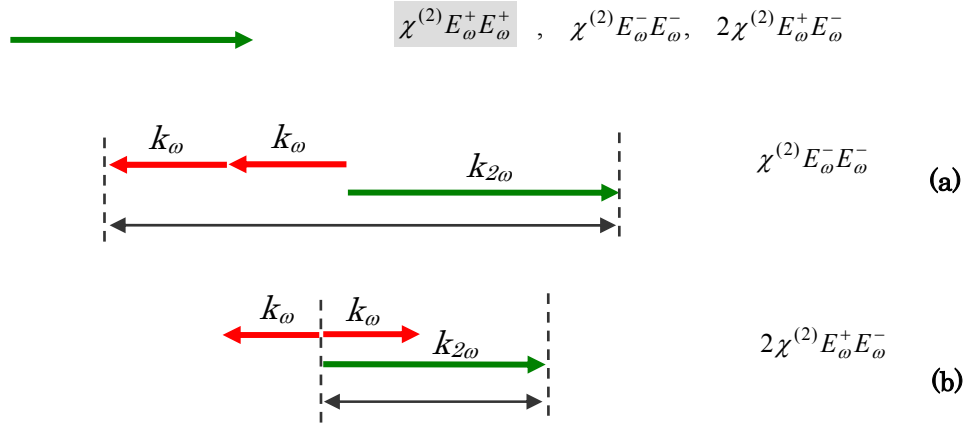


Figura 6.5 A dalt, termes d'interacció entre tots dos camps de l'equació (6.9) el terme macat amb gris ja ha estat considerat en la Figura 6.4. A sota, representació esquemàtica dels processos amb Δk més grans corresponents a la generació d'un fotó a una freqüència 2ω en la direcció z^+ . **(a)** Representació esquemàtica de dos fotons a una freqüència ω , propagant-se en la direcció z^+ , que generen un fotó a una freqüència 2ω en sentit z^+ aquest procés té un $\Delta k = 2k_{\omega} + k_{2\omega}$, descrit pel terme d'interacció R_6 . **(b)** Representació esquemàtica de dos fotons contrapropagants a una freqüència ω , que generen un fotó a una freqüència 2ω , en sentit z^+ . Aquest procés té un $\Delta k = k_{2\omega}$, i està descrit pel terme d'interacció R_7 .

Com ja s'ha esmentat, per tal de poder mantenir la propagació de tots dos camps en tots dos sentits, z^+ i z^- , i totes les possible interaccions, tant propagants com contrapropagants, cal realitzar la integració de les equacions (6.4) i (6.5) tot mantenint les derivades segones. Per tant, en aquest cas el conegut mètode d'integració de variació lenta de l'envolvent de l'amplitud, SVEA, no és adequat, ja que només ens permetria determinar els camps en la direcció propagant. Utilitzem el mètode de variació de les constants de manera anàloga al que es fa en la Ref. [Mar97b] només per a un camp, però mantenint, en aquesta cas, totes tots els termes de les dues equacions. També es fa parcialment a la Ref. [Coj02] però només amb els termes en condició de PM. Comencem escrivint la solució de l'equació com una superposició de dues solucions independents de l'equació homogènia corresponent. En el cas del camp F, les dues solucions estacionàries de l'equació d'ones homogènies són: $y_{1,\omega}(z) = \exp(ik_{\omega}z)$ i $y_{2,\omega}(z) = \exp(-ik_{\omega}z)$ i, la solució general pren la forma:

$$E_{\omega}(z) = v_{\omega}^{+}(z)y_{1,\omega}(z) + v_{\omega}^{-}(z)y_{2,\omega}(z). \quad (6.14)$$

Anàlogament, per al camp de SH la solució general de l'equació (6.5) la podem expressar com a:

$$E_{2\omega}(z) = v_{2\omega}^+(z)y_{1,2\omega}(z) + v_{2\omega}^-(z)y_{2,2\omega}(z), \quad (6.15)$$

amb $y_{1,2\omega}(z) = \exp(ik_{2\omega}z)$ i $y_{2,2\omega}(z) = \exp(-ik_{2\omega}z)$. Aleshores se substitueixen les constants de la combinació lineal per les següents funcions paramètriques de la variable z :

$$v_{\omega}^+(z) = v_{\omega}^+(z_1) - \int_{z_1}^z \frac{y_{2,\omega}(\xi)R_{\omega}(\xi)}{W_{\omega}(\xi)} d\xi, \quad (6.16)$$

$$v_{\omega}^-(z) = v_{\omega}^-(z_2) + \int_{z_2}^z \frac{y_{1,\omega}(\xi)R_{\omega}(\xi)}{W_{\omega}(\xi)} d\xi, \quad (6.17)$$

$$v_{2\omega}^+(z) = v_{2\omega}^+(z_1) - \int_{z_1}^z \frac{y_{2,2\omega}(\xi)R_{2\omega}(\xi)}{W_{2\omega}(\xi)} d\xi, \quad (6.18)$$

$$v_{2\omega}^-(z) = v_{2\omega}^-(z_1) + \int_{z_1}^z \frac{y_{1,2\omega}(\xi)R_{2\omega}(\xi)}{W_{2\omega}(\xi)} d\xi, \quad (6.19)$$

on z_1 i z_2 són punts arbitraris, $v_{\omega}^+(z_1)$, $v_{\omega}^-(z_2)$, $v_{2\omega}^+(z_1)$, $v_{2\omega}^-(z_2)$ són constants de la integració que es determinen imposant condicions de contorn, $W_{\omega}(\xi)$ i $W_{2\omega}(\xi)$ són els respectius determinants Wronskians de les solucions homogènies corresponents, i $R_{\omega}(\xi)$ i $R_{2\omega}(\xi)$ són els termes inhomogenis de les equacions (6.8) i (6.9). Utilitzant aquestes expressions, les equacions (6.16), (6.17), (6.18) i (6.19) queden de la manera següent:

$$v_{\omega}^+(z) = v_{\omega}^+(z_1) + \int_{z_1}^z \frac{R_1 e^{-i(2k_{\omega}-k_{2\omega})z} + R_2 e^{ik_{2\omega}z} + R_3 e^{-ik_{2\omega}z} + R_4 e^{-i(k_{2\omega}+2k_{\omega})z}}{2ik_{\omega}} dz, \quad (6.20)$$

$$v_{\omega}^-(z) = v_{\omega}^-(z_2) - \int_{z_2}^z \frac{R_1 e^{ik_{2\omega}z} + R_2 e^{i(2k_{\omega}+k_{2\omega})z} + R_3 e^{i(2k_{\omega}-k_{2\omega})z} + R_4 e^{-ik_{2\omega}z}}{2ik_{\omega}} dz, \quad (6.21)$$

$$v_{2\omega}^+(z) = v_{2\omega}^+(z_1) + \int_{z_1}^z \frac{R_5 e^{i(2k_{\omega}-k_{2\omega})z} + R_6 e^{-i(2k_{\omega}+k_{2\omega})z} + R_7 e^{-ik_{2\omega}z}}{2ik_{2\omega}} dz, \quad (6.22)$$

$$v_{2\omega}^-(z) = v_{2\omega}^-(z_2) - \int_{z_2}^z \frac{R_5 e^{i(2k_{\omega}+k_{2\omega})z} + R_6 e^{-i(2k_{\omega}-k_{2\omega})z} + R_7 e^{ik_{2\omega}z}}{2ik_{2\omega}} dz. \quad (6.23)$$

Per realitzar les integrals de $v_{\omega}^{+}(z), v_{\omega}^{-}(z), v_{2\omega}^{+}(z), v_{2\omega}^{-}(z)$, cal prendre el pas d'integració molt més petit que la longitud d'ona. En aquestes condicions es pot considerar que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ són constants en un pas d'integració, i el seu valor es determina amb les condicions de contorn corresponents a l'inici i al final de la làmina no lineal. Prenem com a condicions inicials el camp F incident per l'esquerra, $E_{\omega}^{+}(0)$, i prenem com a nuls el camp fonamental incident per la dreta i el de segon harmònic incident per l'esquerra, $E_{\omega}^{-}(l)$ i $E_{2\omega}^{+}(0)$. D'altra banda, hi ha la condició de contorn que relaciona els dos camps de SH, el transmès i l'incident per la dreta, al final de la làmina no lineal a $z = l$, $E_{2\omega}^{+}(l)$ i $E_{2\omega}^{-}(l)$, a causa de la superfície reflectora. Així, es determinem els camps que manquen: $E_{\omega}^{-}(0)$, camp F reflectit; $E_{\omega}^{+}(l)$ camp F transmès; i els camps de SH, tant reflectit com transmès, $E_{2\omega}^{-}(0)$ i $E_{2\omega}^{+}(l)$, respectivament.

Atès que considerem una làmina molt prima, la integració es pot realitzar en un sol pas. Si es vol considerar un medi material més gruixut es procedeix a realitzar una integració numèrica fraccionant el material no lineal en passos d'integració menors que la longitud d'ona. Els camps en els passos successius, es poden relacionar sense cap dificultat mitjançant el mètode comú de transferència de matrius.

6.3. INHIBICIÓ DE LA GENERACIÓ DE SEGON HARMÒNIC DAVANT UN MIRALL

Hem desenvolupat un codi en Fortran90 per al model descrit en l'apartat anterior, que ens permet simular numèricament la generació NL en una làmina prima davant un mirall en funció de la distància del mirall a la làmina. Per a aquesta simulació, hem considerat una intensitat incident i una susceptibilitat de segon ordre tals que $\chi^{(2)}E_I^2 = 10^{-4}$, una làmina NL de $\lambda/20$ de gruix, i un mirall ideal amb una reflectivitat del 100 % pel camp de SH i 0 % pel camp F. L'energia a la freqüència de SH radiada cap a l'esquerra, fora de l'estructura, es mostra en la Figura 6.6 en funció de la posició relativa de la làmina NL al mirall, D . Es pot observar que, com esperàvem, la intensitat del camp de SH presenta una forta modulació que pot variar des d'un augment del 100 % respecte a l'energia que seria radiada en aquesta direcció i aquest sentit sense el mirall, fins a una supressió total de la radiació, respecte a la radiació corresponent en l'espai lliure, és a dir, sense que hi fos el mirall. La intensitat del camp de SH que radia el sistema presenta màxims en les posicions $D = m\lambda/4$ $m = 1,3,5,\dots$ i mínims, o inhibició total de la radiació, per a les posicions $D = n\lambda/2$ $n = 1,2,3,\dots$ Per a les posicions que la generació de SH és màxima, l'augment de l'energia total

radiada pel sistema a la freqüència de SH correspon, però, a dues vegades la radiació total que seria generada sense la presència de mirall.

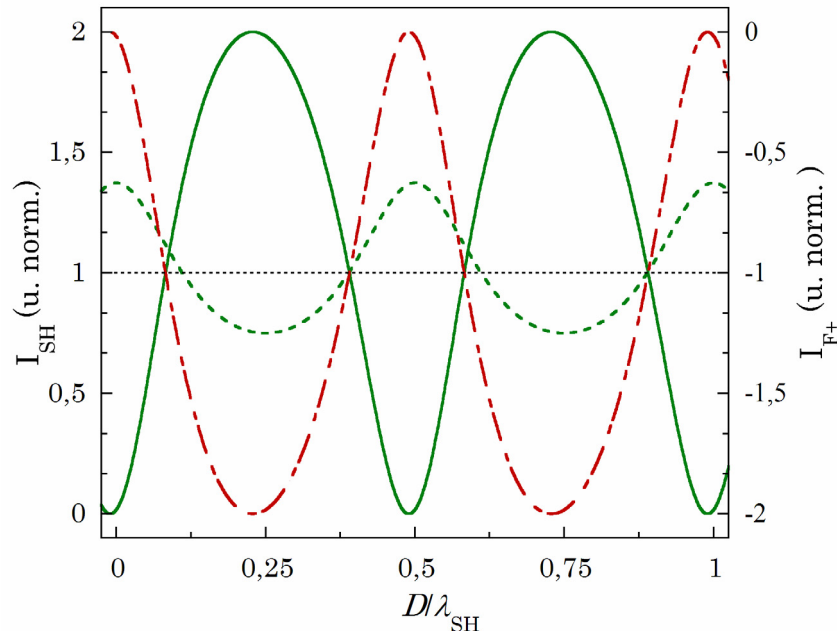


Figura 6.6 Simulació numèrica on es mostra la intensitat de camp, en unitats arbitràries, en funció de la distància, D , del mirall, en unitats normalitzades a la longitud d'ona del SH, λ_{SH} . La corba verda contínua mostra la intensitat de camp de SH radiat pel sistema. La corba verda discontinua mostra la intensitat del SH present dins l'estructura. La corba vermella, amb punt i ratlla, mostra la intensitat manlevada al camp fonamental radiat per l'estructura, transmès i reflectit. Totes les intensitats estan normalitzades a la radiació de SH en el buit, quan el mirall no és present, que correspon a la línia de punts horitzontal.

Els canvis del patró radiatiu d'un dipol davant un mirall –en aquest cas, de la generació de SH per una làmina prima– no poden ser explicats des d'un punt de vista simplement interferencial sinó que cal tenir present l'intercanvi d'energia entre els camps. És a dir, per a determinades posicions del mirall, el camp radiat de SH cap a la dreta és reflectit en el mirall i interfereix amb el camp de SH radiat originalment cap a l'esquerra. Aquesta interferència pot ser destructiva, si els camps reflectit i emès es troben en contrafase, i s'inhibeix totalment la radiació de SH i l'energia roman al camp F. Si la interferència és constructiva, la generació NL augmenta i l'energia radiada de SH és dues vegades l'energia radiada pel dipol en el buit –o quatre vegades l'energia la radiada pel dipol en una única direcció–. D'aquesta manera, el patró radiatiu del sistema queda molt afectat per entorn. Una altra explicació complementària, també clàssica, es basaria en l'habilitat de l'entorn de modificar els modes electromagnètics accessibles per a la radiació; així la presència del mirall a una distància D , suprimeix localment el mode de radiació corresponent a una freqüència

$\omega = n \pi c / D, n = 1, 2, \dots$. Malgrat tot, sempre existeix, independentment de la posició del mirall, un camp no nul de SH entre la làmina NL i el mirall, fins i tot en el cas que la radiació del sistema sigui completament inhibida. Aquest camp té una dependència més feble en la posició del mirall, malgrat que la seva modulació queda molt afectada pels paràmetres del sistema, és a dir, els índexs de refracció d'ambdós camps en els diferents medis i el gruix de la làmina NL.

Per entendre l'aparent contradicció entre la supressió del camp de SH radiat i la presència d'un camp de SH no nul entre la làmina NL i el mirall, cal comprendre el mecanisme de transferència d'energia entre tots dos camps a través del procés d'interacció NL de segon ordre. D'altra banda, la conservació del flux de fotons requereix que quan el camp de SH és suprimit, l'energia transmesa i reflectida del camp F sigui igual a l'energia incident del mateix camp. La corba vermella de la Figura 6.6, mostra l'energia manllevada al camp F, és a dir, la diferència entra l'energia incident i la radiada, reflectida i transmesa, pel sistema a una freqüència ω . És important adonar-se que, efectivament, la modulació de l'energia manllevada al camp F és complementària a la del camp de SH. Quan la posició del mirall inhibeix la radiació de SH no hi ha energia manllevada al camp F. Contràriament, quan s'observa un augment en la radiació de SH, l'energia que perd pel camp F assoleix un màxim. L'estudi detallat del procés d'interacció es descriu en la Secció 6.4.

En la Ref. [Kau98] es mostren els resultats corresponents a un experiment realitzat amb una configuració similar a l'estudiada. El muntatge utilitza, com a font de radiació, la generació de SH en una làmina Langmuir-Blodgett (LB). Una molècula amb un coeficient no lineal de segon ordre, $\chi^{(2)}$, alt, és adsorbida damunt un vidre mitjançant un procediment de deposició vertical tot format una bicapa. Aquesta làmina és irradiada en incidència normal amb llum procedent d'un làser Nd:Yag, que emet a 1064 nm, i genera llum a la freqüència doble que correspon a una longitud d'ona en el buit de 532 nm. La bicapa NL té un gruix de 22 nm, i és doncs, molt menor que les longituds d'ona utilitzades. La radiació reflectida per la làmina és recollida per un fotomultiplicador i és mesurada. D'altra banda, tant la radiació generada en el sentit del camp incident com del camp fonamental transmès passen a través d'un separador d'harmònics, de manera que només el camp de SH és desviat cap al mirall i el camp F es transmet. La posició d'aquest mirall no és fixa, ja que es pot desplaçar de manera que varia el camí òptic del mirall a la làmina NL mitjançant un posicionador piezoelèctric. El camp de SH, un cop reflectit pel mirall, torna a reflectir-se en el separador d'harmònics i torna a incidir, normalment, damunt la làmina LB. El camp de SH contingut dins l'estructura és reflectit parcialment per una làmina col·locada amb una certa desviació angular, i es desvia a un altre fotomultiplicador que també permet mesurar-lo. El

muntatge experimental descrit és representat en la Figura 6.7. Cal fer esment que es tracta d'una configuració essencialment unidimensional.

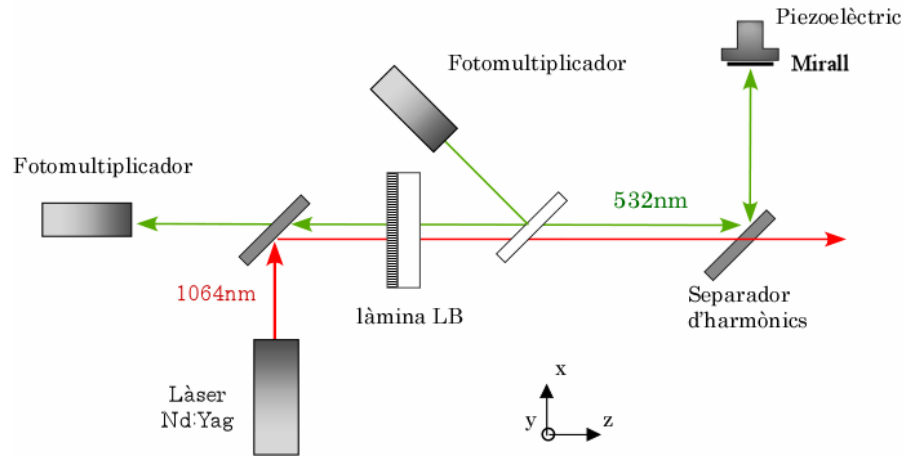


Figura 6.7 Representació esquemàtica del muntatge experimental de la Ref. [Kau98]. Els camp F a 1064 nm està representat amb línies vermelles i el de SH, a 523 nm, amb les verdes.

Els resultats recollits en aquest experiment mostren una forta modulació del SH radiat per l'estructura, en funció de la posició del mirall. Per a determinades posicions del mirall, s'observa una supressió del 80% de la radiació així com un augment del 70 % per a altres posicions. D'altra banda, les mesures del camp de SH intern també demostren que hi ha un camp de SH dins l'estructura que no segueix el mateix patró, ja que és pràcticament constant i, per tant, menys dependent de la posició del mirall. Aquest camp de SH és sempre present i mai no s'anul·la, independentment que s'anul·li la radiació del sistema. Els resultats experimentals es mostren en la Figura 6.8a.

Hem realitzat un càlcul numèric, amb el model que hem descrit abans, utilitzant els paràmetres i reproduint les condicions de l'experiment. Com es mostra en la Figura 6.8, els resultats obtinguts permeten reproduir les observacions fetes. Hem utilitzat un camp incident a 1064 nm, que genera un SH a 532 nm en el buit; una làmina prima, de 22 nm amb un coeficient no lineal de segon ordre $\chi^{(2)} = 10^{-12} \text{m/V}$ –amb un camp incident $E_I = 10^8 \text{V/m}$ – adsorbida damunt un vidre d'índexs de refracció $n_1 = 1,449$ i $n_2 = 1,461$ corresponents a les freqüències de F i SH respectivament; i un mirall amb una reflectivitat del 80% per al SH. Tant en les mesures experimentals com en la simulació numèrica es pot apreciar una modulació del camp de SH radiat per l'estructura que presenta màxims per a posicions del mirall de 266 nm i 532 nm, posicions corresponents a la condició, $D = n\lambda/2$ $n = 1,2,3,\dots$, que la distància al mirall sigui un múltiple enter de mitja longitud d'ona, i

mínims en les posicions intermèdies, $D = m\lambda/4$ $m = 1,3,5,\dots$; tal i com prediu el model proposat.

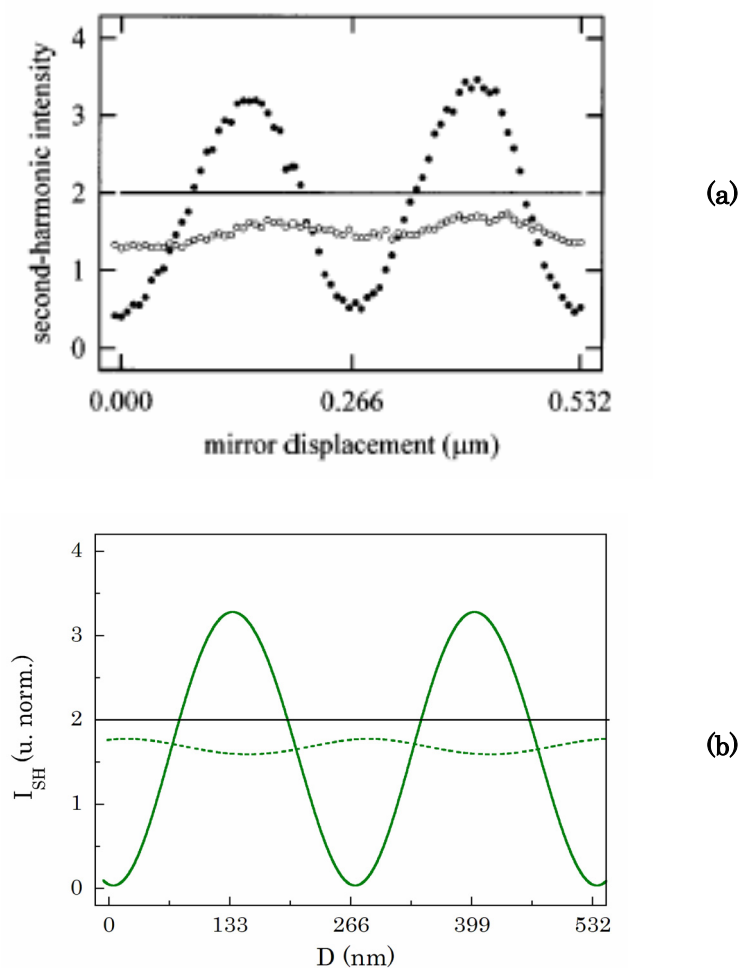


Figura 6.8 (a) Resultats experimentals de la Ref. [Kau98]. Els punts densos corresponen a la intensitat de camp de SH radiat, i els punts buits, a la intensitat de SH interna en funció de la distància de la capa NL almirall, en μm . (b) Resultats numèrics per a una situació ideal idèntica a la de la Ref. [Kau98]. La corba contínua representa la intensitat de SH radiat, i la discontinua la interna; totes dues es representen en funció de la distància al mirall, en nm. Totes les intensitats estan normalitzades a la radiació de SH en el buit, quan el mirall no és present, que correspon a les línies horitzontals.

En l'experiment de la Ref. [Kau98], els màxims no arriben al 100 % ni la supressió al 0 %, a causa bàsicament de factors empírics. D'una banda, hi ha les pèrdues introduïdes per la reflexió en els elements del muntatge: la làmina separadora d'harmònics i la làmina reflectora per mesurar el SH dins l'estructura, i en el mirall, la reflectivitat del qual tampoc no és el 100 %.

D'altra banda, la mida física dels elements òptics utilitzats fan que la distància real entre la làmina LB i el mirall sigui d'uns 4cm, distància suficient perquè l'acoblament entre tots dos camps sigui imperfecte i es redueixi considerablement l'amplitud de la modulació. Tots aquests factors es podrien introduir fàcilment en el model, però no s'ha considerat aquí necessari. La Figura 6.8 mostra la comparació entre els resultats experimentals de la referència [Kau98], i la simulació numèrica corresponent a la modelització feta. Tot i les consideracions experimentals exposades, els resultats numèrics reproduïen de forma gairebé exacta els experimentals.

Finalment, es pot observar que, tant en els resultats experimentals com en els teòrics, el camp de SH interior presenta una lleu modulació, molt inferior a l'exterior, i que en cap cas no es troba en fase amb la variació del camp radiat tot i que no és constant. Hem comprovat que aquesta modulació és deguda a les reflexions de Fresnel en el substrat del material NL i, en especial a la dispersió d'aquest substrat. En qualsevol cas, el fet rellevant és la presència d'aquest camp de SH generat dins el sistema; sobretot quan la generació d'aquest mateix camp és inhibida a fora. Per explicar aquesta situació cal preguntar-se sobre el procés de retorn de l'energia del camp de SH al camp F, quan el sistema no radia. Creiem que l'única manera de respondre a aquesta pregunta és mitjançant l'estudi detallat de la interacció NL de segon ordre, tot considerant la interacció entre tots els camps presents, tant propagants com contrapropagants.

6.4. INTERACCIONS CONTRAPROPAGANTS

Com ja és sabut, en les interaccions NL de segon ordre en medis extensos, els processos que s'allunyen de la verificació de la condició de PM resulten molt poc eficients. De fet, tal i com ja s'ha esmentat, en el cas de la generació de SH davant un mirall en tindriem prou considerant la contribució dels processos en què més es verifica la condició de concordança de fase, per explicar tant la inhibició, com l'augment de la radiació de SH. Ara bé, el càlcul de l'energia manllevada al camp F, és a dir, la comprensió del procés que governa l'intercanvi d'energia entre tots dos camps no és possible sense preservar en el càlcul tots els possibles mecanismes d'interacció entre tots dos camps fins i tot els que no conserven el moment lineal de la llum, ja que en les interfícies la reflexió és capaç de proporcionar el moment lineal addicional necessari perquè es conservi. Per tal de determinar la contribució de cadascun dels termes d'interacció esmentats abans, representats de manera esquemàtica de la Figura 6.2, la Figura 6.3, la Figura 6.4 i la Figura 6.5, s'ha dut a terme un estudi detallat de la contribució de cadascun d'aquests termes a la transmissió i reflexió del camp F.

6.4.1 Estudi del camp fonamental transmès

L'energia manllevada al camp F transmès, és a dir, la diferència entre el camp a una freqüència ω que es propaga en el sentit del camp incident fora de l'estructura tenint en compte la interacció NL de segon ordre menys la propagació lineal en el mateix sentit, presenta, com mostra la Figura 6.6, una modulació segons la posició del mirall que es troba en contrafase amb la radiació de SH. Així, quan el camp de SH radiat fora de l'estructura presenta una màxim és quan més energia perd el camp F transmès, vegeu la corba vermella de la Figura 6.9. La rellevància de la contribució dels termes que no conserven el moment lineal de la llum es fa palesa observant, en aquesta mateixa figura, la similitud entre el patró d'oscil·lació de la corba corresponent a la intensitat transmesa del camp F i la mateixa intensitat quan, en el càlcul, es consideren només els termes que més s'allunyen de la condició de PM, és a dir els termes R_2 i R_4 . De fet, la mateixa figura mostra que pràcticament l'única contribució d'aquest darrer terme, R_2 , que conté el producte $\chi^{(2)} E_{2\omega}^-(z) E_{\omega}^{+*}(z)$ és la màxima responsable del retorn de l'energia del camp de SH al F.

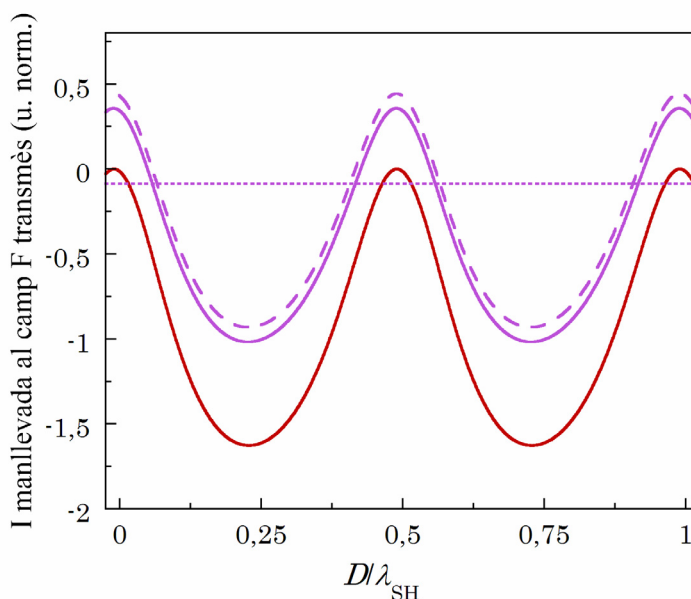


Figura 6.9 La corba vermella mostra la intensitat manllevada al camp F transmès, en funció de la distància al mirall normalitzada a la longitud d'ona del SH, λ_{SH} , quan es considera la contribució de tots els termes d'interacció camp. La corba lila contínua mostra la contribució conjunta dels termes que més s'allunyen de la verificació de la condició de PM. La corba lila discontinua correspon només a la contribució del terme R_2 i la corba lila de punts únicament del terme R_4 . Hem sostret la contribució lineal de totes quatre intensitats transmeses. Totes les intensitats estan normalitzades a la radiació de SH en el buit.

Així, l'energia transferida, sense preservar la conservació del moment lineal, del SH reflectit novament al camp F és també la responsable de la supressió de la radiació de SH per a determinades posicions del mirall, mentre es manté un camp de SH no nul dins l'estructura. També és important observar que la contribució dels termes que compleixen la condició de PM, que es mostren en la Figura 6.10, exhibeixen, contràriament, una modulació molt més feble. Per exemple, la contribució del terme R_1 , que en la majoria de processos NL de segon ordre degenerats és la principal responsable de l'intercanvi d'energia del camp F al de SH, i viceversa, no és significativa en aquest cas, ni tampoc en l'experiment de la Ref. [Kau98].

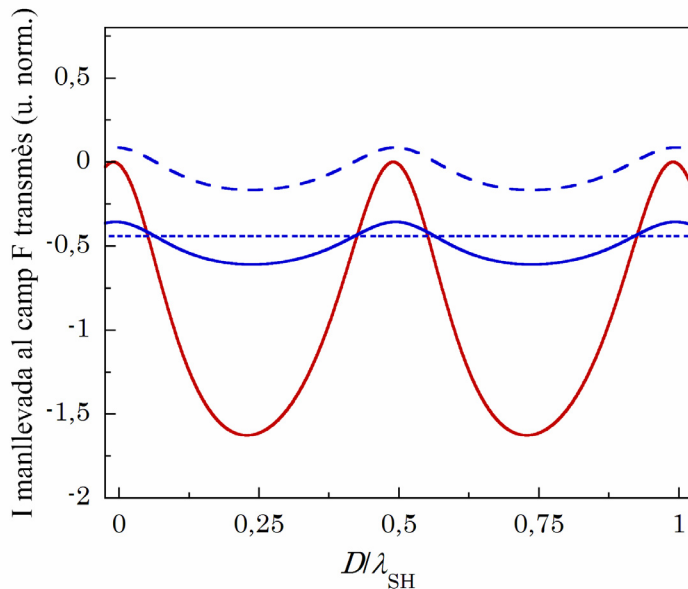


Figura 6.10 La corba vermella mostra la intensitat manllevada al camp F transmès, en funció de la distància fins al mirall, en unitats normalitzades, quan s'hi inclouen tots els termes d'interacció. La corba blava contínua mostra la contribució conjunta dels termes que més s'aproximen a la verificació de la condició de PM. La corba blava discontinua correspon només a la contribució del terme R_1 i la corba blava de punts únicament del terme R_3 . Hem sostret la contribució lineal de totes quatre intensitats reflectides. Totes les intensitats estan normalitzades a la radiació de SH en el buit.

La Figura 6.9 ens mostra la contribució conjunta i individual dels processos del terme font de l'equació inhomogènia (6.8) que més s'allunyen de la condició de PM, i per tant que no conserven el moment i tenen $|\Delta k| \gg \Delta k_{\min}$. Veiem que el comportament d'aquests termes explica la modulació de l'energia manllevada al camp F transmès i que, entre aquests, especialment el terme d'interacció R_4 . Aquest terme representa una interacció entre dos

campes que es propaguen en sentits contraris: entre el camp F propagant, en direcció z^+ , i el camp de SH contrapropagant, en direcció z^- , i és el veritable responsable d'aquest retorn d'energia del camp de SH reflectit al F transmès per l'estructura. D'altra banda, la contribució de terme R_2 és poc important i pràcticament constant ja que conté el camp F que es propaga en direcció z^- , $E_{\omega}^-(z)$, que és molt feble.

La Figura 6.10 mostra la contribució dels termes que més s'apropen a la condició de PM, és a dir, els que presenten un $|\Delta k| = \Delta k_{\min}$. Es pot comprovar que ni la contribució conjunta dels termes que hom espera que dominin la interacció, ni tan sols l'estudi detallat de la seva mateixa contribució de forma individual, no poden explicar aquesta transferència d'energia, ja que es tracta d'una contribució molt feble i, a més, pràcticament constant.

6.4.2 Estudi del camp fonamental reflectit

Apliquem ara el mateix estudi al camp F reflectit pel sistema. Malgrat que en aquesta configuració la intensitat del camp F reflectit és pràcticament un ordre de magnitud inferior a la intensitat de camp F transmès i que l'energia que n'és manlevada és encara menor, es reproduïx exactament el mateix patró de modulació en funció de la posició del mirall. En la interacció NL els termes que més dominen són novament els que no presenten concordança de fase, vegeu la Figura 6.11. Així, el terme dominant és el terme R_4 .

Finalment, per tal d'eliminar refraccions addicionals, també s'ha analitzat la situació en què els índexs de refracció del medi no lineal i el del substrat fossin iguals al del medi que els envolta, tot mantenint una petita dispersió per a les dues freqüències. Com es podia esperar, els resultats són anàlegs, tot i que la intensitat de la conversió és menor, i també, com s'ha esmentat anteriorment, disminueix la dependència del camp de SH contingut dins l'estructura respecte a la posició del mirall. Queda novament demostrat que els canvis presents en el patró de radiació d'una interacció NL quadràtica prop d'una superfície reflectora només es poden interpretar correctament si es considera la contribució de la interacció NL que no verifica la condició de PM.

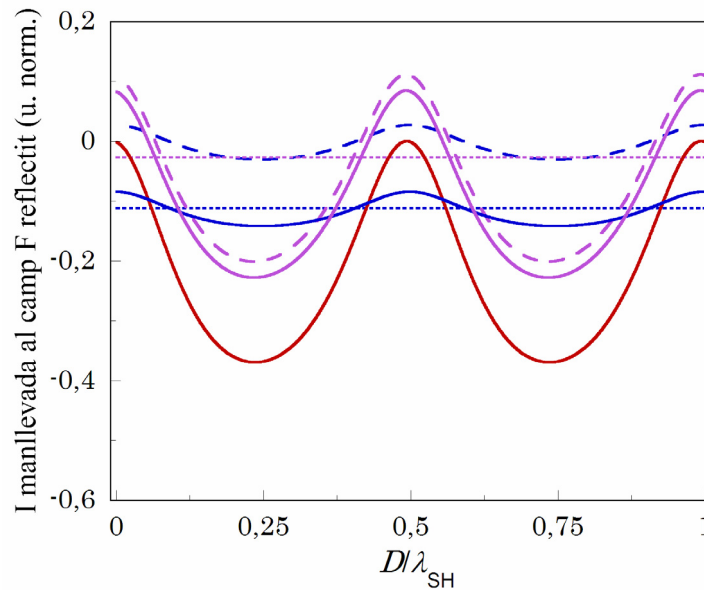


Figura 6.11 La corba vermella mostra la intensitat manlevada al camp F reflectit, en funció de la distància fins al mirall, en unitats normalitzades, quan s'hi inclouen tots els termes d'interacció. La corba lila contínua mostra la contribució conjunta dels termes que més s'allunyen de la verificació de la condició de PM. La corba lila discontinua correspon només a la contribució del terme R_4 i la corba lila de punts únicament a la del terme R_2 . La corba blava contínua mostra la contribució conjunta dels termes que més s'aproximen a la verificació de la condició de PM. La corba blava discontinua correspon només a la contribució del terme R_1 i la corba blava de punts únicament del terme R_3 .

6.4.3 Estudi del camp de segon harmònic

Aquesta mateixa anàlisi pot ser aplicada al camp de SH. En aquest cas, tal i com s'ha demostrat anteriorment, existeixen dos processos amb $|\Delta k| = \Delta k_{\min}$, que són els termes d'interacció R_5 , representats en la Figura 6.4. Si, en l'equació (6.9), es consideren només aquests dos processos, tenint només en compte els termes que més s'aproximen a la condició de PM, el patró que s'obté per al camp de SH radiat de l'estructura és el mateix, és a dir, presenta la mateixa modulació al patró total però amb una intensitat molt menor, de l'ordre del 50 %. Aquest fóra, aproximadament, el mateix resultat que s'obtindria si no es considerés la reflexió lineal del camp fonamental al final de la làmina NL.

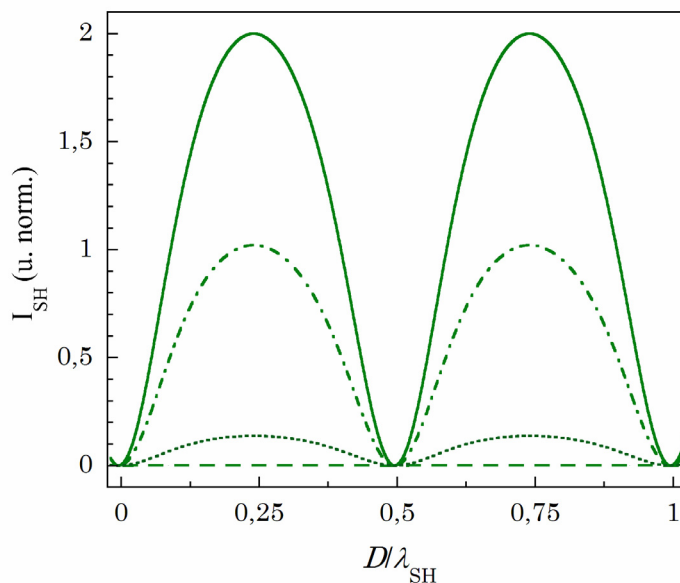


Figura 6.12 Intensitat del camp de SH radiada fora de l'estructura en funció de la distància fins al mirall. La corba verda contínua mostra la intensitat total radiada del camp de SH, la corba de ratlles i punts, a la contribució del terme d'interacció R_6 , la corba de ratlles el terme R_6 i la corba de punts l' R_7 . Totes les intensitats estan normalitzades a la radiació de SH en el buit.

Ens cal doncs considerar la interacció descrita pels termes i R_7 per tal d'explicar completament la generació de SH. La contribució d'aquest primer terme corresponent a la interacció entre dos camps, a una freqüència ω , que en generen un de contrapropagant a una freqüència 2ω . El procés descrit pel terme R_6 , esquematitzat a la Figura 6.5.a, amb una diferència de moment $|\Delta k| = 2k_\omega + k_z$, té una contribució prou rellevant tot i que es tracta d'un terme que hom menystindria en un medi extens, vegeu la Figura 6.12. En darrer lloc, també existeixen els termes R_6 i R_7 , amb $|\Delta k| = k_{2\omega}$, la contribució dels quals al camp SH és, ara sí, d'un ordre de magnitud menor. Malgrat tot, aquests termes són novament indispensables per explicar la interacció NL quadràtica en una làmina prima de material.

6.5. ANÀLISI DEL RESULTAT EN EL MARC DE LA GENERACIÓ CONTRAPROPAGANT

Els resultats que s'exposen en aquest capítol aprofundeixen en l'estudi dels mecanismes de la interacció NL quadràtica en estructures finites. S'ha demostrat, per exemple [Tru95, Mar00], que l'energia transferida per una

làmina de dipols al camp de SH en una estructura periòdica 1D truncada no és, en general, proporcional a la distribució de l'amplitud del camp, ja que la diferència de fase entre l'oscil·lació del dipol i el camp hi té un paper determinant. En aquesta configuració s'observen dos tipus d'inhibició de la radiació: un en què no hi ha cap transvasament d'energia a cap dels components del camp, i un altre un en què una de les components perd l'energia que es transfereix justament a un al component contrapropagant. D'altra banda, fins fa relativament poc [Bot01], es pensava que la recepta per a una interacció NL de segon ordre eficient era la verificació de la condició de PM, o, en el cas d'estructures periòdiques la corresponent condició en termes de l'índex de refracció efectiu del medi. S'ha vist, però, que quan la interacció no lineal té lloc en un medi amb moltes interfícies, com és ara un cristall fotònic, no lineal amb unes dimensions molt curtes, la interacció paramètrica NL de suma de freqüències contrapropagants pot esdevenir eficient justament gràcies a la compensació del moment lineal de la llum en les superfícies [Mar02, May05]. En aquests treballs, de manera anàloga a la Ref. [Bot01], es comprova que la interacció NL tampoc no pot ser descrita pel terme font que aparentment presenta un PM menor, sinó que la interacció no és dominada pels termes que aparentment no conserven el moment lineal. En un altre exemple, la interacció d'ones contrapropagants en una estructura de multicapes, amb una diferència de fase entre el camp F i de SH, pot donar lloc fins a un ordre de magnitud més d'eficiència de conversió comparada amb el cas en què es verifica la condició de PM [Cen04]. També s'ha pogut arribar a expressions de l'eficiència de conversió en la generació de SH en aquest tipus d'estructures 1D [Mar07] tenint justament en compte les interaccions contrapropagants que no verifiquen, a priori, la condició de PM. Finalment, s'ha demostrat experimentalment per primer cop un oscil·lador paramètric sense mirall, *mirrorless parametric oscillator* (MOPO), [Can07]; dispositiu que havia estat predit [Har66], però mai demostrat i el funcionament del qual es basa justament en la interacció contrapropagant de fotons per transferir energia del camp incident als camps generats. A més, el MOPO és força estable i no requereix cap alineament ni altre dispositiu que l'estructura fotònica NL.

6.6. CONCLUSIONS

En aquest capítol hem realitzat un estudi teòric detallat de la interacció no lineal degenerada de segon ordre en una làmina prima de material NL. Hem desenvolupat un model teòric basat en solucions generals del sistema de dues equacions d'ona acoblades per a les amplituds complexes dels camps F i de SH. Per tal de poder tenir en compte totes des reflexions dels camps en totes les interfícies hem realitzat la integració, mantenint les derivades

segones, mitjançant el mètode de variació de les constants, enlloc d'aplicar l'aproximació SVEA.

Mitjançant una simulació numèrica basada en aquest model hem estudiat els efectes de la col·locació d'una superfície reflectora de posició variable davant la capa prima de material no lineal, que radia a una freqüència 2ω sota la incidència d'un camp a freqüència ω . Hem determinat numèricament valor dels camps de SH i F radiats fora de l'estructura, així com les intensitats dels mateixos camps confinats entre la làmina i la superfície. Hem vist que, mitjançant aquesta senzilla configuració el camp de SH que genera el sistema pot ser inhibit o bé augmentat segons la posició del mirall relativa a la làmina NL mentre que a l'interior del sistema aquest mateix camp és sempre present, pràcticament constant i independent de la posició del mirall. Aquests resultats estan plenament d'acord amb les mesures experimentals presents en la literatura [Kau98]. Hem estudiat amb detall el paper que té la interacció NL entre cadascun d'aquests camps en el patró de radiació. Hem demostrat que l'aparent contradicció entre la supressió de la radiació i el camp finit i constant dins el sistema només es pot explicar si, en la interacció no lineal quadràtica, s'inclouen els termes que no conserven el moment lineal de la llum, com ara el terme que considera la transferència d'energia del camp reflectit de SH al camp F incident, i viceversa. Per tant, demostrem que per comprendre el procés d'intercanvi d'energia entre tots dos camps, cal considerar tant la interacció entre els camps copropagants com entre els contrapropagants [Bot00, Mar01a, Mar01b].

Els resultats obtinguts ens permeten concloure que la generació NL de superfície, en una capa més prima que la longitud d'ona dels camps presents en la interacció, només es pot descriure de manera completa si es considera la interacció entre termes que es troben lluny de la condició de PM, la contribució del quals s'anul·la en un medi extens. Malgrat tot, en un medi NL molt prim, el moment es conserva gràcies a la presència de la interfície entre un el medi lineal i el NL. S'ha demostrat també que quan el gruix de la làmina no lineal és molt menor que la longitud d'ona dels camps, la contribució d'aquests termes esdevé pràcticament l'única responsable de la supressió o l'augment de la radiació en presència d'un mirall. Finalment, hem mostrat la rellevància dels resultats obtinguts en l'anàlisi de la interacció en el marc d'una millor comprensió de les interaccions no lineals paramètriques de segon ordre.

6.7. CONCLUSIONS

In this chapter we have presented a detailed theoretical study of the degenerated second order nonlinear interaction from a thin sheet of NL material. We have developed a theoretical model based on general solutions for the set of two coupled complex amplitude wave equations for the F and the SH fields. In order to properly account for all reflections at all interfaces we performed the integration, keeping all second-order spatial derivatives, using the method of integration by variation of constants instead of applying the SVEA approximation.

Through a numerical simulation based on this model we have studied the effects of placing a reflecting boundary at a variable distance from the thin NL layer that radiates at a frequency 2ω , under the incidence of a field at a frequency ω . We have numerically calculated the F and SH fields radiated out of the structure, as well as the intensity of the same fields confined in the structure. We have shown that in such a simple configuration the generated SH field can be inhibited or enhanced according to the position of the mirror, while inside the system this same field is always present, practically constant, and almost independent of the mirror position. These results agree with previously reported experimental measurements [Kau98]. We have studied with detail the role of all the NL interactions between the present fields in the radiation pattern of the system. We have shown that the apparent contradiction between the suppression of the radiation and the presence of a finite field inside the system can only be explained if the quadratic nonlinear interaction includes momentum non conserving terms. Among such terms, the one that considers the transfer of energy from the reflected SH field to the incident F field and vice versa is especially relevant. Therefore, we show that in order to understand the energy exchange process between both fields, we have to consider both the copropagating and the counterpropagating interactions [Bot00, Mar01a, Mar01b].

To conclude, the surface generation from a sub-wavelength layer can only be fully described by taking into account the interaction terms that are far from the PM condition and which contribution would vanish in a bulk medium. However we have shown that in a thin NL sheet, momentum is conserved due to the presence of a nearby interface between a linear and a nonlinear material. It has also been demonstrated that when the thickness of the NL material is shorter than the wavelength of the interacting fields, the contribution of such terms becomes practically the only responsible one for the radiation suppression or enhancement. Finally, we have discussed the relevance of the results obtained in this analysis within the framework of a better understanding of the parametric second order non linear interactions.

Publicacions

Llibres i Revistes

Muriel Botey, Marc Maymó, Alberto Molinos-Gómez, Luis A. Dorado, Ricardo Depine, Gabriel Lozano, Agustín Mihi, Hernán Míguez, Jordi Martorell, “*Light Generation at the Anomalous Dispersion Range of a Nonlinear Opal Film*”, acceptat per a la seva publicació a Optics Express (2009)

Muriel Botey, Jordi Martorell, Gabriel Lozano, Hernán Míguez, Luis Dorado, R. A. Depine, “*Anomalous Group Velocity at the High Energy Range of a 3D photonic nanostructure*” en preparació (2009)

Muriel Botey, Marc Maymó, Jordi Martorell “*Band structure determination for finite 3-D photonic crystals*” Applied Physics B – Lasers and Electrooptics **81**, 277-281 (2005)

Muriel Botey, Marc Maymó, Dario Biallo, Jordi Martorell “*Photon Lifetime at the Inner Band Dejes of a 3-D Photonic Cristal*” Laser Physics **14**, 643-647 (2004)

Jordi Marorell, Ramon Vilaseca, Josep Trull, Crina Cojocar, Muriel Botey, “*Second Harmonic Generation in Photonic Crystals and Nonlinear Reflection in Microcavities*”, Capítol del llibre: Nanoscale Linear and Nonlinear Optics 347-364, Editors M. Bertolotti, M.Bowden i C.Sibilia, American Institute of Physics (2001)

Jordi Martorell, Crina Cojocar, Muriel Botey, Josep Trull, Ramon Vilaseca “*Quadratic nonlinear interactions in 1-dimension Photonic Crystals*” Capítol del llibre: Photonic Crystals and Light Localization, Editor C.M.Soukoulis (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. ed. (2000)

Muriel Botey, Jordi Martorell, Josep Trull, Ramon Vilaseca “*Inhibition of dipolar radiation in a momentum non-conserving nonlinear interaction*”, Optics Letters **25**, 1177 (2000)

Mingxin Qiu, Ramon Vilaseca, Muriel Botey, Jordi Sellarès, Francesc Pi, Gaspar Orriols “*Double fitting Marker fringes to characterize near-surface and bulk second-order nonlinearities in poled silica*” Applied Physics Letters **76**, 3345 (2000)

Comunicacions a Congressos

Muriel Botey, Luis A. Dorado, Ricardo Depine, Gabriel Lozano, Hernán Míguez, Jordi Martorell “*Anomalous Group Velocity in a 3D Photonic Nanostructure*”, Laser Physics 2009, Barcelona, 13-17 de juliol de 2009. Publicació: Conference Digest of the CLEO/Europe-EQEC 2009.

Muriel Botey, Marc Maymó, Alberto Molinos-Gómez, Luís A. Dorado, Ricardo Depine, Gabriel Lozano, Agustín Mihi, Hernán Míguez, Jordi Martorell, “*Nonlinear Light Generation at the High Energy Range of a 3D Opal Film*” CLEOEurope 2009, Munic, Alemanya, 14-19 de juny de 2009.

Muriel Botey, Luís A. Dorado, Ricardo Depine, Gabriel Lozano, Hernán Míguez, Jordi Martorell “*Anomalous Group Velocity in a 3D Photonic Nanostructure*” CLEOEurope 2009, Munic, Alemanya, 14-19 de juny de 2009.

Muriel Botey, Marc Maymó, Alberto Molinos-Gómez, Agustín Mihi, Hernán Míguez, Jordi Martorell, “*Enhanced Light Generation in Opal Films at the High Energy Range*” CEN 2008, Conferencia Española de Nanofotónica, Tarragona, Catalunya, 2-4 d'abril de 2008.

Xavier Vidal, Sergio Di Finizio, Jorge Luís Domínguez, Muriel Botey, Roberto Macovez, Jordi Martorell, “*Nonlinear Optics in the Nano and Micro Dimensions*”. 17th International Laser Physics Workshop, Trondheim, Noruega, 30 de juny – 4 de juliol de 2008.

Jordi Martorell, Xavier Vidal, Marc Maymo, Sergio Di Finizio, Jorge Luís Domínguez-Juarez, Muriel Botey, Gregory Kozyreff, Philip Kappe, “*Nonlinear NanoOptics*” ICTON 2007, 9th Internacional Conference on Transparent Optical Networks, Roma, Italia, 1-6 de juny de 2007. Publicació: ICTON 2007, Volum 2, pag. 96-97 ISBN: 1-4244-1249-8

Jordi Martorell, Xavier Vidal, Marc Maymo, Sergio Di Finizio, Alberto Molinos-Gomez, Muriel Botey, Jorge Luís Domínguez, “*Nonlinear Generation of Light in Random Structures*”, ICTON 2006, 8th Internacional Conference on Transparent Optical Networks, Nottingham, United Kingdom 18-22 de juny de 2006. Publicació: ICTON 2006, Volum 2, pag. 220-222 ISBN: 1-4244-0236-0

Marc Maymo, Muriel Botey, Xavier Vidal, Sergio Di Finizio, Jorge Luís Domínguez, Alberto Molinos-Gomez, Jordi Martorell, “*Second order nonlinear processes in photonic crystals*”, ICTON 2005, 7th Internacional Conference on Transparent Optical networks, ESPEC, Barcelona, Catalunya, 3-7 de juliol de 2005. Publicació: ICTON 2005, Volum 1, pag. 65-70 ISBN:0-7803-9236-1

Muriel Botey, Marc Maymó, Jordi Martorell, “*Band structure determination for finite-size 3-D photonic crystals*” PECS VI, Creta, Grècia, 19-34 de juny de 2005.

Muriel Botey, Marc Maymó, Jordi Martorell, “*Finite-size 3-D photonic crystals and their band structure determination*” XX Trobades Científiques de la Mediterrània. Fotònica: ciència i tecnologia de la llum. Maó, Menorca, 26-28 de setembre de 2004.

Jordi Martorell, Marc Maymó, Sergio Di Finizio, Xavier Vidal, Muriel Botey, “*Efficient counter-propagating nonlinear interaction*” 13th International Laser Physics Workshop, Trieste, Italia, 12-16 de juliol de 2004.
Publicació: 13th International Laser Physics Workshop, Book of Abstracts

Jordi Martorell, Marc Maymó, Sergio Di Finizio, Xavier Vidal, Muriel Botey “*Counter-propagating nonlinear interaction in photonic structures*” International Workshop: Photonic and Electronic Materials, Donostia, País Basc, 14-16 de juny de 2004.
Publicació: International Workshop: Photonic and Electronic Materials. Scientific program and workshop abstracts.

Muriel Botey, Dario Biallo, Jordi Martorell, “*Pulse propagation and photon lifetime in photonic bandgap structures*”, CLEO/Europe-EQEC2003, Munic, Alemanya, 23-27 de juny de 2003.
Publicació: Conference Digest of the CLEO/Europe-EQEC 2003

Jordi Martorell, Marc Maymó, Xavier Vidal, Muriel Botey, “*Phase Matched Counter-Propagating Nonlinear Interaction in Photonic Crystals*”, 12th International Laser Physics Workshop, Hamburg, Alemanya, 25-29 d'agost de 2003.
Publicació: 12th International Laser Physics Workshop, Book of Abstracts

Muriel Botey, Marc Maymó, Ramon Vilaseca, Jordi Martorell, “*Light propagation in 3-dimensional photonic crystals*”, CLEO/Europe-EQEC Focus Meetings 2001, Munich, Alemanya, 19-22 de juny de 2001.
Publicació: Conference Digest of the CLEO/Europe-EQEC Focus Meetings 2001.

Jordi Martorell, Crina Cojocaru, Muriel Botey, Marc Maymó, Ramon Vilaseca, Josep Trull, “*Nonlinearities in Microstructures*”, 10th Annual international Laser Physics Workshop, Moscow, Rússia, 3-7 de juliol de 2001.
Publicació: 10th Annual international Laser Physics Workshop, Book of Abstracts, ISSN:1054-660X

Jordi Martorell, Muriel Botey, Marc Maymó, “*Linear and Nonlinear Interactions in Photonic Crystals*”, Trobades científiques de la mediterrània. Nanotecnologies: materials, estructures i les seves aplicacions. Societat Catalana de Física. Maó, Menorca, 12-14 de setembre de 2001

Muriel Botey, Josep Trull, Jordi Martorell., “*Suppression of radiation in a momentum nonconserving nonlinear interaction*”, *CLEO/QELS 2000* San Francisco, Califòrnia, USA, 7-12 de maig de 2000.

Publicació: QUELS Technical digest, ISBN:1-55752-607-9

Muriel Botey, Jordi Martorell, Ramon Vilaseca, “*Momentum Nonconserving Interaction within a Layer of Nonlinear Material Localize in a Subwavelength Region of the Space*”, *NATO Advanced Study Institute in Photonic Crystals and Light Localization*, Creta, Grècia, 19-30 de juny de 2000.

Publicació: NATO Ascii Series, Photonic Crystals and Light Localization, ISBN: 0-7923-6947-5

Ramon Vilaseca, Jordi Martorell, Josep Trull, Crina Cojocaru, Muriel Botey, “*Second Harmonic Generation in Photonic Crystals and Nonlinear Reflection in Microcavities*” International School of Quantum Electronics-29th Course: Nanoscale Linear and Nonlinear Optics, Erice-Sicília, Itàlia, 2-14 de juliol de 2000.

Publicació: AIP Conference Proceedings, Nanoscale Linear and Nonlinear Optics, ISSN:1-56396-993-9

Muriel Botey, Jordi Martorell, Josep Trull, Ramon Vilaseca, “Inhibición de la radiación dipolar en una interacción no lineal que no conserva el momento”,

6^a Reunión Española de Óptica, Medina del Campo, Espanya, 19-22 de setembre de 2000.

Publicació: Actas de la 6^a Reunión Española de Óptica *VA-660-200*

Muriel Botey, Jordi Martorell, Josep Trull, Ramon Vilaseca, “*Inhibition of dipolar radiation in a momentum non-conserving nonlinear interaction*”, *CLEO/Europe-IQEC 2000*, Niça, França, 10-15 de setembre de 2000.

Referències

- [Ale03] V. L. Alexeev, S. Das, D. N. Finegold and S. A. Asher, “*Photonic Crystal Glucose-Sensing Material for Noninvasive Monitoring of Glucose in Tear Fluid*”, *Clinical Chemistry* **50**, 2353-2360, (2004).
- [Arm62] J. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan, “*Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric*”, *Physical Review* **127**, 1918-1939 (1962).
- [Asa06] T. Asano, W. Kunishi, B.-S. Song, S. Noda, “*Time-domain response of point-defect cavities in two-dimensional photonic crystal slabs using picosecond light pulse*”, *Applied Physics Letters* **88**, 151102 (2006).
- [Ash87] N. W. Ashcroft, N.D. Mermin, “*Solid state physics*”, Saunders College, Philadelphia (1987).
- [Bay00] M. Bayindir, E. Ozbay, “*Heavy photons at coupled-cavity waveguide band edges in a three-dimensional photonic crystal*”, *Physical Review B* **62**, 2247-2251 (2000).
- [Bar07] A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, R. Fujikawa, H. Uchida, M. Inoue, “*Polarized light coupling to thin silica-air opal films grown by vertical deposition*”, *Physical Review B* **76**, 014305 (2007).
- [BAS84] Patents de BASF DE27032 i DE27789 (1984).
- [Bau04] M. Baudrier-Raybaut, R. Haidar, Kupecek, Lemasson, E. Rosencher, “*Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials*”, *Nature* **432**, 374–376 (2004).
- [Bla00] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Mínguez, J. P. Mondia, G. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, “*Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometre*”, *Nature* **405**, 437-440 (2000).
- [Bla06] A. Blanco, C. López, “*Silicon Onion-Layer Nanostructures Arranged in Three Dimensions*”, *Advanced Materials* **18**, 1593-1597 (2006).
- [Blo62] N. Bloembergen, S. Pershan, “*Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media*”, *Physical Review* **128**, 606-622 (1962).
- [Blo65] N. Bloembergen, “*Nonlinear Optics*”, W.A. Benjamin, New York, (1965).
- [Big03] M. S. Bigelow, N. N. Lepeshkin, R. W. Boyd “*Superluminal and Slow Light Propagation in a Room-Temperature Solid*”, *Science* **301**, 200-202 (2003).

- [Boh83] Malgrat que la correcció de camp local no és d'ús generalitzat en l'aproximació de Rayleigh-Gans, millora l'aproximació tal i com s'esmenta a: C. F. Bohren, D. H. Huffman, "*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*", Wiley, New York (1983).
- [Bot00] M. Botey, J. Martorell, J. Trull, R. Vilaseca, "*Suppression of Radiation in a Momentum-Nonconserving Nonlinear Interaction*", *Optics Letters* **25**, 1177 - 1179 (2000).
- [Bot04] M. Botey, M. Maymó, D. Biallo, J. Martorell, "*Photon Lifetime at the inner band edges of a 3-D Photonic Crystal*", *Laser Physics* **14**, 643-647 (2004).
- [Bot05] M. Botey, M. Maymó, J. Martorell, "*Band structure determination for finite 3-D photonic crystals*", *Applied Physics B* **15**, 277-281 (2005).
- [Bot08] M. Botey, M. Maymó, A. Molinos-Gómez, A. Mihi, H. Míguez, J. Martorell, "*Enhanced Light Generation in Opal Films at the High Energy Range*", CEN 2008, Conferencia Española de Nanofotónica (2008).
- [Bot09a] M. Botey, M. Maymó, A. Molinos-Gómez, L. A. Dorado, R. A. Depine, G. Lozano, A. Mihi, H. Míguez, J. Martorell, "*Second Harmonic Generation at the High Energy Range in a Nonlinear Opal Film*" acceptat per a la seva publicació a *Optics Express*.
- [Bot09b] M. Botey, R. A. Delphine G. Lozano, H. Míguez, J. Martorell, "*Anomalous Group Velocity at the High Energy Range of a 3D photonic nanostructure*". En preparació.
- [Boy02a] R.W. Boyd, "*Nonlinear Optics, second edition*", Academic Press, New York, (2002).
- [Boy02b] R. W. Boyd, D. J. Gauthier "*“Slow” and “Fast” Light*" *Progress in Optics*, **43**, Chapter 6, E. Wolf, Elsevier (2002).
- [Bus98] K. Busch, S. John, "*Photonic band gap formation in certain self-organizing systems*", *Physical Review E* **58**, 3896-3908 (1998).
- [But68] E. Butkov, "*Mathematical Physics*", Addison-Wesley (1968).
- [Can07] C Canalias, V Pasiskevicius, "*Mirrorless optical parametric oscillator*", *Nature Photonics* **1**, 459-461 (2007).
- [Car84] R. J. Carlson, S. A. Asher, "*Characterization of Optical Diffraction and Crystal Structure in Monodisperse Polystyrene Colloids*", *Applied Spectroscopy* **38**, 297-304 (1984).
- [Cen99] M. Centini, C. Sibilìa, M. Scalora, G. D'Aguanno, M. Bertolotti, M. J. Bloemer, C. M. Bowden, I. Nefedov, "*Dispersive Properties*

- of Finite, One-Dimensional Photonic Band Gap Structures: Applications to Nonlinear Quadratic Interactions*”, Physical Review E **60**, 4891-4898 (1999).
- [Cen04] M. Centini, G. D’Aguanno, L. Sciscione, C. Sibilìa, M. Bertolotti, M. Scalora, M. J. Bloemer, “*Non-phasematched enhancement of second-harmonic generation in multilayer nonlinear structures with internal reflections*”, Optics Letters **29**, 1924–1927 (2004).
- [Cha95] C. T. Chang, Q. L. Yu, K. M. Ho, “*Order-N spectral method for electromagnetic waves*”, Physical Review B **51**, 16635-16642 (1995).
- [Cla79] N. A. Clark, A. J. Hurd, B. J. Ackerson, “*Single colloidal crystals*”, Nature **281**, 57 - 60 (1979).
- [CNR] Imatge extreta del lloc web www.cnrs2.fr del CNRS.
- [Coj02] C. Cojocaru, J. Martorell, “*Induced group and phase velocity changes by a cascaded quadratic nonlinear interaction within a one-dimensional photonic crystal*”, JOSA B, **19**, 2141-2147 (2002).
- [Col03] W. F. Coleman, “*Featured Molecules: Crystal Violet, Fluorenone, and Fluorene*”, Journal of Chemical Education **30**, 1094-1095 (2003).
- [Cub03] E. Cubukcu, K. Aydin, E. Ozbay, S. Foteinopoulou, C. M. Soukoulis, “*Negative refraction by photonic crystals*”, Nature **423**, 604–605 (2003).
- [D’Ag04] G. D’Aguanno, N. Mattiucci, M. Scalora, M. J. Bloemer, A. M. Zeltikov, “*Density of modes and tunneling time in finite one-dimensional photonic crystals: A comprehensive analysis*”, Physical Review E **70**, 016612 (2004).
- [Dor07a] L. A. Dorado, R. A. Depine, H. Míguez, “*Effect of extinction on the high-energy optical response of photonic crystals*”, Physical Review B **75**, 241101 (2007). L. A. Dorado, R. A. Depine, G. Lozano, H. Míguez, “*Interplay between crystal-size and disorder in the high-energy optical response of photonic crystals slabs*”, Physical Review B **76**, 245103 (2007).
- [Dor07b] L. A. Dorado, R. A. Depine, G. Lozano, H. Míguez, “*Physical origin of the high energy optical response of three dimensional photonic crystals*”, Optics Express **15**, 17754-17760 (2007).
- [Dor08] L. A. Dorado, R. A. Depine, D. Schinca, G. Lozano, H. Míguez, “*Experimental and theoretical analysis of the intensity of beams diffracted by three-dimensional photonic crystals*”, Physical Review B **78**, 0750102 (2008).

- [Dow94] J. P. Dowling, M. Scalora, M. J. Bloemer, C. M. Bowden, “*The photonic band edge laser: A new approach to gain enhancement*”, *Journal of Applied Physics* **75**, 1896-1899 (1994).
- [Dre70] K. H. Drexhage, “*Optische Untersuchungen an neuartigen monomolekularen Farbstoffschichten*”, Habilitations-Schrift, Marburg, (1966). K. H. Drexhage, “*Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time*”, *Journal of Luminiscence* **1-2**, 693-701 (1970).
- [Eco83] E.N. Economou, “*Green’s Functions in Quantum Physics*”, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [Eng05] D. Englund, D. Fattal, E. Waks, G. Solomon, B. Zhang, T. Nakaoka, Y. Arakawa, Y. Yamamoto, J. Vuckovic. “*Controlling the Spontaneous Emission Rate of Single Quantum Dots in a Two-Dimensional Photonic crystal*”, *Physical Review Letters* **95**, 013904 (2005).
- [Eng06] R. J. P. Engelen, Y. Sugimoto, Y. Watanabe, J. P. Korterik, N. Ikeda, N. F. van Hulst, K. Asakawa, L. Kuipers, “*The effect of higher-order dispersion on slow light propagation in photonic crystal waveguides*”, *Optics Express* **14**, 1658-1672 (2006).
- [Fel03] D. Felbacq, R. Smaâli, “*Density of states for finite photonic crystals*”, *Physical Review B* **67**, 085105 (2003).
- [Fel04] D. Felbacq, R. Smaâli, “*Bloch Modes Dressed by Evanescent Waves and the Generalized Goos-Hänchen Effect in Photon*”, *Physical Review Letters* **92**, 193902 (2004).
- [Fra61] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, “*Generation of Optical Harmonics*”, *Physical Review Letters* **7**, 118-119 (1961).
- [Fuj05] M. Fujita, S. Takahashi, Y. Tanaka, T. Sano, S. Noda, “*Simultaneous Inhibition and Redistribution of Spontaneous Light Emission in Photonic Crystals*”, *Science* **308**, 1296-1299 (2005).
- [Gal03] J. F. Galisteo-López, F. López-Tejeira, S. Rubio, C. López, J. Sánchez-Dehesa, “*Experimental evidence of polarization dependence in the optical response of opal-based photonic crystals*”, *Applied Physics Letters* **82**, 4068-4070 (2003).
- [Gal04] J. F. Galisteo-López, C. López, “*High-energy optical response of artificial opals*”, *Physical Review B* **70**, 035108 (2004).
- [Gal06] J. F. Galisteo-López, M. Galli, M. Patrini, A. Balestreri, L. C. Andreani, C. López, “*Effective refractive index and group velocity determination of three-dimensional photonic crystals by*

- means of white light interferometry*”, Physical Review B **73**, 125103 (2006).
- [Gal07] J. F. Galisteo-López, M. Galli, A. Balestreri, M. Patrini, L. C. Andreani, C. López, “*Slow to superluminal light in thin 3D photonic crystals*”, Optics Express **15**, 15342-15350 (2007).
- [Gall04] M. Galli, D. Bajoni, F. Marabelli, L. C. Andreani, “*Photonic bands and group-velocity dispersion in SiO-SiO₂ photonic crystals from white-light interferometry*”, Physical Review B **69**, 115107 (2004).
- [Gar05] F. García-Santamaría, J. F. Galisteo-López, P. V. Braun, C. López, “*Optical diffraction and high-energy features in three-dimensional photonic crystals*”, Physical Review B **71**, 195112 (2005).
- [Gar07] F. García-Santamaría, E. C. Nelson, P. V. Braun “*Optical surface resonance may render photonic crystals ineffective*”, Physical Review **76**, 075132 (2007).
- [Garc06] P. D. García, and C. López, “*Optical study of Γ L high energy photonic pseudogaps in ZnO inverted opals*”, Journal of Applied Physics **99**, 046103 (2006).
- [Garr92] C. G. Garret, D. E. McCumber, “*Propagation of a Gaussian Light pulse trough an Anomalous Dispersion Medium*”, Physical Review A **1**, 305-312 (1992).
- [Gom05] J. Gómez Rivas, A. F. Benet, J. Niehusmann, P. H. Bolivar, H. Kurz, “*Time-resolved broadband analysis of slow-light propagation and superluminal transmission of electromagnetic waves in three-dimensional photonic crystals*”, Physical Review B **71**, 155110 (2005).
- [Guo02] Els diagrames de bandes han estat calculats mitjançant el PWM utilitzant la implementació de S.Guo. S.Guo, S. Albin, “*Plane Wave Expansion Method for Photonic Crystal Calculations*”, Optics Express **11**, 167-175 (2002).
- [Han06] A. Håkansson, H. T. Miyazaki, J. Sánchez-Dehesa, “*Inverse Design for Full Control of Spontaneous Emission Using Light Emitting Scattering Optical Elements*”, Physical Review Letters **96**, 153902 (2006).
- [Har66] L. Harris, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Hopkinson, G. Hill, “*Emission spectra and mode structure of InAs/GaAs self-organized quantum dot lasers*”, Applied Physics Letters **9**, 114-116 (1966).

- [Ho90] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, “*Existence of a photonic band gap in periodic dielectric structures*”, *Physical Review Letters* **65**, 3152-3155 (1990).
- [Iaw97] IAWPS Release, “*Release on the Refractive Index of Ordinary Water Substance as a Function of Wavelength, Temperature and Pressure*”, (1997).
- [Imh99] A. Imhof, W. L. Vos, R. Spirk, A. Lagendijk, “*Large Dispersive Effects near the Band Edges of Photonic*”, *Physical Review Letters* **83**, 2942-2945 (1999).
- [Joa95] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn, “*Photonic Crystals*”, Princeton University Press (1995).
- [John01] S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, “*Bloch-iterative frequency-domain methods for Maxwell’s equations in a plane-wave basis*”, *Optics Express* **8**, 173-190 (2001).
- [John02] S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, “*Photonic Crystals: The Road from Theory to Practice*”, Kluwer Academic Publishers (2002).
- [Joh87] S. John, “*Strong Localizations of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices*”, *Physical Review Letters* **58**, 2486-2489 (1987).
- [Jua05] B. H. Juárez, P. D. García, D. Golmayo, A. Blanco, C. López, “*ZnO Inverse Opals by Chemical Vapor Deposition*”, *Advanced Materials* **17**, 2761–2765 (2005).
- [Kau98] M. Kauranen, Y. V. Rompaey, J. J. Maki, A. Persoons, “*Nonvanishing Field between a Dipole Oscillator and a Reflecting Boundary during Suppression of Dipole Radiation*”, *Physical Review Letters* **80**, 952-955 (1998).
- [Kra96] T. F. Krauss, R. M. DeLaRue, S. Brand, “*Two-dimensional photonic-bandgap structures operating at near-infrared wavelengths*”, *Nature* **383**, 699–702 (1996).
- [Khu70] H. Khun, “*Classical Aspects of Energy Transfer in Molecular Systems*”, *Journal of Chemical Physics* **53**, 101-108 (1970).
- [Kit86] C. Kittel, “*Introduction to solid state physics*”, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [Kle81] D. Kleppner, “*Inhibited Spontaneous Emission*”, *Physical Review Letters* **47**, 233-237 (1981).
- [Kos98] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, S. Kawakami, “*Superprism phenomena in photonic crystals*”, *Physical Review B* **58**, 10096-10099 (1998).

- [Leu90] K.M. Leung, Y.F. Liu, “*Full wave calculation of photonic band structures in face-centered cubic dielectric media*”, Physical Review Letters **65**, 2646-2649 (1990).
- [Lop02] F. López-Tejiera, T. Ochiai, K. Sakoda, J. Sánchez-Dehesa, “*Symmetry characterization of eigenstates in opal-based photonic crystals*”, Physical Review B **65**, 195110 (2002).
- [Lou91] S. H. Lou, L. Tsang, C. H. Chan, A. Ishimaru, “*Application of the finite element method to Monte Carlo simulations of scattering of waves by random rough surfaces with the periodic boundary condition*”, Journal of Electromagnetic Waves and Applications **5**, 835-855 (1991).
- [Loz09a] G. Lozano, L. A. Dorado, R. A. Depine, H. Míguez, “*Towards a full understanding of the growth dynamics and optical response of self-assembled photonic colloidal crystal films*”, Journal of Materials Chemistry **19**, 185-190 (2009).
- [Loz09b] G. Lozano, H. Míguez. En preparació.
- [Luc63] W. Luck, M. Klier, H. Wesslau, “*Kristallisation übermolekularer Bausteine*”, Naturwissenschaften **80**, 485-494 (1963).
- [Ma03] X. Ma, J. Q. Lu, R. S. Brock, K. M. Jacobs, P. Yang, X.-H. Hu, “*Determination of complex refractive index of polystyrene microspheres from 370 to 1610 nm*”, Physics in Medicine and Biology **48**, 4165-4172 (2003).
- [Mar90] J. Martorell, N. M. Lawandy, “*Observation of inhibited spontaneous emission in a periodic dielectric structure*”, Physical Review Letters **65**, 1877-1880 (1990).
- [Mar97a] J. Martorell, R. Vilaseca, R. Corbalán, “*Second harmonic generation in a photonic crystal*”, Applied Physics Letters **70**, 702-704 (1997).
- [Mar97b] J. Martorell, R. Vilaseca, R. Corbalán, “*Pseudo-metal reflection at the interface between a linear and a nonlinear material*”, Optics Communications **144**, 65-69 (1997).
- [Mar00] J. Martorell, C. Cojocar, M. Botey, J. Trull, R. Vilaseca “*Quadratic nonlinear interactions in 1-dimension Photonic Crystals*”, Capítol del llibre: Photonic Crystals and Light Localization, C. M. Soukoulis, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (2000).
- [Mar01a] J. Martorell, R. Vilaseca, J. Trull, C. Cojocar, M. Botey, “*Second harmonic generation in photonic crystals and nonlinear*

- reflection in microcavities*”, *Nanoscale Linear and Nonlinear Optics*, 347-364, American Institute of Physics (2001).
- [Mar01b] J. Martorell, C. Cojocaru, M. Botey, J. Trull, R. Vilaseca, “*Quadratic Nonlinear Interactions in 1-Dimensional Photonic Crystals*”, *Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century*, 577-587, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2001).
- [Mar02] J. Martorell, “*Parametric nonlinear interaction in centrosymmetric three-dimensional photonic crystals*”, *Journal of the Optical Society of America B* **19**, 2075-2082 (2002).
- [Mar05] J. Martorell, “*Broadband efficient nonlinear difference generation in a counterpropagating configuration*”, *Applied Physics Letters* **86**, 241113 (2005).
- [Mat07] N. Mattiucci, G. D'Aguanno, M. Scalora, M. J. Bloemer, “*Coherence length for second-harmonic generation in nonlinear, one-dimensional, finite, multilayered structures*”, *Journal of Optical Society of America* **24**, 877-886 (2007).
- [Mark02] P. Markowicz, C. Friend, Y. Shen, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, O. Toader, S. John, R. W. Boyd, “*Enhancement of two-photon emission in photonic crystals*”, *Optics Letters* **27**, 351-353 (2002).
- [May05] M. Maymó, A. Molinos-Gómez, X. Vidal, M. Botey, S. Di Finizio, J.L. Domínguez-Juárez, F. López-Calahorra, J. Martorell, “*Second Order Nonlinear Processes in Photonic Crystals*”, *Transparent Optical Networks, 2005, Proceedings of 2005 7th International Conference*, Vol. 1, 165-170 (2005).
- [May06] M. Maymo, J. Martorell, A. Molinos-Gómez, F. López-Calahorra, “*Visible second-harmonic light generated from a self-organized centrosymmetric lattice of nanospheres*”, *Optics Express* **14**, 2864-2872 (2006).
- [May07] M. Maymó, A. Molinos-Gómez, A. Mihi, H. Míguez, J. Martorell, “*High band anomalous group velocity dispersion for the enhancement of the nonlinear interaction*”, *CLEO/Europe - Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe digest published by the European Physical Society* (2007).
- [May07b] Tesis doctoral de Marc Maymó, “*Interacció paramètrica no lineal en materials amb nano-estructuració ordenada*”, UPC (2007).

- [Mig04] H. Míguez, V. Kitaev, G. A. Ozin, “*Band spectroscopy of colloidal photonic crystal films*”, Applied Physics Letters **84**, 1239-1241 (2004).
- [Mih06] A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez, “*Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media*”, Advanced Materials **18**, 2244-2249 (2006).
- [Mil98] D. L. Mills, “*Nonlinear Optics*”, Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [Mod87] A. Modinos, “*Scattering of electromagnetic waves by a plane of spheres-formalism*”, Physica A **141**, 575-588 (1987).
- [Mod01] A. Modinos, N. Stefanou, V. Yannopapas, “*Applications of the layer-KKR method to photonic crystals*”, Optics Express **8**, 197-202 (2001).
- [Mol05] A. Molinos-Gómez, X. Vidal, M. Maymó, D. Velasco, J. Martorell, F. López-Calahorra, “*Tautomeric enhancement of the hyperpolarizability in new acridine-benzothiazolylamine based NLO chromophores*”, Tetrahedron **61**, 9075-9081 (2005).
- [Mol07] A. Molinos-Gómez, X. Vidal, M. Maymó, D. Velasco, J. Martorell, F. López-Calahorra, “*Synthesis of Colloidal Photonic Crystals with High Nonlinear Optical Performance: Towards Efficient Second-Harmonic Generation with Centrosymmetric Structures*”, Advanced Materials **19**, 3814-3818 (2007).
- [Mor69] H. Morawitz, “*Self-Coupling of a Two-Level System by a Mirror*”, Physical Review **187**, 1792-1796 (1969).
- [Nai07] R. V. Nair, R. Vijaya, “*Observation of higher-order diffraction features in self-assembled photonic crystals*”, Physical Review A **76**, 053805 (2007).
- [Nik05] I. S. Nikolaev, P. Lodahl, W. L. Vos, “*Quantitative analysis of directional spontaneous emission spectra from light sources in photonic crystals*”, Physical Review A **71**, 053813 (2005).
- [Nis03] S. Nishimura, N. Abrams, B. A. Lewis, L. I. Halaoui, T. E. Mallouk, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, “*Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic Crystals*”, Journal of the America Chemical Society **125**, 6306-6310 (2003).
- [Nod07] S. Noda, M. Fujita, T. Asano, “*Spontaneous-emission control by photonic crystals and nanocavities*”, Nature Photonics **1**, 449-458 (2007).

- [Noh08] H. Noh, M. Scharrer, M. A. Anderson, R. P. H. Chang, H. Cao, “*Photoluminescence modification by a high-order photonic band with abnormal dispersion in ZnO inverse opal*”, *Physical Review B* **77**, 115136 (2008).
- [Not00] M. Notomi, “*Theory of light propagation in strongly modulated photonic crystals: Refractionlike behavior in the vicinity of the photonic band gap*”, *Physical Review B* **62**, 10696-10705 (2000).
- [Oht80] K. Ohtaka, “*Scattering theory of low-energy photon diffraction*”, *Journal of Physics C: Solid State* **13**, 667-680 (1980).
- [Pie81] P. Pieranski, E. Dubois-Violette, F. Rothen, L. Strzelecki, “*Geometry of Kossel lines in colloidal crystals*”, *Journal de Physique (Paris)* **42**, 53 (1981); P. Pieranski, “*Colloidal Crystals*” *Contemporary Physics* **24**, 25-73 (1983).
- [Pen92] J. B. Pendry, A. Mackinnon “*Calculation of Photon Dispersion Relations*”, *Physical Review Letters* **69**, 2772-2775 (1992).
- [Peñ06] A. Peña, S. Di Finizio, T. Trifonov, J. J. Carvajal, M. Aguiló, J. Pallarès, A. Rodríguez, R. Alcubilla, L. F. Marsal, F. Díaz, J. Martorell, “*A Two-Dimensional KTiOPO4 Photonic Crystal Grown Using a Macroporous Silicon Template*”, *Advanced Materials* **18**, 2220-2225 (2006).
- [Pet98] E. P. Petrov, V. Bogomolov, I. Kalosha, S. Gaponenk, “*Spontaneous Emission of Organic Molecules Embedded in a Photonic Crystal*”, *Physical Review Letters* **81**, 77-80 (1998).
- [Qiu00] M. Qiu, R. Vilaseca, M. Botey, J. Sellarès, F. Pi, G. Orriols, “*Double fitting of Maker fringes to characterize near-surface and bulk second-order nonlinearities in poled silica*”, *Applied Physics Letters* **76**, 3346-3348 (2000).
- [Pur46] E. M. Purcell “*Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid*”, *Physical Review*, **69**, 37-38 (1946).
- [Ray92] Lord 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* **24**, 145-159 (1887).
- [Ree02] L'ajust del diàmetre està d'acord amb les conegudes petites discrepàncies existents entre les tècniques de mesura SEM i QELS, vegeu, per exemple C. E. Reese, C. D. Guerrero, J. M. Weissman, K. Lee, S. A. Asher, *Synthesis of Highly Charged, “Monodisperse Polystyrene Colloidal Particles for the Fabrication of Photonic Crystals”*, *Journal of Colloid and Interface Sciences* **232**, 76-80 (2002).

- [Sak05] K. Sakoda, “*Optical properties of photonic crystals*”, Springer-Verlag, Berlin (2005).
- [Sca96] M. Scalora, R. J. Flynn, S. B. Reinhardt, R. L. Folk, “*Ultrashort pulse propagation at the band edge: Large tunable group delay with minimal distortion and loss*”, *Physical Review E* **54**, 1078-1081 (1996).
- [Sch06] M. Scharrer, A. Yamilov, X. Wu, H. Cao, R. P. H. Changb, “*Ultraviolet lasing in high-order bands of three-dimensional ZnO photonic crystals*”, *Applied Physics Letters* **88**, 201103 (2006).
- [Schu08] S. Schutzmann, I. Veditti, P. Proposito, M. Casalboni, M. V. Russo, “*High-energy angle resolved reflection spectroscopy on three-dimensional photonic crystals of self-organized polymeric nanospheres*”, *Optics Express* **16**, 897-907 (2008).
- [Set07] M. D. Settle, R. J. P. Engelen, M. Salib, A. Michaeli, L. Kuipers, T. F. Krauss, “*Flatband slow light in photonic crystals featuring spatial pulse compression and terahertz bandwidth*”, *Optics Express* **15**, 219-226 (2007).
- [She02] Y. R. Shen, “*The Principles of Nonlinear Optics*”, Wiley Classics Library, New York (2002).
- [Sip87] J. E. Sipe, “*New Green-function formalism for surface optics*”, *Journal of the Optical Society of America B* **4**, 481-489 (1987).
- [Slu03] R. E. Slusher, B. J. Eggleton, “*Nonlinear Photonic Crystals*”, Springer, Berlin, (2003).
- [Sol04] M. Soljacic, J. D. Joannopoulos, “*Enhancement of nonlinear effects using photonic crystals*”, *Nature Materials* **3**, 211-219 (2004).
- [Sou01] C. M. Soukoulis Ed. “*Photonic Crystals and Light Localization*”, NATO Science Series C, Vol. 563, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (2001).
- [Spi94] Ch. Spielmann, R. Szipocs, A. Stingl, F. Krausz, “*Tunneling of Optical Pulses through Photonic Band Gaps*”, *Physical Review Letters* **71**, 708-712 (1993).
- [Ste92] N. Stefanou, V. Karathanos, A. Modinos, “*Scattering of electromagnetic waves by periodic structures*”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 7389-7400 (1992).
- [Ste00] N. Stefanou, V. Yannopoulos, A. Modinos, “*Heterostructures of photonic crystals: Frequency bands and transmission*”

- coefficients*” Computer Physics Communications **132**, 189 (2000).
- [Ste93] A. M. Steinberg, P. G. Kwiat, R. Y. Chiao, “*Measurement of single photon tunneling time*”, Physical Review Letters **71**, 708-711 (1993).
- [Ste94] A. M. Steinberg, R. Y. Chiao, “*Dispersionless, highly superluminal propagation in a medium with a gain doublet*”, Physical Review A **49**, 2071-2075 (1994).
- [Tar95] I. Tarhan, G. H. Watson, “*Photonic Band Structure of fcc Colloidal Crystals*”, Physics Review Letters **76**, 315-318 (1995).
- [Tet05] N. Tétreault, G. von Freymann, M. Deubel, M. Hermatschweiler, F. Pérez-Willard, S. John, M. Wegener, G. A. Ozin, “*New Route to Three-Dimensional Photonic Bandgap Materials: Silicon Double Inversion of Polymer Templates*” Advanced Materials **18**, 457-460 (2005).
- [Tig03] B. A. van Tiggelen, S. E. Skipetrov Ed., “*Wave Scattering in Complex Media: From Theory to Application*”, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 107, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (2003).
- [Toc96] M. D. Tocci, M. Acalora, M. J. Bloemer, J. P. Dowling, C. M. Borden, “*Measurement of spontaneous-emission enhancement near the one-dimensional photonic band edge of semiconductor heterostructures*”, Physical Review A **53**, 2799-2803 (1996).
- [Tru95] J. Trull, R. Vilaseca, J. Martorell, R. Corbalán, “*Second-harmonic generation in local modes of a truncated periodic structure*”, Optics Letters **20**, 1746-1748 (1995).
- [Tru98] J. Trull, J. Martorell, R. Vilaseca, “*Angular dependence of phase-matched second-harmonic generation in a photonic crystal*”, Journal of the Optical Society of America B **15**, 2581-2585, (1998).
- [Tru99] J. Trull, R. Vilaseca, J. Martorell, “*Quadratic nonlinear radiation within 1D photonic crystal*”, Journal of Optics B: Quantum Semiclassical Optics **1**, 307-314 (1999).
- [Vam04] A. N. Vamivakas, B. E. A. Saleh, A. V. Sergienko, M. C. Teich, “*Theory of spontaneous parametric down-conversion from photonic crystals*”, Physical Review A **70**, 043810 (2004).
- [Vid06] X. Vidal, J. Martorell, “*Generation of Light in Media with a Random Distribution of Nonlinear Domains*”, Physical Review Letters **97**, 013902 (2006).

- [Vid07] X. Vidal, J. R. Herance, J. Marquet, J. L. Bourdelande, J. Martorell, “*Modified triphenylmethane dye for the efficient nonlinear generation of light in nanostructured materials*”, Applied Physics Letters **91**, 081116 (2007).
- [Vla99] Y. A. Vlasov, S. Petit, G. Klein, B. Hönerlage, CH. Hirlimann, “*Femtosecond measurements of the time of flight of photons in a three-dimensional photonic crystal*”, Physical Review E **60**, 1030-1035 (1999).
- [Vla05] Y. A. Vlasov, M. O’Boyle, H. F. Hamann, S. J. McNab, “*Active control of slow light on a chip with photonic crystal waveguides*”, Nature **438**, 65-69 (2005).
- [Wan00] L. J. Wang, A. Kuzmich I A. Dogariu, “*Gain-assisted superluminal light propagation*”, Nature **406**, 227-279 (2000).
- [Wang02] X.-H. Wang, R. Wang, B.-Y. Gu, G.-Z. Yang, “*Decay Distribution of Spontaneous Emission from an Assembly of Atoms in Photonic Crystals with Pseudogaps*”, Physical Review Letters **88**, 093902 (2002).
- [Won03] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, “*Colloidal Crystal Films: Advances in Universality and Perfection*”, Journal of the American Chemical Society **125**, 15589–15598 (2003).
- [Wat96] I. Inan, C. Tarhan, G. H. Watson, “*Photonic Band Structure of fcc Colloidal Crystals*”, Physical Review Letters **76**, 315-319 (1996).
- [Yab87] E. Yablonovitch, “*Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics*”, Physical Review Letters **58**, 2059-2062 (1987).
- [Yab91] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung, “*Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms*”, Physical Review Letters **67**, 2295–2298 (1991).
- [Yar03] A. Yariv, P. Yeh, “*Optical waves in crystals*”, Wiley Classics Library, New York, USA (2003).
- [Yos84] T. Yoshiyama, I. Sogami, N. Ise, “*Kossel Line Analysis on Colloidal Crystals in Semidilute Aqueous Solutions*”, Physical Review Letters **53**, 2153-2156 (1984).
- [Yosh04] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin, D. G. Deppe, “*Rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity*”, Nature **432**, 200-204 (2004).

- [Zha90] Z. Zhang, S. Satpathy, “*Electromagnetic wave propagation in periodic structures: Bloch wave solution of Maxwell’s equations*”, *Physical Review Letters* **65**, 2650 -2653 (1990).