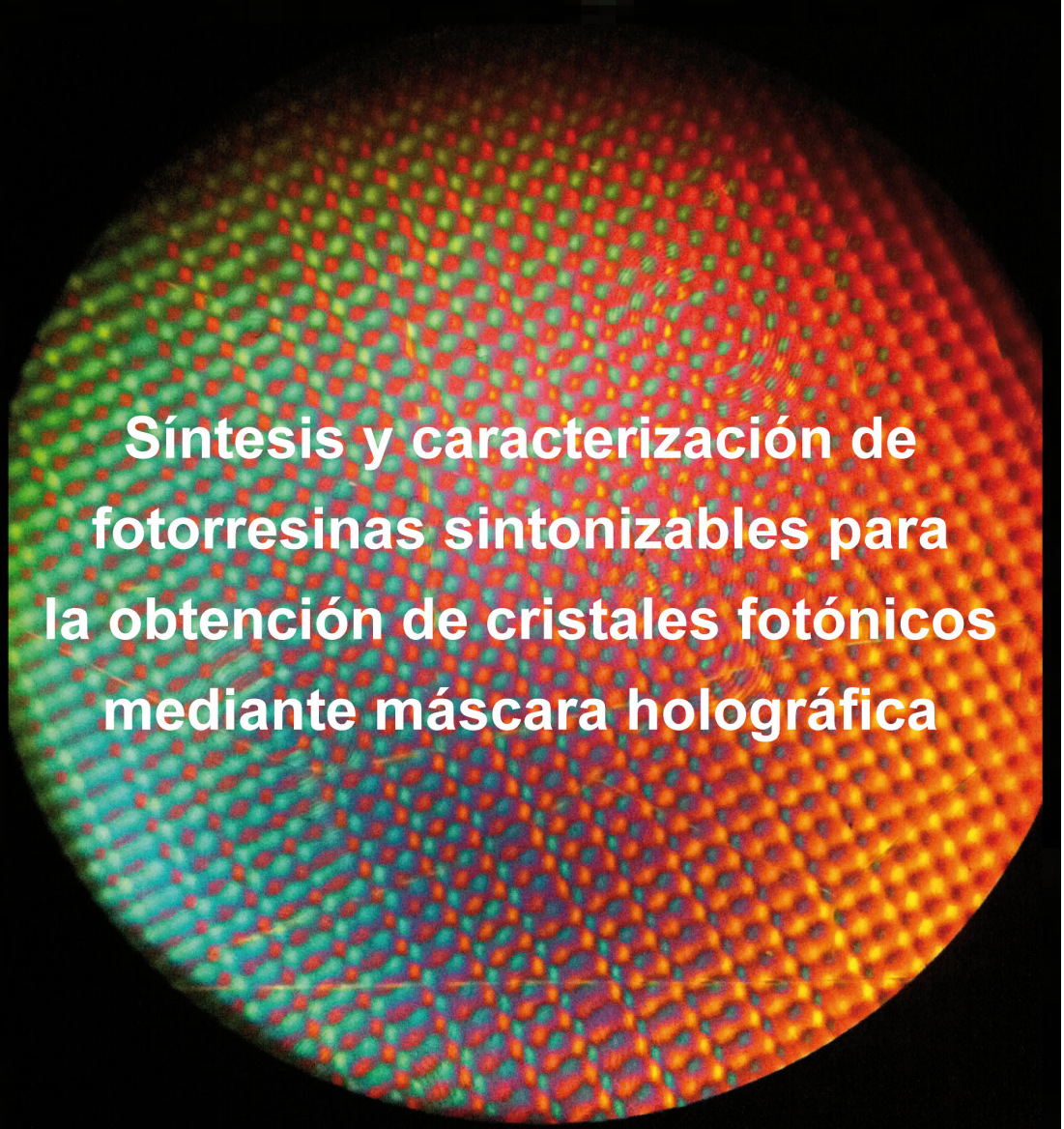
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
INSTITUTO DE CERÁMICA DE GALICIA



Síntesis y caracterización de fotorresinas sintonizables para la obtención de cristales fotónicos mediante máscara holográfica

Paula María Maceira Lema

Tesis Doctoral

Santiago de Compostela, 2012

Universidade de Santiago de Compostela
Instituto de Cerámica de Galicia

Síntesis y caracterización de fotorresinas sintonizables para la obtención de cristales fotónicos mediante máscara holográfica

Memoria presentada para optar al grado de Doctora en Física por la Universidade de Santiago de Compostela por:

Paula María Maceira Lema

Tesis doctoral dirigida por: Francisco Guitián Rivera
Álvaro Gil González
Vicente Moreno de las Cuevas

Fdo: Paula Mª Maceira Lema Santiago de Compostela, 2012

Universidade de Santiago de Compostela
Instituto de Cerámica de Galicia

Los profesores de la Universidad de Santiago de Compostela y directores de este trabajo, D. Francisco Guitián Rivera, D. Alvaro Gil González y D. Vicente Moreno de las Cuevas

CERTIFICAMOS

que la presente memoria titulada "**Síntesis y caracterización de fotorresinas sintonizables para la obtención de cristales fotónicos mediante máscara holográfica**", que presenta Dña. Paula María Maceira Lema para aspirar al título de doctora por la Universidade de Santiago de Compostela, fue realizada en el Instituto de Cerámica de Galicia bajo nuestra dirección.

Y considerando que representa trabajo de tesis, autorizamos su lectura y defensa pública en la Universidade de Santiago de Compostela.

Para que así conste expedimos este certificado en Santiago de Compostela, a 11 de Abril de 2012.

Prof. Dr. Francisco Guitián Prof. Dr. Álvaro Gil Prof. Dr. Vicente Moreno

A mi familia

"Anyone who has never made a mistake has never tried anything new."

Albert Einstein

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores. A Francisco Guitián, por confiar en mi desde el primer momento y proporcionarme una libertad que siempre agradeceré. A Álvaro Gil, por enseñarme tanta química, lingüística y el arte de la paciencia, y por tener siempre tiempo para mí. Y a Vicente Moreno por hacer sencillas las cosas más complejas y tener siempre tiempo y paciencia para ayudarme a abordar los problemas que surgiesen. A los tres por animarme y tranquilizarme cuando me podía la desesperación, y facilitarme compaginar este trabajo con la gestión de calidad, prevención y medio ambiente del Instituto de Cerámica.

De la Escuela de Óptica agradecer a Jesús, Ana, David y en especial a Carlos, su cariño y ayuda incondicional, y sin los que parte de este trabajo no sería posible.

De la Universidad de Vigo a José Ramón con el que siempre puedo contar para solucionar cualquier duda o problema.

Del Departamento de Química Orgánica a Eddy Sotelo por ser el brazo ejecutor, rápido y eficiente, en las síntesis orgánicas y solventar las dudas que iban surgiendo relacionadas con la química orgánica.

A mis compañeros y excompañeros del Instituto de Cerámica por los momentos pasados durante estos años, a Xocas, Mar, Miguel, Joaquín, Ramiro, Esther, Bea, Pablo, Mónica, Carmen C., Victor, Jaime, Susana y Miguel S.. A Rubén que siempre tiene una sonrisa. A Alfredo cuyo espíritu Macgyver tanto me aportó, con quien tanto discuto y a la vez que tanto aprecio. A mi dulce Déborah, por su ánimo, por sus ricos dulces y su maravillosa amistad. Y a mi querida Carmen R., con quien he pasado alegrías y tristezas, que me ha dado calma y reflexión, y con quien se que puedo contar en cualquier momento.

A mis padres, Pili y Álvaro, que siempre me han apoyado en cada paso que doy, que darían su vida por mi y que me han hecho la persona que soy hoy. Su

generosidad, cariño y ejemplo han sido la guía en mi vida. A mi hermano Martín que fue la influencia que me llevó a descubrir lo maravilloso de la ciencia. A mi familia política, Marité, María E., Mundo, Gonzálo y María M., por hacerme sentir siempre como una hija y hermana y estar ahí siempre que lo necesito. Y a mis sobrinitas, Julia y Carolina a las que tanto quiero y que tanto me hacen reír.

Y sobre todo a las personas más importantes en mi vida, mi hija Alejandra y mi marido Miguel, que son mi luz, mi corazón, mi amor y mi paraíso personal, que me animan, apoyan, aconsejan y me sufren, por aguantar con resignación los momentos que les robé para este trabajo y mis momentos de estrés, pero sobre todo por quererme incondicionalmente.

Índice

ÍNDICE

Objetivos 1

Capítulo 1: Introducción 7

1.1 Cristales fotónicos 9

1.1.1 Estructuras 14

1.1.2 Técnicas de Fabricación 16

1.1.2.1 Autoensamblado (Self-Assembly) 17

1.1.2.2 Dip-Pen Nanolithography 18

1.1.2.3 Litografía de haz de electrones (e-beam Lithography) 19

1.1.2.4 Soft Lithography 20

1.1.2.5 Direct Write Assembly 21

1.1.2.6 Escritura por absorción multifotón 23

1.1.2.7 Holografía 28

1.1.3 Materiales 34

1.1.3.1 Fotorresinas de titanio 37

1.1.4 Defectos 43

1.2 Elección de técnica y material 45

Capítulo 2: Diseño de la máscara holográfica 47

2.1 Introducción 49

2.2 Diseño de la máscara holográfica 50

2.2.1 Primera iluminación 54

2.2.2 Segunda iluminación 60

Capítulo 3: Síntesis de fotorresinas 69

3.1 Introducción 71

3.2 Material y equipamiento 73

3.2.1 Material 73

3.2.2 Equipamiento 75

3.3 Síntesis de las fotorresinas 75

3.3.1 Síntesis de (E)1,3-diaril-2-propen-1-onas 76

3.3.2 Reacción alcóxido – chalcona 78

3.3.3 Deposición de las fotorresinas. 86

3.3.4 Calcinación de las fotorresinas. 91

3.4 Caracterización de las fotorresinas.....94
3.4.1 Espectroscopía Ultravioleta/Visible.....94
3.4.2 Espectroscopía Infrarroja.....96
3.4.3 Difracción de Rayos X.....97
3.4.4 Análisis termo-gravimétrico.....100
3.4.5 Determinación del índice de refracción.....102

Capítulo 4: Litografía con máscara holográfica y fotorresinas sintonizables.....105
4.1 Introducción.....107
4.2 Técnicas Litográficas.....107
4.2.1 Equipamiento.....107
4.2.2 Litografía por escaneo láser.....107
4.2.3 Iluminación con lámpara ultravioleta.....112
4.2.4 Escritura directa con láser.....114
4.2.5 Iluminación directa con láser y máscara.....124
4.3 Fabricación máscara holográfica.....125
4.3.1 Materiales y equipamiento.....126
4.3.1.1 Materiales.....126
4.3.1.2 Equipos.....126
4.3.2 Preparación y procesado del portaobjetos.....127
4.3.2.1 Litografía por escritura directa con láser.....129
4.3.2.2 Litografía por escaneo láser.....131
4.4 Estructurado de fotorresinas sintonizables.....133
4.4.1 Iluminación y revelado.....133
4.4.1.1 Iluminación con lámpara ultravioleta.....133
4.4.1.2 Iluminación directa con láser y máscara.....135
4.4.1.3 Iluminación mediante escritura directa con láser.....140
4.4.2 Calcinado.....144

Resumen y conclusiones.....149

Bibliografía.....155

Anexo.....163

Objetivos

El desarrollo de los semiconductores en la década de los cuarenta del siglo pasado, propició toda una revolución que determinó el estilo de vida de la sociedad occidental de los últimos años. Estos materiales, que permiten controlar el flujo de los electrones a escala microscópica han sido los principales artífices del desarrollo de la industria microelectrónica. De un modo similar, la invención del láser en los años sesenta inspiró el desarrollo de materiales artificiales que permitiesen controlar el flujo de la luz. Hasta muy recientemente, la industria fotónica se ha encargado principalmente del modo de transmitir información, reemplazando las señales eléctricas a través de cables, por pulsos láser en fibras ópticas. En la actualidad, la posibilidad de elaborar materiales que permitan controlar el flujo de la luz, ha dado lugar a la idea de desarrollar dispositivos ópticos, que al igual que los microchips elaborados con semiconductores, puedan procesar información empleando únicamente luz visible o infrarroja, sustituyendo de este modo, a los electrones como transmisores y procesadores de información. Los cristales fotónicos, representan un nuevo tipo de materiales que permiten el flujo y control de la luz a escala nanométrica y micrométrica. Estos materiales presentan una estructura ordenada de dimensiones nanométricas, donde la constante dieléctrica o el índice de refracción se encuentran ordenados periódicamente.

El gran interés despertado por las posibles aplicaciones de estos materiales, ha estimulado el crecimiento de nuevas líneas de investigación en el estudio y desarrollo de cristales fotónicos, que se encuentran todavía lejos de obtener resultados en lo que respecta a su elaboración de forma masiva. La fabricación de cristales fotónicos que presenten una buena estructura cristalina, en donde los defectos intrínsecos estén minimizados, es determinante para su aplicación en cualquier dispositivo óptico. Una definición amplia de cristal fotónico implica estructuras que presentan periodicidad en el índice de refracción en una, dos o tres dimensiones del espacio. Estas geometrías, combinadas con la variedad de materiales empleados, implica una amplia gama de métodos de fabricación dependientes del tipo de material y de la naturaleza de la estructura que se pretende fabricar. Para obtener cristales fotónicos con geometría tridimensional

es decir, con variación del índice de refracción del material en las tres direcciones del espacio, y que presente *bandgap* completo, es necesario utilizar materiales con un contraste elevado entre los índices de refracción que los constituyen. En el caso de cristales fotónicos con estructura de red cúbica centrada en las caras (fcc), el contraste entre los índices de refracción (cociente entre los índices mayor y menor de los materiales que constituyen la estructura periódica) debe ser al menos de 2,8; si la estructura cristalina es la del diamante, este contraste mínimo desciende hasta 1,87. Por lo tanto, el número de materiales que pueden ser utilizados se limita en gran medida debido a la necesidad de que presenten un elevado índice de refracción, y por la complejidad que implica el manipular los materiales para modelar la estructura periódica requerida a escala nanométrica. Respecto a las dimensiones de la constante de red de la estructura cristalina, ésta debe ser similar a la longitud de onda del intervalo de radiación en el que se desea obtener el *bandgap* y por lo tanto se encuentra en el orden de los nanómetros para el visible y de pocas micras para el infrarrojo cercano. La complejidad en el manejo de materiales y la necesidad de estructurarlos a escala nano o micrométrica, dificulta enormemente su manipulación para elaborar estructuras complejas de forma sistemática y masiva para su posterior comercialización y aplicación. Por ello, resulta de gran interés estudiar y desarrollar técnicas que permitan manipular materiales para estructurarlos en las dimensiones descritas, y que a la vez el proceso sea fácilmente reproducible y aplicable en serie. Esta es la principal motivación de este trabajo, y para llevarlo a cabo se desarrollaron técnicas holográficas y de escritura directa con láser sobre resinas fotosensibles. A la vez, se sintetizaron nuevas resinas fotosensibles que además de poseer el índice de refracción y transparencia requeridos para la obtención de cristales fotónicos con bandgap completo, puedan sintonizarse para así ser modeladas con láseres de distintas longitudes de onda. Para lograr estos fines se plantearon como objetivos generales:

- Revisar el estado actual de las técnicas, estructuras y materiales empleados hasta el momento para la obtención de cristales fotónicos, valorando su complejidad y posible aplicación para su fabricación en serie.

- Diseñar un método sencillo económico y fácilmente reproducible de fabricación de estas estructuras empleando la holografía como técnica litográfica.
- Sintetizar fotorresinas susceptibles de ser modeladas mediante holografía y escritura directa con láser, y que a la vez posean el índice de refracción y transparencia adecuados para obtener cristales fotónicos con *bandgap* en el rango del infrarrojo cercano.

Como objetivos específicos se pretende:

- Diseño de una máscara holográfica con las características estructurales adecuadas, para generar el holograma de una estructura tipo *woodpile* de diamante, que permita fabricar cristales fotónicos con *bandgap* en el rango infrarrojo.
- Fabricar la máscara holográfica.
- Sintetizar chalconas con distintos sustituyentes aromáticos.
- Sintetizar fotorresinas sintonizables a distintas longitudes de onda, partiendo de las chalconas obtenidas previamente.
- Estructurar y modelar fotorresinas sintonizables empleando escritura directa con láser y holografía con máscara holográfica.
- Modificar el índice de refracción de las estructuras obtenidas hasta alcanzar el índice deseado.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Cristales fotónicos

El empleo de las comunicaciones, en muchos ámbitos de nuestra vida diaria, ha aumentando exponencialmente en las últimas décadas. Este avance vertiginoso en la velocidad y capacidad de transmisión de datos ha sido posible, entre otros, gracias a la introducción de elementos ópticos en el proceso de transmisión, como la fibra óptica. La teoría de la relatividad especial postulada por Albert Einstein, afirma que nada viaja más rápido que la velocidad de la luz, y por tanto, incluso en las circunstancias más favorables, es físicamente imposible que un electrón supere o incluso alcance la velocidad de la luz. Este hecho determina que actualmente, el límite en cuanto a velocidad y capacidad de transmisión de información, esté condicionado por la parte electrónica presente en los dispositivos integrados. Por tanto, es coherente afirmar que la sustitución de los actuales microcircuitos electrónicos por otros puramente ópticos permitiría incrementar al máximo el rendimiento de los sistemas de procesado y transmisión de información. Las posibles aplicaciones de estos microcircuitos ópticos son de tal importancia que su consecución supone en estos momentos un área de investigación y desarrollo de gran relevancia.

El aumento de la capacidad de integración alcanzado por la microelectrónica ha sido posible gracias al empleo de los semiconductores. Un sólido cristalino consiste en una distribución repetitiva de átomos que forman una red con un potencial periódico. Esta característica es la responsable de que los electrones de la banda de conducción en los semiconductores, sólo puedan poseer energías comprendidas dentro de determinados intervalos, teniendo vedados otros niveles de energía. Estas zonas de energías prohibidas se denominan *bandgaps* y son las responsables de que sea posible controlar la conductividad que presentan los semiconductores, en función de la energía que les es suministrada. Esta particularidad es la que los hace tan importantes en distintos campos, como por ejemplo la microelectrónica para la fabricación de circuitos integrados. Un comportamiento análogo al de los electrones en los semiconductores, se presenta

con los fotones en los denominados cristales fotónicos. Un cristal fotónico es una estructura que presenta una función dieléctrica periódica (y por tanto un índice de refracción periódico), en una, dos o tres dimensiones [1]. Este hecho se traduce en que su comportamiento frente a la luz es similar al de los sólidos cristalinos con los electrones y pueden presentar por tanto, una estructura de bandas con regiones prohibidas para ciertos rangos de frecuencias y direcciones de propagación de la luz, zonas que se denominan *bandgaps* fotónicos. En la figura 1, se puede observar un ejemplo de la estructura de bandas de un cristal con *bandgap* fotónico en las tres dimensiones del espacio.

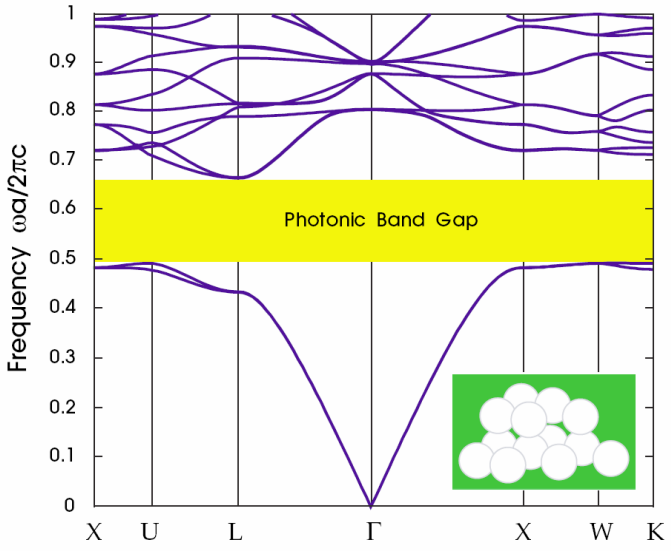


***Figura 1**.- Estructura de bandas de un cristal con bandgap fotónico, con estructura de red de diamante (cúbica centrada en las caras o fcc) formada por un material de alto índice de refracción con huecos esféricos en su interior. Imagen extraída de [1].*

Estas estructuras con funciones dieléctricas periódicas y bandas de energía prohibidas, fueron propuestas por primera vez por Eli Yablonovitch y por Sajeev John en 1987 simultánea e independientemente, como aplicación para la inhibición de la emisión espontánea y la localización de fotones [2, 3]. Esta propuesta plantea la posibilidad de diseñar materiales con *bandgap* fotónico, de

forma que se evitase la propagación de la luz en ciertas direcciones para determinadas longitudes de onda. La eliminación de la emisión espontánea que buscaba E. Yablonovitch, redundaría en una mayor eficiencia de los dispositivos generadores de luz láser, pues la mayor parte de la energía consumida por estos para producir la emisión láser, se pierde en emisión espontánea [2]. Así, si en los dispositivos generadores de luz láser se empleasen cristales fotónicos en el rango de frecuencias de la emisión espontánea, esta estaría prohibida y por tanto no se produciría. Aumentaría así la eficiencia del dispositivo, puesto que toda la energía se emplearía en la emisión láser. En realidad, los cristales fotónicos no son un descubrimiento reciente, sino que ya existían en la naturaleza (figura 2).

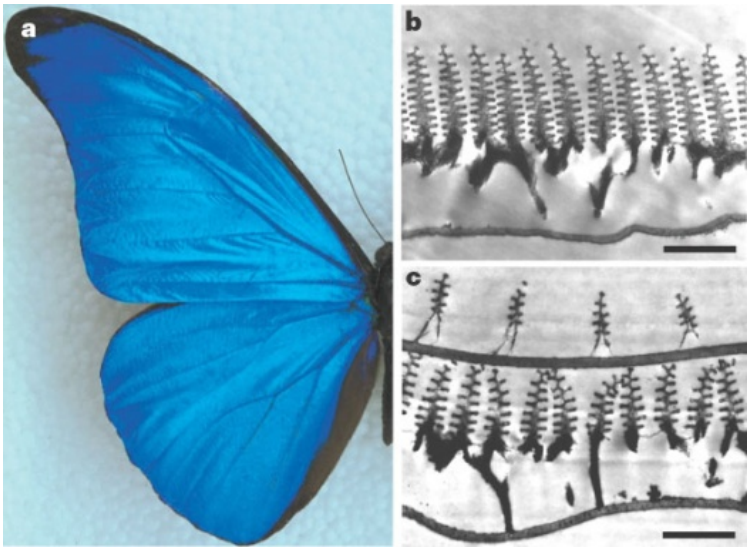


***Figura 2**.-Las alas de la mariposa Morpho Rhetenor presentan bandgap en la longitud de onda del azul, reflejando esta (a), debido a su estructura microscópica (b y c). Imágenes extraídas de [4].*

Habitualmente los colores que nuestro ojo aprecia, se deben a que el objeto percibido absorbe una parte de la radiación que recibe y el resto es reflejada y finalmente captada por nuestro ojo. Sin embargo en el caso de los cristales fotónicos, el color percibido no es debido a este fenómeno. El material del que están compuestas las alas de la mariposa de la figura 2 es transparente a la

radiación azul, sin embargo la estructura microscópica de estas, es tal que se genera un *bandgap* fotónico en la longitud de onda del azul, produciéndose la reflexión de esta radiación, siendo por tanto la que capta el ojo humano.

La óptica integrada convencional se encuentra limitada principalmente, por las pérdidas debidas a la absorción del material y los radios de curvatura mínimos necesarios para mantener el guiado de la radiación. Sin embargo en los cristales fotónicos, la reflexiones y refracciones son mucho más complejas y dan lugar a fenómenos ópticos novedosos, superándose las limitaciones en radios de curvatura, pérdidas etc. Así este fenómeno no sólo tiene aplicación en la inhibición de la emisión espontánea en láseres, sino que se pueden generar estructuras más funcionales que las proporcionadas por la óptica integrada convencional, haciéndose posible una densidad de integración mucho mayor, comparable a la alcanzada por la microelectrónica [5]. Esto aportaría la posibilidad de realizar circuitos puramente ópticos, lo que redundaría en un incremento exponencial en la velocidad de procesado de la información. Por tanto, las características tan particulares que presentan los cristales fotónicos, han provocado que cada vez se dediquen más recursos en este campo por sus múltiples y variadas aplicaciones de gran interés, como láseres más eficientes, superprismas, microlentes, metamateriales, materiales porosos, o microrrotores y circuitos ópticos entre otros [6-9].

Un material no poseerá un *bandgap* fotónico únicamente por gozar de un índice de refracción periódico, sino que este hecho vendrá determinado por la conjunción de características que estructura y material deben cumplir, como son:

1) El material debe presentar una distribución periódica del índice de refracción. Dependiendo de si esta periodicidad se presenta en una, dos o las tres direcciones del espacio se podrá obtener un cristal fotónico con *bandgap* en una, dos o tres dimensiones.

2) La longitud de onda, para la cual puede presentarse el *bandgap*, es aproximadamente el doble del período de la red [1].

3) Es necesario que el material esté estructurado de forma que posea zonas con elevado índice de refracción y zonas con un bajo índice de refracción, en una distribución determinada. Este contraste n_1/n_2 en el índice de refracción es necesario para que el cristal fotónico posea *bandgap,* pero esta relación depende de la estructura cristalina que lo forme, por ejemplo debe tener un valor mínimo de 1,87 para la estructura de fcc diamante y de 2,8 para una estructura fcc sencilla. Cuanto mayor sea el contraste del índice de refracción, mayor será la posibilidad de encontrar un *bandgap* fotónico y mayor será el rango de frecuencias que lo forman [10].

4) El material o materiales que compongan el cristal con *bandgap* fotónico deben ser transparentes a la longitud de onda a la que este se produzca.

La posible aplicación de los cristales fotónicos en circuitos ópticos, convierte a las estructuras con *bandgap* en el infrarrojo cercano (800 – 1700 nm), actual ventana de comunicaciones ópticas, en las más investigadas, puesto que su desarrollo supondría una mayor simplicidad en la integración con los sistemas de comunicación actuales. Las exigencias en cuanto a las características que deben poseer material y estructura presentan un gran escollo en la consecución de un cristal fotónico con *bandgap* en este rango de frecuencias. Esto es debido a que a la complejidad para desarrollar una estructura ordenada en estas dimensiones, se le suma la necesidad de un alto contraste en el índice de refracción. La mayoría de materiales con índice de refracción lo suficientemente elevado, no son fácilmente modelables mediante las técnicas conocidas hasta el momento para crear estructuras en tres dimensiones con resolución submicrométrica. Se hace necesaria por tanto una investigación multidisciplinar, de manera que áreas como la ciencia de materiales o la química confluyan con la óptica ,o la microelectrónica, para alcanzar un compromiso entre la búsqueda de nuevos materiales y su modelado submicrométrico. A pesar de este carácter multidisciplinar, la complejidad de cada objetivo por separado (búsqueda del material y técnica de fabricación), determina que los grupos de investigación implicados se centren en una u otra tarea dependiendo de su área de trabajo.

1.1.1 Estructuras

La forma y dimensiones de la estructura que debe tener un cristal fotónico es determinante para que este posea *bandgap*. De estas dimensiones y forma dependerá el rango de longitudes de onda del *bandgap,* además de las exigencias de un mayor o menor contraste en el índice de refracción. Asimismo, puesto que el *bandgap* fotónico se presenta en el plano de la dirección de la periodicidad de dicho índice, se obtendrán cristales fotónicos con *bandgap* en una, dos o tres dimensiones dependiendo de la distribución de la variación del índice de refracción en la estructura del cristal fotónico (ver figura 3). La estructura mostrada en la figura 3.c con esferas grises representa una red cúbica simple (bcc), añadiendo a esta las esferas de color verde se obtiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), y esta se convierte en una red de diamante en cuando se incluyen las esferas de color rojo.

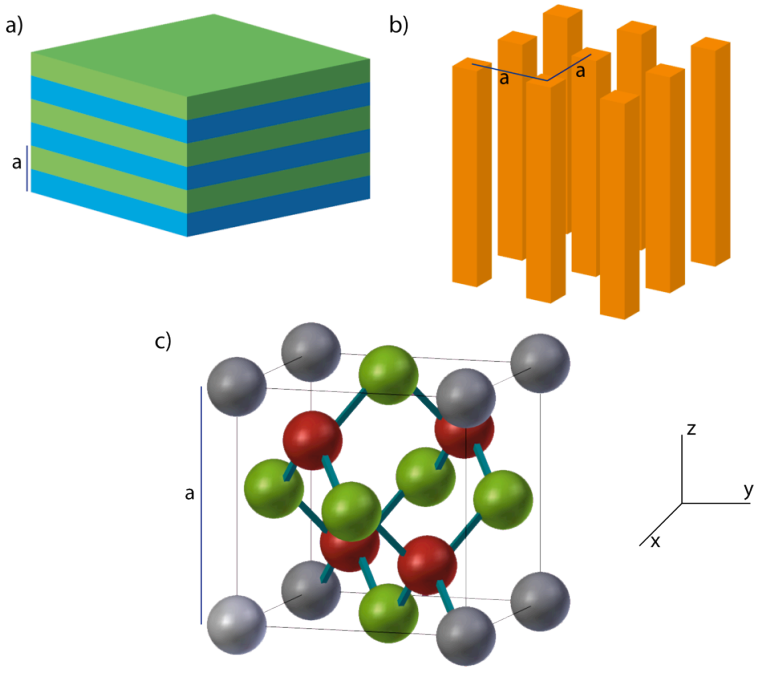


Figura 3*.- a) Cristal fotónico unidimensional. b) Cristal fotónico bidimensional. Periodicidad del índice de refracción en dos dimensiones. c) Cristal fotónico con periodicidad en las 3 dimensiones.* a *representa la constante de red.*

Como se ha reflejado anteriormente, existe cierta similitud entre los semiconductores y las estructuras con *bandgap* fotónico en cuanto a que ambas poseen bandas prohibidas de energía. Si bien, la predicción de modelos de *gaps* en ambas no es comparable, ya que las ecuaciones de movimiento que rigen a electrones y fotones son diferentes. El comportamiento de los electrones se explica mediante las ecuaciones de Schrödinger, mientras que el comportamiento de los fotones se describe con las ecuaciones de Maxwell. De manera que, también se debe tener en cuenta el estado de polarización que estos poseen para el cálculo de la estructura de bandas.

La investigación sobre las estructuras que pueden proporcionar un *bandgap* fotónico se ha centrado principalmente en redes cúbicas, sin embargo una nueva estructura, denominada cuasicristal ha mostrado poseer un *bandgap* fotónico. Estos cuasicristales muestran simetría rotacional más que una periodicidad real, pero sin embargo poseen bandgap fotónico [11]. La simetría en estos cuasicristales se acerca más a una simetría esférica que cualquiera de las estructuras cúbicas que se han estudiado hasta el momento. Esto hace que exhiban propiedades ópticas más isótropas y que estas sean menos dependientes del ángulo de incidencia de la luz [12]. Más importante todavía es el hecho de que estas estructuras muestren un bandgap fotónico con índices de refracción tan bajos como el del vidrio (n = 1,45) [13]. Sin embargo la complejidad en su diseño y fabricación es muy elevada, motivo por el que no existen aún demasiados estudios sobre estas estructuras.

Entre las posibles estructuras que pueden dar lugar a un cristal con *bandgap* fotónico en tres dimensiones, la más adecuada y deseable es la estructura de diamante, ya que se ha demostrado como aquella que requiere un contraste de índice de refracción menor, reduciéndose este hasta 1,87 [14]. Una estructura de diamante puede ser considerada como dos estructuras fcc desplazadas entre sí por un cuarto de la diagonal del cuerpo [15]. Una de las formas más simples de reproducir una red de este tipo es mediante una estructura de columnas apiladas, y desplazadas en filas alternas tal y como se puede observar en la figura 4. Esta estructura también es conocida como *woodpile* [16].

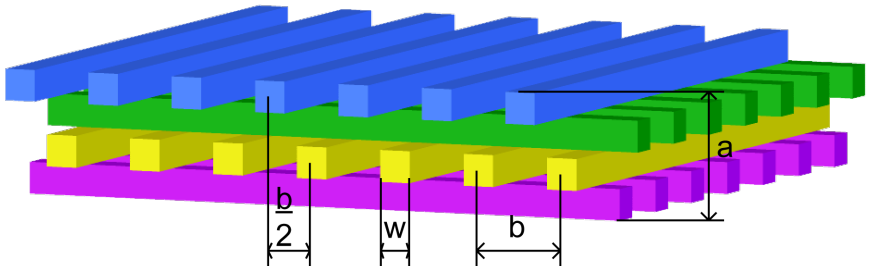


***Figura 4**.- Esquema de diseño y dimensiones de una estructura woodpile.*

No todas las estructuras *woodpile* son de diamante, ya que tal condición viene determinada por la relación entre el grosor de las columnas y la separación entre estas. Serán tipo diamante cuando la relación entre las periodicidades *a* y *b* sea de la forma $\frac{a}{b} = \sqrt{2}$ tal y como demostraron Pang *et al.* [17]. La red de diamante en las estructuras *woodpile* se visualiza a través de las zonas de conexión entre las distintas columnas. Estos puntos de contacto se encuentran situados en los mismos lugares que ocupan los átomos de carbono de un cristal en una red de diamante. La estructura *woodpile* de diamante resulta muy interesante para fabricar cristales fotónicos, pues simplifica la obtención de una red de diamante y por tanto amplia el rango de materiales que podrán emplearse para alcanzar un *bandgap* fotónico, pues con ella se requiere un contraste de índice menor.

1.1.2 Técnicas de Fabricación

La búsqueda de técnicas para la fabricación de materiales con bandgap fotónico, que permitan su elaboración sin defectos intrínsecos y que además sean simples y baratas, ha sido muy intensa en los últimos años. Hasta el momento se han ensayado múltiples técnicas, desde las más conocidas utilizadas en microelectrónica, hasta las más punteras y novedosas. Estas pueden dividirse en dos grandes grupos en función de la estrategia empleada: *bottom-up,* como por ejemplo el autoensamblado, basada en el ensamblaje capa a capa de moléculas o partículas de tamaño submicrométrico, y la *top-down,* como por ejemplo la escritura directa con láser o la holografía, basada en la transferencia de un patrón

predefinido a un material de grandes dimensiones, en comparación con los tamaños submicrométricos de la estrategia *bottom-up.* Esta cantidad de métodos de fabricación tiene que ver con la necesidad de encontrar aquel que minimice la introducción de defectos intrínsecos en la estructura, puesto que estos romperían la periodicidad en el índice de refracción y por tanto no se produciría el deseado *bandgap*. A continuación se muestran algunos de los métodos utilizados hasta ahora.

1.1.2.1 Autoensamblado (*Self-Assembly*)

El autoensamblado o *self-assembly* es el método más sencillo y barato de fabricación, ya que no implica equipamiento de precisión, ni costosos procesos. Con esta técnica se utilizan partículas coloidales (nanoesferas de sílice, titania o polímeros) monodispersas y con dimensiones submicrométricas. Las partículas coloidales se autoensamblan de forma ordenada bajo ciertas condiciones. La lenta evaporación y la consiguiente sedimentación de una suspensión de partículas coloidales lleva a la formación de un cristal coloidal. Las esferas se ordenan normalmente formando una red fcc o una mezcla de fcc y hcp, tal y como se indica en la figura 5 [18-20]. La fabricación de un cristal coloidal mediante este método se hace posible empleando esferas monodispersas, es decir, del mismo diámetro, a fin de alcanzar la mayor homogeneidad posible en la estructura cristalina. El control de parámetros como el tamaño, la densidad, la máxima dispersión de la emulsión coloidal y la tasa de sedimentación permiten mejorar la uniformidad y minimizar los defectos del cristal. A pesar de ello, un cristal coloidal realizado mediante esta técnica contiene un gran número de defectos en su forma periódica (grietas, huecos, dislocaciones, etc.). Por añadidura, las esferas coloidales no tienen el índice de refracción lo suficientemente alto como para poder dar lugar a un *bandgap* fotónico completo [20]. Para solucionar este problema es común emplear la estructura de nanoesferas como molde e infiltrarlo con materiales de índice de refracción elevado y posteriormente eliminar las esferas de bajo índice de refracción, consiguiendo así la mayor relación n_1/n_2 posible. Recientemente se ha descubierto que el completo desorden en la

disposición de las microesferas en un medio con ganancia[1] puede sustituir a la clásica cavidad resonante para la fabricación de un dispositivo láser [21].

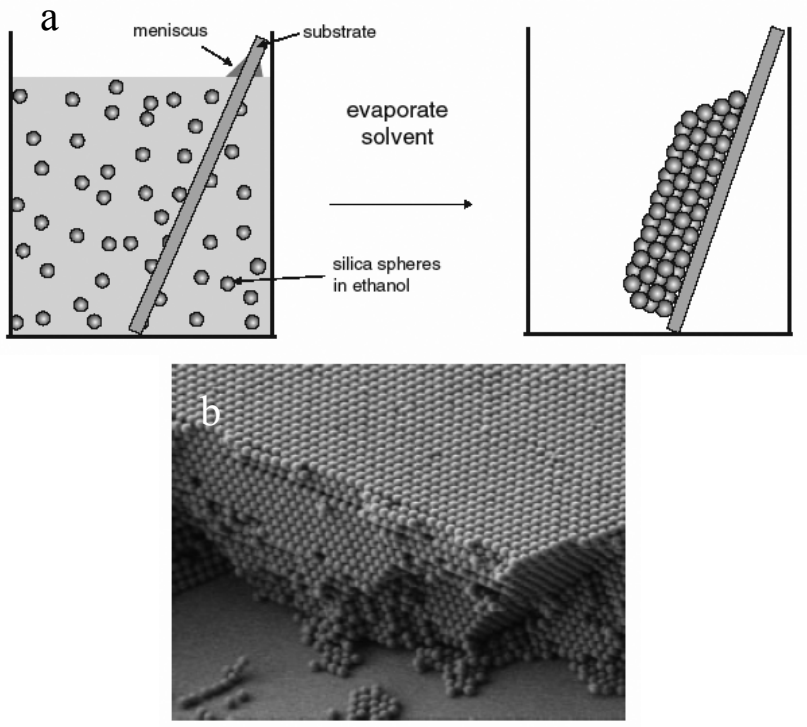


***Figura 5**.- a) Formación de ópalos mediante la evaporación lenta de una suspensión de esferas coloidales. b) Ópalo formado mediante self-assembly de esferas de sílice de 1000 nm de diámetro. Imágenes extraídas de [18].*

1.1.2.2 Dip-Pen Nanolithography

Se basa en el transporte mediante fuerzas capilares de moléculas o partículas. La técnica *Dip-Pen Nanolithography* (DPN) se fundamenta en el uso de la punta de un microscopio de fuerza atómica (AFM) como "lápiz", un sustrato sólido (por ejemplo oro) como "papel", y moléculas con una afinidad química por el sustrato como "tinta" [22].

[1] Medio activo en el que se produce inversión de población, por la acción de una fuente de energía externa, llevando los electrones a un estado excitado, y generando por tanto emisión estimulada al decaer estos a un estado de menor energía.

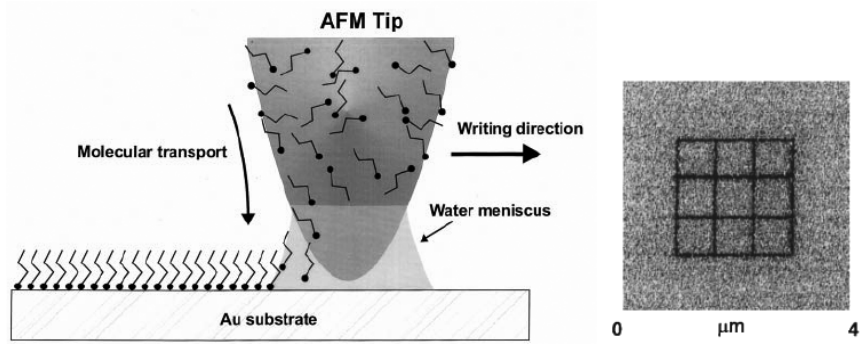


***Figura 6**.- Esquema de funcionamiento e imagen de diseño realizado con Dip-Pen Nanolithography. Imagen extraída de [22].*

El desarrollo de este método para su aplicación en litografía partió de un problema que el AFM presentaba desde su invención. Cuando un experimento se hace en aire se condensa parte de la humedad ambiental entre la punta del AFM y la muestra, formando un pequeño *gap* entre ambas que influye notablemente cuando se intentan obtener imágenes con resolución de nanómetros. Este "fallo" es precisamente el que permite realizar la escritura DPN puesto que facilita el transporte molecular de la punta al sustrato. Este método permite ejecutar, en dos dimensiones, el diseño deseado con bastante libertad. La precisión depende de factores como la humedad ambiental, el tipo de moléculas y sustrato empleados, pero aún así se han alcanzado resoluciones de 30 nm. Sin embargo para la realización en tres dimensiones son necesarias varias fases y mucha precisión para acoplar correctamente cada capa [22, 23].

1.1.2.3 Litografía de haz de electrones (e-beam Lithography)

La litografía de haz de electrones, permite hacer diseños en tres dimensiones en varias etapas al igual que la técnica DPN. Esta técnica, se basa en el trazado sobre un material a través de su ablación con un haz de electrones. Mediante la variación del voltaje de aceleración de los electrones se controla la penetración de estos en la capa de material y por tanto la profundidad del área escrita. La resolución lateral que es posible obtener, depende de la profundidad que se desea alcanzar con el haz de electrones y del material sobre el que se realice la

litografía. En cualquier caso, esta técnica es únicamente aplicable a diseños en dos dimensiones, y la fabricación tridimensional requiere de múltiples deposiciones y litografiados para su realización. Aunque existen trabajos sobre la realización de estructuras valiéndose únicamente de esta técnica, esta se emplea preferentemente en combinación con otras, como el autoensamblado, en el diseño de defectos o bien complementando el diseño con otras técnicas [24-26].

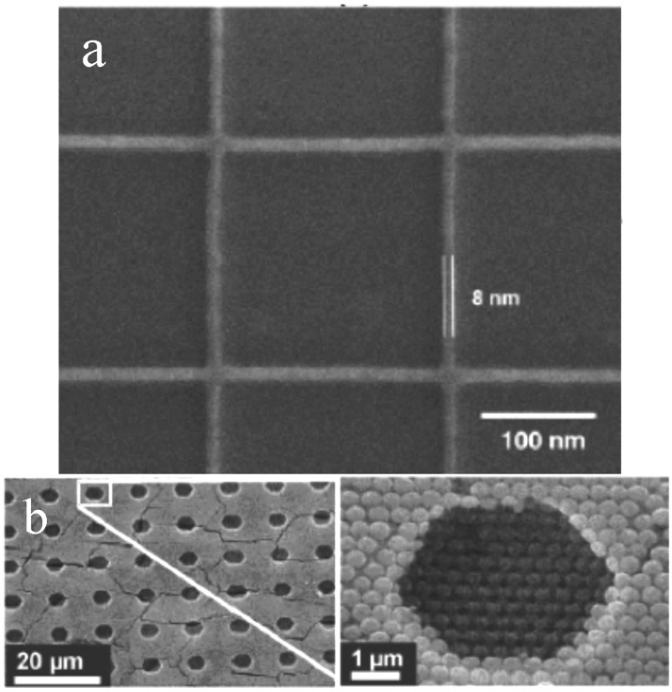


***Figura** 7.- a) Diseño realizado en exclusiva con e-beam, línea de 8 nm de grosor (imagen extraída de [26]), b) Estructura de cavidades hexagonales de 2 µm con una profundidad de 1 µm (imagen extraída de [24]).*

1.1.2.4 Soft Lithography

Esta técnica está basada en el empleo de un molde normalmente de Poli(dimetilsiloxano) (PDMS), mediante contacto directo, para esculpir la superficie de interés tal y como se observa en la figura 8 [27]. La resolución depende tanto del molde como del sustrato. Este método es habitualmente empleado junto con la técnica de *self-assembly*. De esta forma la resolución

obtenida depende no sólo del molde empleado, sino de los defectos intrínsecos del cristal coloidal y del tamaño de las esferas, defectos a los que se le añaden los propios de este método al modelar el sustrato con la máscara PDMS.

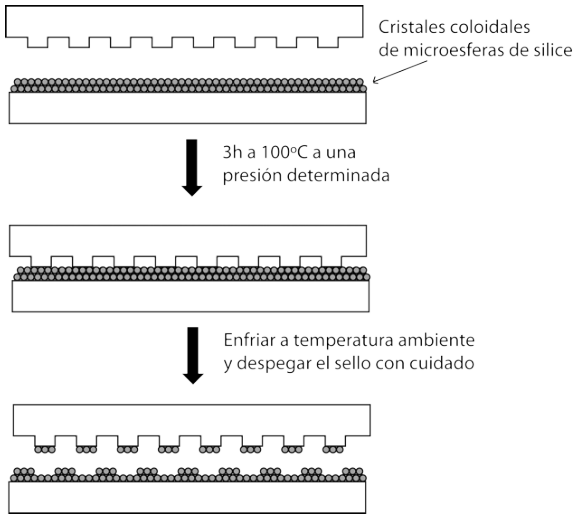


***Figura 8**.- Ejemplo de funcionamiento de la técnica soft-lithography.*

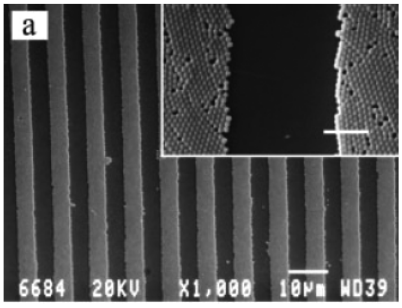


***Figura 9**.- Líneas de 4,5 µm de anchura realizadas sobre cristal coloidal mediante la técnica de soft-lithography. Imagen extraída de* [27].

1.1.2.5 Direct Write Assembly

También conocida como *Direct Ink Writing*. Esta técnica consiste en la realización de estructuras tridimensionales mediante la inyección de un material denominado "tinta". Existen múltiples variantes de esta técnica de fabricación, desde impresoras que emplean inyectores a equipos que utilizan agujas de

diámetro de una o varias micras como el reflejado en la figura 10, pero en todas se emplea un material con las propiedades reológicas adecuadas para ser inyectado ("tinta") [28, 29].

***Figura 10**.- Dispositivo de inyección para la técnica direct write assembly.*

Las dimensiones de la estructura a realizar mediante este método es crucial para determinar la tinta a emplear en la escritura. Puesto que este método se basa en la extrusión de una tinta, las características reológicas de esta influyen inequívocamente en el resultado. La extrusión con agujas de tamaño submicrométrico resulta alcanzable empleando fluidos newtonianos. Por tanto actualmente la investigación en este campo para la fabricación de cristales fotónicos, se centra en la búsqueda de materiales que se comporten como fluidos newtonianos y que además puedan proveer de un índice de refracción adecuado para alcanzar un *bandgap* fotónico, ya que en caso contrario lo único que se estaría fabricando sería un molde para su posterior infiltración [30]. Esta técnica, a diferencia, por ejemplo, de la litografía de haz de electrones o la técnica *soft*

lithography, es viable para la ejecución de un cristal en tres dimensiones en un único paso, algo lo suficientemente importante en si para centrar los esfuerzos en el desarrollo de la técnica.

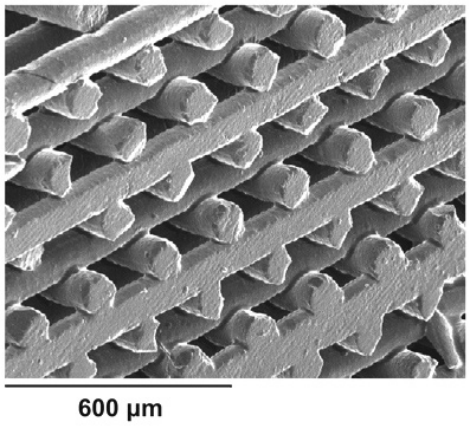


***Figura 11**.- Imagen SEM de una estructura woodpile realizada mediante la técnica direct write assembly con una tinta de Al_2O_3.*

1.1.2.6 Escritura por absorción multifotón

La escritura directa con láser se basa en la sensibilización de una fotorresina con un haz láser focalizado a modo de lápiz y papel. La versión más simple de esta técnica, consiste en una escritura en dos dimensiones directamente sobre la fotorresina. Sin embargo, una versión mejorada de esta es la denominada escritura por absorción multifotón (*Multiphoton absorption* o *MPA)* [31]. Esta técnica permite la escritura con el haz láser focalizado pero en el interior de la fotorresina, sin que este afecte a su superficie. La base de esta absorción multifotón reside en iluminar una fotorresina con luz, a cuya longitud de onda la fotorresina es transparente, pero con la suficiente potencia como para que esta luz sea absorbida debido al efecto no lineal de la acción colectiva de 2 o más fotones, presentes a la vez en un punto [32]. La suma de sus energías es resonante con la energía necesaria para realizar una transición electrónica en el material, es decir, cuando la energía combinada de los fotones incidentes es igual a la energía necesaria para activar el segundo armónico del material expuesto se produce la absorción de la luz incidente [33]. Para conseguir este efecto se emplea un láser

modulado con pulsos cortos (del orden de femtosegundos) y muy intensos, focalizado en un punto determinado, de forma que la acción combinada de intensidad y longitud de onda provoca la absorción de energía por parte del material en el punto focal [9]. Este efecto permite inducir la polimerización en el interior del material, sin cambiar las propiedades en su superficie. Se ha estudiado también el efecto que esta elevada energía tiene en la formación autoorganizada de cristales de tamaño nanométrico en óxidos como el óxido de Cinc [34]. En la figura 12 se muestra una imagen en la que se observa claramente la diferencia entre la escritura láser mediante la absorción de un único fotón (izquierda) y la absorción multifotón (derecha), en este caso de dos fotones. La iluminación se realiza sobre una muestra fluorescente de una disolución de rodamina B. Siendo la imagen izquierda la iluminada con una fuente ultravioleta y la derecha con absorción de dos fotones empleando un láser de Ti:zafiro de longitud de onda 800 nm. En amarillo se observa la zona en donde se está produciendo la absorción de la muestra y se ve claramente como en el primer caso, la absorción se produce a lo largo de todo el volumen del sustrato, mientras que en el caso d, en el interior de la muestra sin que afecte a la superficie ni al volumen inmediatamente superior.

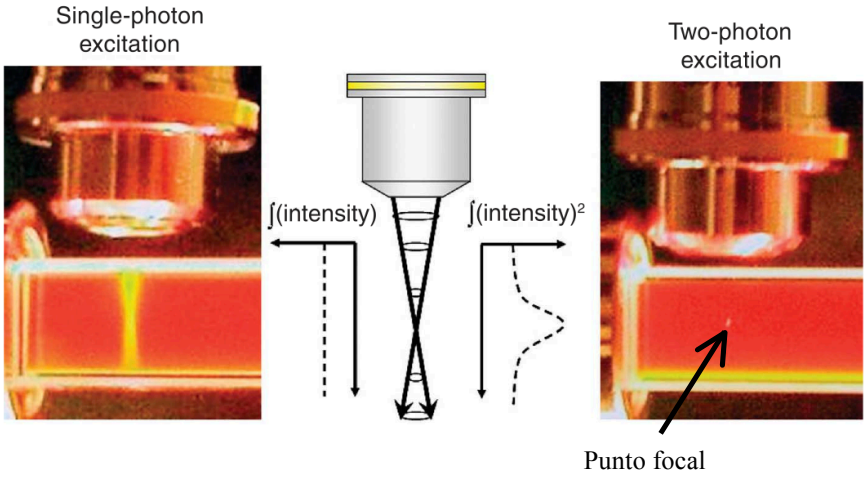


***Figura 12**.- Fluorescencia en solución de rodamina B excitada por una fuente ultravioleta (absorción de un fotón, imagen de la izquierda) y por un láser Ti:zafiro de λ = 800 nm que provoca absorción de dos fotones (imagen de la derecha). Imagen extraída de [35].*

En la figura 13 se observan ejemplos del amplio abanico de diseños que se pueden lograr mediante esta técnica, algunos de ellos impensables con otras técnicas más restrictivas.

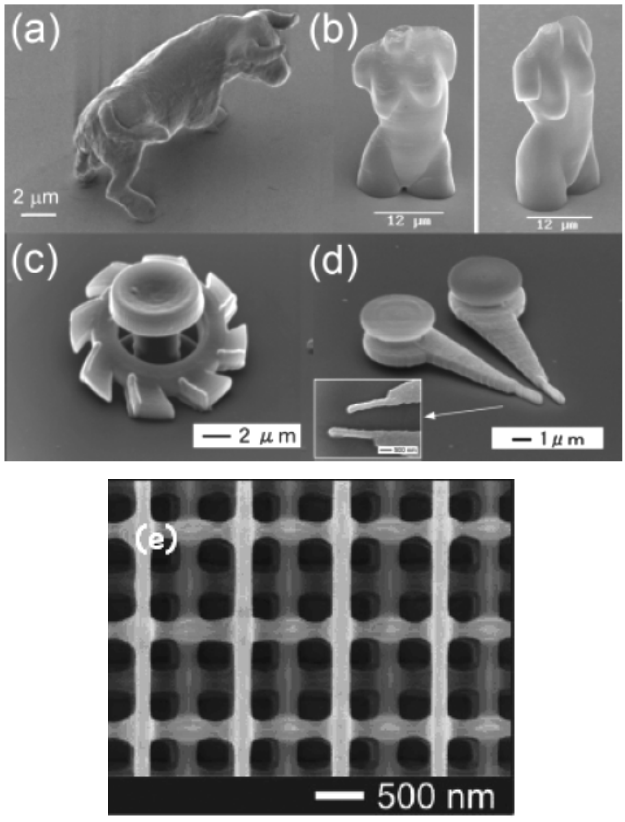


***Figura 13**.- Microestructuras en 3D construidas mediante la técnica de DLW.* a) *Microtoro,* b) *Venus,* c) *Microturbina, y* d) *nanopinzas.* e)*Estructura woodpile realizada con la técnica de DLW sobre un vidrio calcogénido. Las imágenes* a-d *han sido extraídas de [9], y la imagen* e *de [36].*

Al igual que ocurre con otras técnicas, se tener en cuenta varios factores. Principalmente si se emplean materiales con índice de refracción elevado, algo que es necesario para conseguir cristales fotónicos con *bandgap* [36, 37]:

a) Los volúmenes expuestos presenta forma elipsoidal, generalmente llamada voxel [36]. Un pequeño movimiento en el medio genera un mayor

movimiento axial de la posición del voxel expuesto. Esto se explica mediante la ley de Snell[2], de manera que al cumplirse $n_1 < n_2$ se obtendría que $\theta_1 > \theta_2$ es decir, se obtiene una gran profundidad de la focalización como se puede observar en la figura 14.

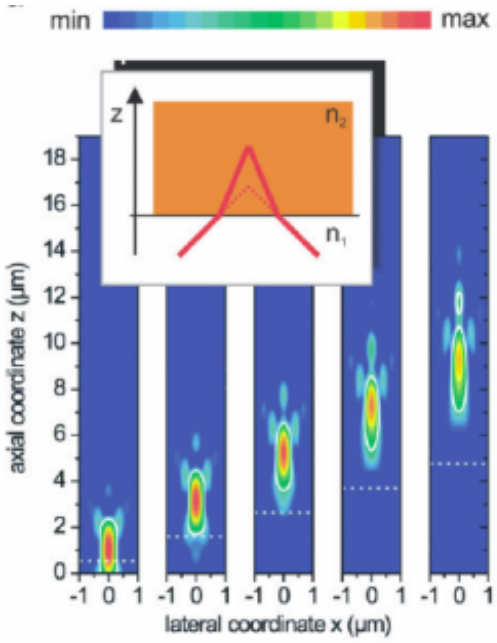


***Figura 14**.- Distribución de intensidad de la zona cercana al foco en un sistema de DLW, para distintas profundidades de escritura. Imagen extraída de [36].*

Se puede evitar este efecto sumergiendo el componente a iluminar y el objetivo en un aceite u otro fluido, que posea un índice de refracción similar al del material a iluminar. De esta forma la diferencia entre n1 y n2 sería ínfima de forma que, según la ley de Snell, un pequeño movimiento axial implicaría también un pequeño movimiento en el voxel expuesto. Para conseguir focalizar en el interior del material se emplea un objetivo de microscopio. En los sistemas ópticos se cumple que la imagen formada

[2] $n_1 \times \sin\theta_1 = n_2 \times \sin\theta_2$

por un dioptrio es el objeto para el dioptrio siguiente, así, la imagen formada por el primer dioptrio, que en este caso es el objetivo de microscopio (en la figura 15 situada en s1), es el objeto del segundo dioptrio, que en este caso es la interfase de separación entre el medio n1 y n2. Utilizando el invariante de Abbe se llega a la conclusión de que s2 = (n2 / n1)·s1. Por tanto se debe tener en cuenta este factor de corrección e introducirlo en el sistema de movimiento con el que se realiza la escritura.

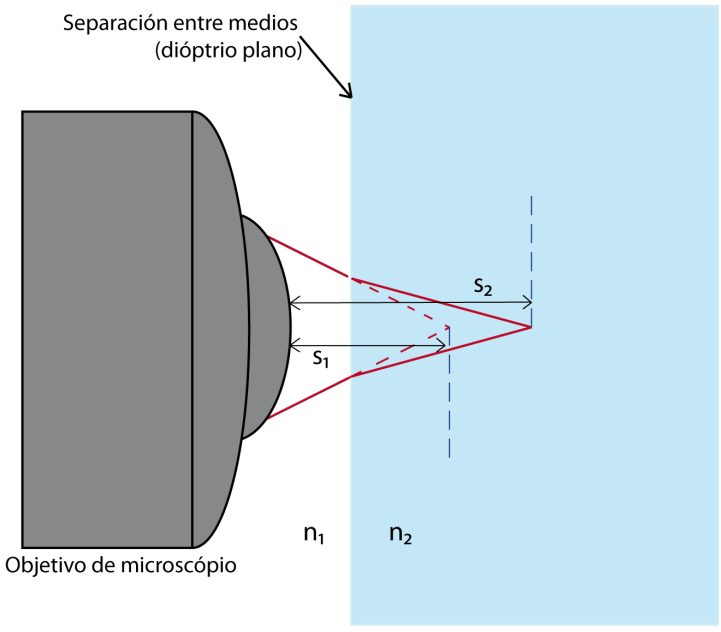


***Figura 15**.- La línea roja punteada indica el punto en el que se formaría la imagen generada por objetivo de microscopio si no existiese el medio n_2, y la línea roja continua es donde se forma realmente la imagen del objetivo ante la presencia del medio n_2.*

b) Como consecuencia de la refracción mencionada en a) se reduce el ángulo de apertura y por tanto la apertura numérica (observada desde el medio) de los elementos ópticos usados. Este efecto aumenta la elongación del voxel, siendo la forma de evitarlo la misma que la mencionada en el apartado a).

c) Debido a las aberraciones ópticas, la elongación del voxel también depende de la posición axial del foco.

Como consecuencia de estos efectos la forma del voxel cambia a medida que se incrementa la profundidad, implicando un cambio en la distribución de intensidad, produciéndose así una mayor deslocalización de esta (tal y como se observa en la figura 14). Esto lleva asociado una disminución en la absorción multifotón y la consiguiente deformación del área polimerizada [36]. Alcanzar la realización de un sistema en el que se corrijan los factores descritos anteriormente es en estos momento una meta para muchos investigadores, pues la libertad en el diseño que esta técnica proporciona la convierte en altamente atractiva, a pesar de que el tiempo empleado en la realización de un único diseño es incómodamente largo [9]. Los materiales fotosensibles que es posible emplear con esta técnica presentan un bajo contraste de índice de refracción, motivo por el que se presentan habitualmente como moldes para un posterior infiltrado con un material con elevado índice de refracción [38].

1.1.2.7 Holografía

La posibilidad de realizar cristales fotónicos que posea *bandgap* completo en tres dimensiones es un objetivo muy deseado. Para lograrlo es necesario que presenten la menor cantidad posible de defectos intrínsecos y que su fabricación en serie sea económicamente rentable. Esto implica la búsqueda de nuevos métodos y técnicas que, entre otros aspectos, disminuyan el número de pasos necesarios en la fabricación, ya que esto reduce la probabilidad de introducir defectos intrínsecos, además de suponer una mejora en la cantidad de tiempo empleado, y una disminución de los costes asociados a la producción. La técnica holográfica es la que más se aproxima a este fin de todas las conocidas hasta el momento. Con ella pueden reducirse drásticamente el número de pasos necesarios en el procesado, y por tanto presenta grandes ventajas para la futura fabricación masiva de cristales fotónicos.

La holografía se basa en la formación de un patrón de difracción, en dos o tres dimensiones, mediante interferencia de dos o más fuentes de luz. Fue propuesta por Denis Gabor en 1948 buscando mejorar la resolución del microscopio electrónico, trabajo por el que recibió el premio Nobel de Física en 1971 [39].

En 1960 con la aparición del láser, la definición y variedad de hologramas generados fue mucho mayor, al poseer una fuente de luz más intensa y monocromática. Recientemente, gracias al desarrollo de nuevos materiales fotosensibles, la holografía está presentando nuevos y grandes avances.

Los primeros hologramas realizados con luz láser eran hologramas bidimensionales y se formaban únicamente mediante dos haces, hoy en día sin embargo se realizaron hologramas tridimensionales más complejos, con hasta 7 haces láser [40].

El comportamiento de una onda electromagnética en un medio viene descrito por el campo eléctrico de la forma:

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \overrightarrow{E_0} \cdot e^{i(wt-\vec{k}\cdot\vec{r}+\varphi)}$$

donde $\overrightarrow{E_0}$ representa la amplitud vectorial, w la frecuencia, $\vec{k}$ el vector de onda, $\vec{r}$ el vector de posición de la onda y φ la fase global de la onda. Dependiendo de las características de la onda (polarización, fase, longitud de onda), $\vec{E}$ será distinta.

La holografía se basa en la interferencia producida entre dos o más haces de luz, pero para que exista interferencia las ondas deben cumplir una serie de requisitos:

a) Las ondas deben poseer la misma longitud de onda.

b) La diferencia de fase entre las ondas debe mantenerse constante (ondas coherentes).

c) Los campos electromagnéticos de las ondas han de ser prácticamente paralelos.

La holografía permite impresionar todo el volumen de la estructura en una única iluminación, pudiendo replicar la imagen holográfica multitud de veces sin deformación o degradación alguna. Este rendimiento y la simplicidad que presenta esta técnica frente a otros sistemas para modelar estructuras en tres dimensiones que precisan de múltiples pasos, hace que este método se presente

como una alternativa técnica y económicamente rentable. Sin embargo, la simplicidad en su uso para una producción masiva, contrasta con la complejidad para el diseño teórico necesario para su implementación en estructuración tridimensional.

En lo que respecta a la fabricación de cristales fotónicos, la técnica holográfica se muestra como una de las técnicas más relevantes para la posible fabricación en serie de dispositivos fotónicos. Como se explicó anteriormente la estructura óptima para obtener un cristal fotónico es la de diamante. La investigación en cuanto a la posible configuración para realizar un holograma tridimensional de una estructura de diamante, dio lugar a multitud de publicaciones en la última década [41-44]. Dong *et al.* propusieron la llamada *configuración de paraguas,* que determina que direcciones deben tener los vectores de onda[3] de los haces láser necesarios para producir el holograma de una estructura de diamante [45]. Esta configuración permite realizar una estructura de diamante mediante la interferencia de cinco haces láser, permitiendo además que los cinco haces provengan del mismo plano espacial, lo que simplifica la implementación práctica de esta configuración. Se probaron distintos métodos para obtener la correcta alineación de estos cinco haces en la dirección y configuración adecuadas, tales como la alineación haz a haz, el uso de un prisma truncado o una máscara de fase. La alineación haz a haz es extremadamente compleja cuando se pretende realizar un holograma que posee resolución de micras o décimas de micra. Se ha propuesto y probado también el empleo de un prisma truncado para alcanzar este objetivo, pero este tiene un coste excesivamente elevado debido a la perfección requerida en la pendiente de sus caras [17]. Otro de los sistemas que se han probado son las máscaras de fase que posibilitan que se emplee un único haz en la iluminación sin embargo requieren de el empleo de múltiples técnicas de litografía para realizar su estructuración [46, 47]. En la figura 16 se presentan los vectores de onda de la llamada

[3] Vector de onda: vector que determina la dirección de propagación de la energía de una onda.

configuración de paraguas, que marcan la dirección del movimiento de la energía de una onda así como una propuesta de posible configuración y el resultado esperable.

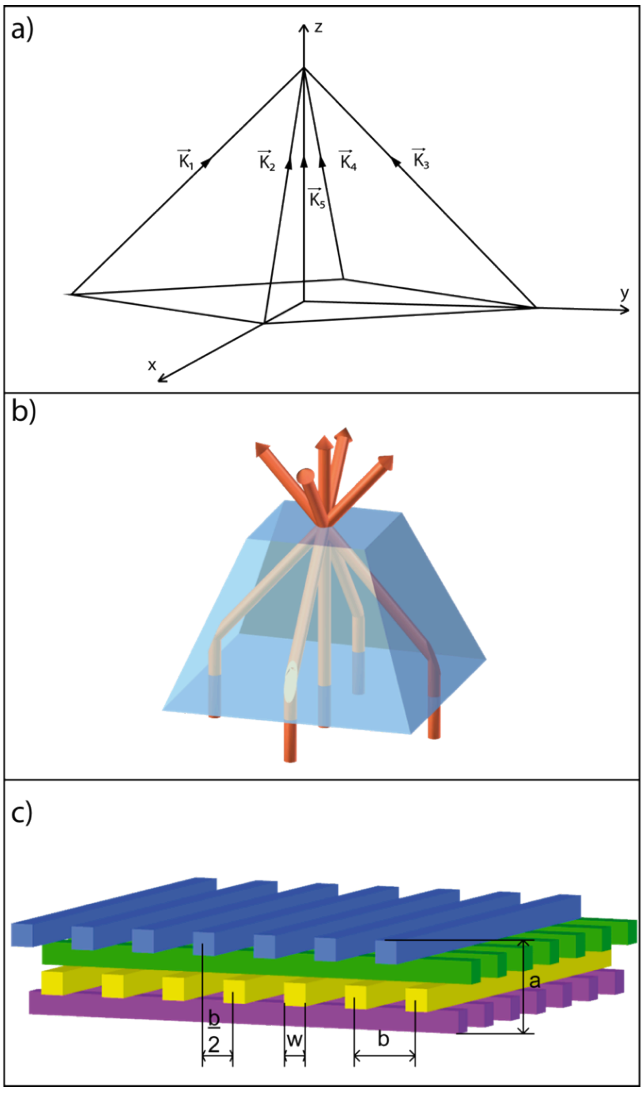


Figura 16.- *a) Configuración de paraguas y sistema de referencia usado para los cálculos. b) Representación de posible sistema interferencial, mediante un prisma truncado en configuración de paraguas c) Simulación de la estructura woodpile formada mediante la configuración del apartado b),* b *es el período en el eje x e y, y* a *es el período en el eje z.*

Una red de difracción es un conjunto de elementos repetitivos, aberturas u obstáculos, que difractan una onda produciendo alteraciones periódicas, en fase, amplitud o ambas [48]. Dicha red produce un patrón de difracción de máximos y mínimos de intensidad, siendo el más intenso el máximo principal, mientras que los máximos secundarios disminuyen rápidamente en intensidad a medida que aumenta su número de orden. La posición e intensidad de estos máximos de intensidad depende de la longitud de onda del haz incidente, del período de la red de difracción y del ángulo de incidencia del haz sobre esta. Cuando la incidencia del haz sobre la red de difracción es normal a esta se satisface la siguiente ecuación, que viene definida por la ley de Bragg :

$$d \sin(\theta_m) = m\lambda$$

Donde *d* es el período de la red de difracción, θ_m es el ángulo con que se difracta el máximo de intensidad de orden *m* y λ es la longitud de onda del haz incidente. Sus características han fomentado que se empleen redes de difracción en componentes tecnológicamente avanzados, tales como láseres o espectrómetros. En la mayoría de los casos el empleo de las redes de difracción, se basa en su capacidad para dividir las distintas longitudes de onda presentes en el haz incidente con una buena resolución. Sin embargo, también puede aprovecharse su capacidad para difractar parte de los haces y así conseguir fácilmente haces con una dirección determinada, sin necesidad de montajes excesivamente complejos. De modo que el empleo de redes de difracción y orificios se ha mostrado como eficaz para la fabricación mediante holografía de estructuras en dos y tres dimensiones [49-51]. Estos últimos sistemas, se basan en el patrón difraccional que se forma al interferir los máximos de intensidad de primer orden de los haces difractados por las redes de difracción, que son los más intensos tras el máximo de orden cero. Sin embargo, hasta el momento las estructuras tridimensionales obtenidas no mostraban la complejidad que posee una estructura de diamante, realizándose estructuras hexagonales (hcp). En el sistema mostrado en la figura 17, las redes de difracción proporcionan el patrón de intensidad en el plano paralelo a la máscara, mientras que la periodicidad en la dirección perpendicular a esta la proporciona el orificio central.

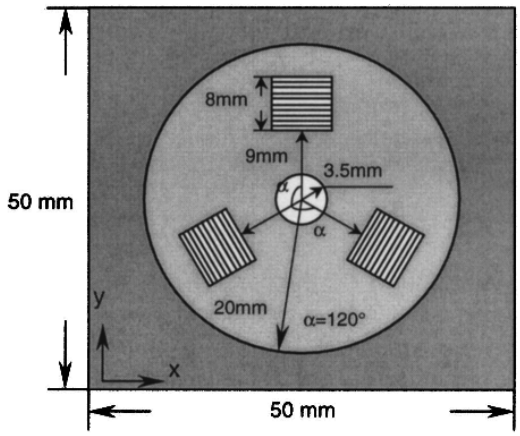


***Figura 17**.- Configuración utilizada por I. Divliansky* et al. *para la fabricación de un cristal fotónico en tres dimensiones. Imagen extraída de [50]*

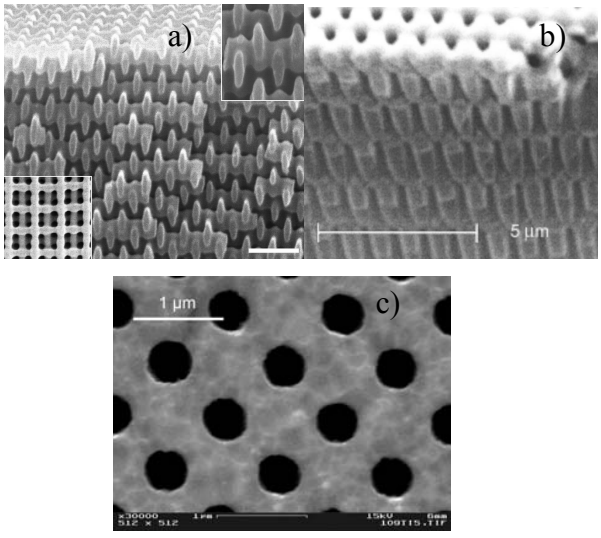


***Figura 18.-** Ejemplos de escritura mediante holografía. a) Obtenida tras iluminar la fotorresina con una configuración de prisma truncado como el de la figura 16, b) obtenida tras la iluminación con la máscara mostrada en la figura 17, y c) obtenida tras la iluminación mediante holografía junto con absorción multifotón. Imágenes extraídas de* (a) [17],(b) [50], (c) [52].

La combinación de holografía y absorción multifotón también ha sido explorada, obteniéndose estructuras en dos y tres dimensiones. Sin embargo la mejora frente a la holografía con absorción de un único fotón no es muy

significativa, ya que esta combinación presenta el mismo problema que la escritura por absorción multifotón: la deformación del voxel, descrita en el apartado anterior, lo que provoca una deformación de la estructura [53, 54]. La mayor parte de estos experimentos han sido realizados con un láser de femtosegundo de Ti:zafiro y longitud de onda de 800 nm, con el que se ha realizado holografía sobre una fotorresina. Este sistema implementado junto con una unidad que triplica la frecuencia del haz y un módulo amplificador de Fluoruro de Criptón (KrF), permite obtener un sistema que provee un haz láser de femtosegundo pero en el rango ultravioleta. Puesto que la energía de un fotón viene determinada por $E = h\upsilon$ donde υ es la frecuencia, un aumento de esta implica un aumento de energía. Este incremento de energía permite modelar incluso láminas de titanio por ablación empleando esta técnica holográfica, resultado que se muestra en la figura 18 [52].

Por tanto si se cumple que el holograma generado tiene forma de estructura *woodpile*, el material iluminado es sensible a la luz láser empleada y dicho material tiene un índice de refracción elevado, se conseguiría realizar una estructura con *bandgap* fotónico tan solo con revelar el material expuesto a la luz. Se reducirían así el número de pasos empleados en la consecución del cristal fotónico con *bandgap* y por tanto se minimizaría la introducción de defectos intrínsecos. Esta técnica combinada con algunas de las descritas anteriormente, puede proporcionar una gran versatilidad para la fabricación, así como las herramientas necesarias para la fabricación en serie de cristales fotónicos y dispositivos basados en las propiedades de los cristales fotónicos [53].

1.1.3 Materiales

Para elaborar cristales fotónicos la elección de una técnica de estructurado condicionará el material a emplear, y la elección del material limitará también la técnica. Puesto que es necesario un contraste de índice de refracción elevado para que exista *bandgap* fotónico, las condiciones en cuanto a la técnica y el material empleados quedan, si cabe, más restringidas. Los materiales con elevado índice de refracción, son en general extremadamente complicados de estructurar a escala

submicrométrica. Materiales como el silicio con un índice de refracción de 3,96 requieren técnicas complejas como la litografía con haz de electrones, que además sólo provee una estructura en dos dimensiones. De esta forma la mayoría de los métodos de fabricación emplean materiales con bajo índice de refracción, lo que imposibilita la consecución de un *bandgap* fotónico completo. Este hecho obliga a la fabricación de una estructura que actúa como molde, el cual es posteriormente infiltrado con un material de mayor índice de refracción (p.e. silicio), eliminándose a continuación el molde, de bajo índice de refracción, y alcanzándose de esta forma el contraste de índice deseado [24, 28, 55, 56]. El factor de llenado en la infiltración debe ser óptimo para que exista *bandgap* fotónico, ya que en caso contrario no se alcanzaría el contraste de índice necesario para la estructura final obtenida y en muchos casos la eliminación completa del molde puede ser extremadamente difícil. El procesado necesario para la fabricación de un cristal fotónico puede llevar asociados defectos intrínsecos, que serán más o menos importantes en función del método y material empleado. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 5.b y en la figura 9, en las que se observan huecos y desplazamientos de las esferas coloidales, propios en la fabricación de un cristal mediante autoensamblado con nanoesferas. De esta forma, el añadir un paso más en la fabricación como es la infiltración, incrementa la posibilidad de introducir defectos intrínsecos en la estructura del cristal. Estos defectos pueden suponer la inhibición del *bandgap* en el cristal fotónico, puesto que rompen la periodicidad del índice de refracción, base de la existencia del *bandgap* fotónico. Actualmente se están realizando esfuerzos en la búsqueda de materiales que proporcionen un elevado índice de refracción, y que puedan ser modelados mediante técnicas ya conocidas. Esta búsqueda se centra en materiales que faciliten la simplificación y perfeccionamiento en la ejecución, y la consiguiente reducción de los costes de producción asociados.

La simplicidad y alta reproducibilidad de métodos ópticos como la escritura directa con láser y la holografía hace que resulten unas de las técnicas con mayor proyección para la producción en serie. Los materiales con elevados índices de refracción conocidos hasta el momento no son fotosensibles y su estructurado

requiere de técnicas complejas con múltiples pasos para obtener un material con *bandgap* fotónico en tres dimensiones. Por otra parte, los materiales ópticamente sensibles conocidos, carecen de un elevado índice de refracción. La versatilidad que ofrecen los métodos ópticos para un modelado en tres dimensiones y su posible producción en continuo y masivamente, han fomentado que parte de la búsqueda de materiales se centre en aquellos que puedan ser modelados ópticamente (y por tanto que sean fotosensibles) y que a la vez proporcionen un elevado índice de refracción. Las fotorresinas empleadas hasta el momento presentan un índice de refracción entre 1,4 y 1,63, y por tanto los cristales fotónicos formados no tienen la posibilidad de poseer *bandgap*, no obstante pueden ser empleados como moldes para la posterior infiltración con un compuesto de mayor índice de refracción [17, 57, 58].

Los vidrios calcogénidos y los ormóceros (materiales híbridos orgánico-inorgánico) son algunos de los materiales fotosensibles ensayados hasta el momento para conseguir un índice de refracción elevado [36, 59-61]. Los primeros tienen un alto índice de refracción *per se*, si bien la única técnica hasta el momento, con la que se ha conseguido modelar una estructura en tres dimensiones en este material, es utilizando la técnica de escritura directa con un láser de alta potencia, *i.e.* por absorción multifotón. Los segundos presentan una mayor versatilidad, ya que pueden ser modelados mediante otras técnicas como la holografía. Sin embargo al igual que los anteriores, la técnica más empleada ha sido la absorción multifotón, en muchos casos por ser la única que sensibiliza determinadas fotorresinas. En general estos materiales híbridos orgánico-inorgánico se obtienen mediante la reacción entre un alcóxido metálico, de titanio o circonio habitualmente y un agente quelatante como la acetilacetona, la benzoilacetona, la etilenediamina, dietilenglicol o ácido metacrílico entre otros [37, 62-66]. La técnica sol-gel empleada y el agente quelatante utilizado influyen notablemente en el resultado final. Si bien algunas de estas resinas pueden poseer un índice de refracción superior a 1,7, el valor máximo de este se alcanzará una vez se calcine la estructura debido a su transformación en óxido de titanio o circona, cuyos índices de refracción pueden llegar a 2,8 o 2,13 respectivamente.

Este elevado valor del índice de refracción junto con la alta transparencia del dióxido de titanio (TiO_2) en la región del visible e infrarrojo, presenta a las fotorresinas de ormóceros con base de titanio como materiales de gran interés para la fabricación de cristales fotónicos con *bandgap* en el infrarrojo [26, 30, 37].

1.1.3.1 Fotorresinas de titanio

Los alcóxidos metálicos como el tetrabutóxido de titanio, $Ti(OBu^n)_4$, reaccionan fácilmente con el agua, e incluso con la humedad ambiental. La química sol-gel de los alcóxidos de metales de transición como el titanio, es mucho más compleja que la de los alcóxidos de silicio, debido a que los metales de transición son más reactivos (tienen menor electronegatividad y presenta varios números de coordinación) [67]. Los alcóxidos de titanio son ácidos de Lewis y por tanto pueden reaccionar fácilmente con compuestos que tienen un par de electrones libres (bases de Lewis) para aumentar su número de coordinación [68]. Mientras que los alcóxidos de Silicio precisan de una catálisis en el proceso sol-gel, en el caso de los alcóxidos de titanio se emplean aditivos (agentes quelatantes) para moderar la reactividad de estos frente al agua y tener así un mayor control del tamaño y uniformidad de las partículas obtenidas. Esto es debido a su propiedad como ácido de Lewis, que propicia que los alcóxidos de titanio reaccionen de una manera tan rápida con el agua que se producen precipitados de múltiples tamaños. Este es el motivo de que la reacción entre el tetrabutóxido de titanio (TBT) y un agente quelatante como una β-dicetona, la Acetil-acetona o una chalcona esté muy facilitada, ya que la estructura obtenida muestra una menor reactividad inhibiendo así parcialmente la hidrólisis del TBT. La hidrólisis del alcóxido debida a la posible presencia de agua (ambiental o diluida) se ve frenada, que no totalmente detenida, por el efecto del agente quelatante. La velocidad de hidrólisis depende en gran medida de la temperatura a la que se realice la reacción, pudiendo doblarse la velocidad de gelación con una variación de únicamente 10 ºC y siendo esta función de los reactivos y disolventes empleados y de la concentración de estos [69, 70]. Pero además el

resultado de la reacción es función del porcentaje de agua presente en la disolución, como se puede observar en la figura 19 en el caso de la reacción entre el TBT y la Acetil-acetona [67].

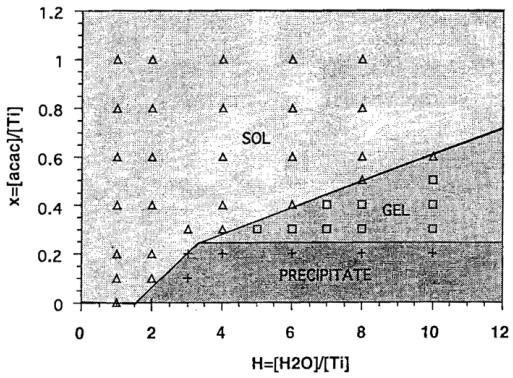


***Figura 19**.- Diagrama de estado de soluciones hidrolizadas de Tetrabutóxido de titanio tras reaccionar con acetilacetona. Imagen extraída de [67].*

En la figura 20 se muestra la reacción entre el TBT y la benzoilacetona (BzAc) en *a)* y entre el TBT y la chalcona E-1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-propen-2-en-1-ona (HFP) en *b)*.

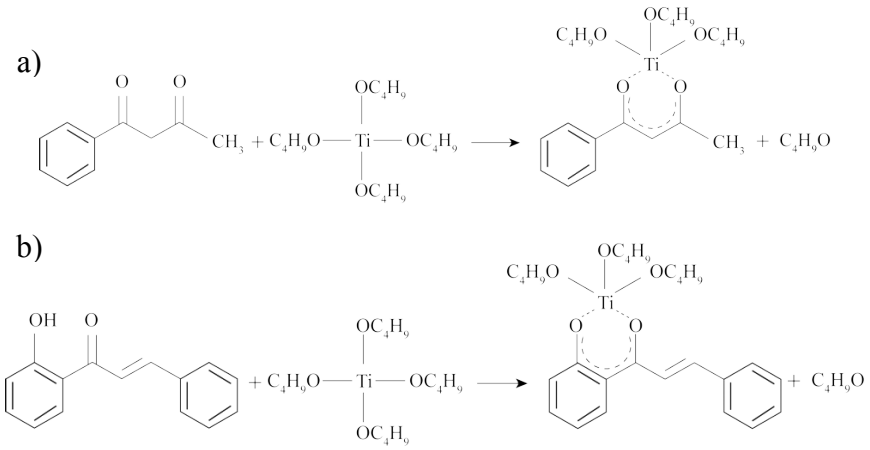


***Figura 20.-** Reacción que tiene lugar entre el TBT* a) *la BzAc y* b) *la chalcona HFP.*

Este quelato presenta bandas de absorción en el rango de la radiación ultravioleta, la cual es característica de la transición π–π* de los electrones que forman los enlaces del quelato [63]. La exposición de estos materiales a la

radiación ultravioleta provoca la ruptura de los dobles enlaces en el anillo del quelato. Esta rotura se puede observar en el espectro de absorción UV-Vis del quelato como una disminución del máximo de absorción correspondiente al enlace del quelato. En la figura 21 se puede observar como disminuye el máximo de absorción correspondiente al enlace del quelato formado entre el tetrabutóxido de titanio (TBT) y la benzoilacetona (BzAc), máximo situado a una longitud de onda de 360 nm, a medida que aumenta el tiempo de iluminación con una lámpara ultravioleta.

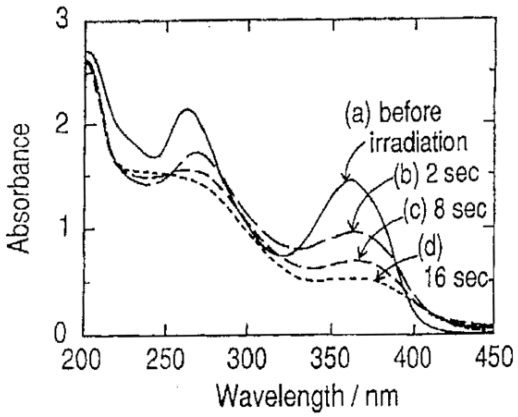


Figura 21.- *Disminución del máximo de absorción correspondiente al enlace del quelato debido al efecto de la radiación UV. Imagen extraída de [63]*

Con la ruptura de estos enlaces, se produce el enriquecimiento de la componente inorgánica en el material y se convierte la región de este expuesta a la radiación ultravioleta, en insoluble a disolventes orgánicos tales como el etanol. Este hecho permite realizar un revelado del material con disolvente orgánicos consistente en eliminar la parte orgánica del quelato, manteniéndose inalterable la región expuesta a la luz, y en consecuencia obtener la estructura tridimensional deseada [63]. La posición del máximo de absorción correspondiente a las transiciones $\pi-\pi*$ de los enlaces de los quelatos fotosensibles, depende del metal del quelato y del agente quelatante empleado para formarlo. Cambiando de agente quelatante se puede modificar la conjugación de los electrones π, de manera que se puede desplazar la posición de

la banda de absorción del quelato hacia el rojo o el azul, en función de si el sustituyente aumenta o disminuye la deslocalización de los electrones en las transiciones π–$\pi*$ del quelato [71, 72]. Este efecto es observable como un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores en el espectro de absorción UV-Vis de los quelatos, tal y como se muestra en la figura 22. En esta figura se muestra la diferencia entre el espectro de absorción de una quelato formado entre el TBT y la benzoilacetona y entre el TBT y la chalcona HFP.

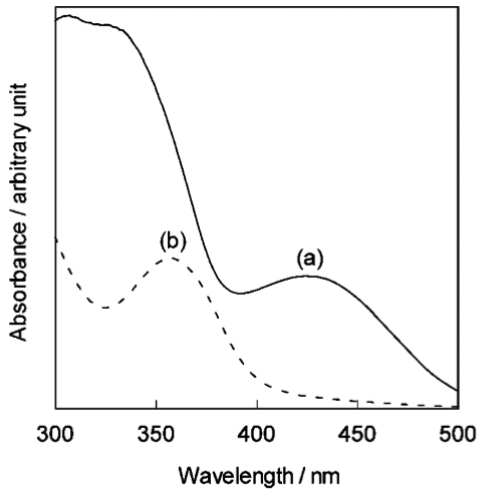


Figura 22.- *Absorción UV-Vis de los quelatos formados entre tetrabutóxido de titanio y* a) *la chalcona HFP y* b) *BzAc. Imagen extraída de [71].*

Este desplazamiento del máximo de absorción correspondiente al enlace del quelato, se debe a que la estructura de la chalcona permite una mayor conjugación de los electrones π del enlace del quelato. De esta forma sería factible que modificando el sustituyente en la chalcona el espectro de absorción del quelato se desplazase hacia mayores longitudes de onda [73]. Esto permitiría controlar la posición del máximo de absorción correspondiente al enlace del quelato y por tanto, elaborar una resina fotosensible adecuada a la longitud de onda de la fuente de luz que la activará. Este hecho tiene especial importancia, ya que permitiría diseñar y sintetizar fotorresinas sintonizables al tipo de láser disponible, lo que redundaría en la potencia necesaria para sensibilizar la resina,

reduciéndola sensiblemente o bien reduciendo el tiempo de exposición a la radiación. La mayoría de las fotorresinas de ormóceros generadas hasta el momento tienen en común un alcóxido metálico como el tetrabutóxido de titanio $Ti(OBu^n)_4$, que reacciona formado un quelato con una β-dicetona. El estructurado de este fotorresinas se ha hecho empleando métodos como la lámpara ultravioleta, el haz de electrones, la absorción multifotón o la holografía [26, 37, 62, 74]. En el caso de las fotorresinas que emplean chalconas como agente quelatante, el abanico no es ni mucho menos tan amplio, ya que sólo se tiene conocimiento de dos estudios sobre su estructuración mediante luz, en ambos casos mediante iluminación con una lámpara ultravioleta [71, 75]. Sin embargo la investigación de este tipo de fotorresinas, con chalconas, puede resultar tremendamente interesante puesto que el desplazamiento de la banda de absorción hacia mayores longitudes de onda, permitiría modelar este tipo de fotorresinas mediante escritura directa, con láseres azules o verdes en lugar de láseres ultravioleta o de alta potencia (para escritura por absorción multifotón). En la actualidad estos láseres tienen un coste significativamente superior a los láseres con longitud de onda en el visible. A este coste se suma el de la óptica empleada en el sistema de escritura directa, ya que es necesario utilizar óptica de cuarzo porque la óptica convencional de vidrio absorbe la radiación ultravioleta. Por tanto el empleo de estas fotorresinas, con una chalcona como agente quelatante, supondría un coste menor que las que emplean una β-dicetona. Estas razones parecen lo suficientemente importantes como para orientar esfuerzo investigador sobre este tipo de fotorresinas.

La posibilidad de obtener un material transparente con un índice de refracción elevado (superior a 1,65), que además pueda ser estructurado mediante un método tan simple como su iluminación y revelado, supone una importante meta en si mismo, puesto que este tipo de materiales tiene múltiples aplicaciones. Muchos equipos optoelectrónicos como pantallas, sensores, diodos y circuitos fotónicos, pueden mejorar su rendimiento si se le aplica un recubrimiento de elevado índice de refracción. Este recubrimiento provoca que una transición gradual entre el elevado índice de refracción del circuito activo y el bajo índice

de refracción del aire, lo que permite que la luz se acople al circuito de una manera más efectiva, mejorando así el rendimiento del sistema [76]. Estas serían por tanto algunas de las aplicaciones posibles para este tipo de fotorresinas. Su posible aplicación en cristales fotónicos proviene del hecho de que el posterior tratamiento térmico a altas temperaturas permite transformar el material en el óxido metálico correspondiente. En el caso de las fotorresinas con una base de titanio como las anteriormente mencionadas, pueden llegar a alcanzarse índices de refracción de 2,6 a 2,8 en función de la temperatura a la que se calcine, índices correspondientes a la anatasa y rutilo respectivamente. Es por tanto razonable pensar que a temperaturas de calcinación inferiores, es posible alcanzar el índice de refracción mínimo de 1,87 necesario para obtener un *bandgap* fotónico con una estructura de diamante [14]. Este tipo de fotorresinas permitirían realizar de forma directa cristales con *bandgap* fotónico mediante iluminación con luz láser, sin necesidad de recurrir a la fabricación de moldes y procesos de infiltración y eliminación del molde. Sin embargo, la calcinación puede traer aparejados otro tipo de problemas. A partir de 250ºC comienza a eliminarse la materia orgánica presente en la fotorresina. Esto provoca una pérdida de masa que puede derivar en una menor integridad estructural o una deformación de la estructura. Un ejemplo de esto puede verse en la figura 23, que muestra una estructura realizada mediante escritura directa con un láser de alta potencia sobre una fotorresina de quelato, formado entre el tetrabutóxido de titanio (TBT) y la benzoilacetona (BzAc), sometiendo posteriormente la estructura a un tratamiento térmico a 400 ºC. Como se puede observar la calcinación provocó una deformación y contracción de aproximadamente el 50 % [37].

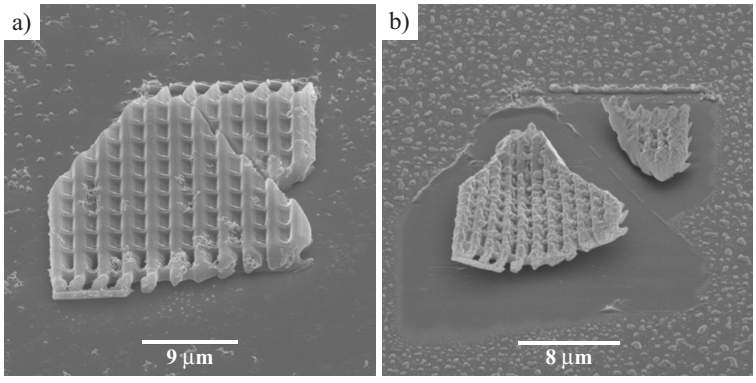


Figura 23.- *a) Estructura realizada sobre quelato formado por TBT y BzAc mediante escritura multifotón. b) Estructura tras calcinación a 400 ºC. Imágenes extraídas de [37].*

1.1.4 Defectos

La fabricación de cristales fotónicos con *bandgap,* lleva emparejada la búsqueda de modelos que permitan su uso práctico para la elaboración de circuitos fotónicos y comunicaciones. Por ello es necesario realizar un diseño en el interior del cristal fotónico, que permita el guiado de la luz en cuya longitud de onda se presenta el *bandgap*. El hecho de que el material empleado en la fabricación del cristal fotónico sea transparente a la longitud de onda del *bandgap,* permite que la luz se propague en las zonas donde se rompe la periodicidad del índice de refracción. De esta forma se podrían fabricar circuitos puramente ópticos sobre un cristal fotónico en tres dimensiones, sin más que realizar los defectos adecuados sobre este.

La combinación de técnicas, como la escritura directa con láser y el *self-assembly* por ejemplo, permite realizar estructuras con defectos extrínsecos, prediseñados específicamente para su uso en distintas aplicaciones. La introducción de un defecto lineal por ejemplo, en la fabricación mediante autoensamblado tal y como se muestra en la figura 24, permitiría el guiado de la luz de un punto a otro del cristal fotónico.

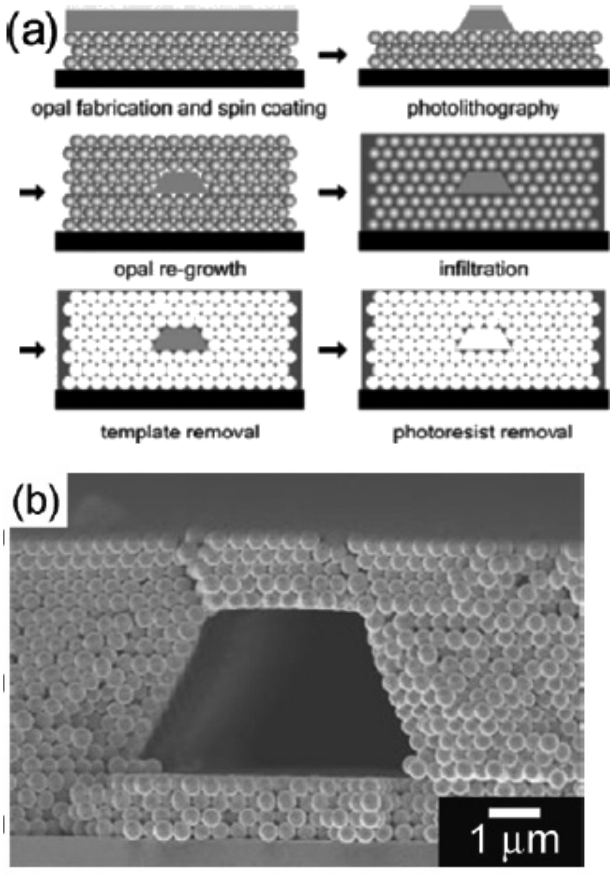


***Figura 24**.- Incorporación de un defecto lineal en un cristal coloidal. Imágenes extraídas de [77].*

También es posible fabricar un divisor de haz combinando el método de autoensamblado con el escritura por absorción multifotón, como se observa en la figura 25. Las posibilidades de combinar distintas técnicas son amplias (holografía-escritura por absorción multifotón, Direct Ink Writing-escritura por absorción multifotón, etc.) lo que redunda en una mayor flexibilidad en el diseño y fabricación de los defectos necesarios.

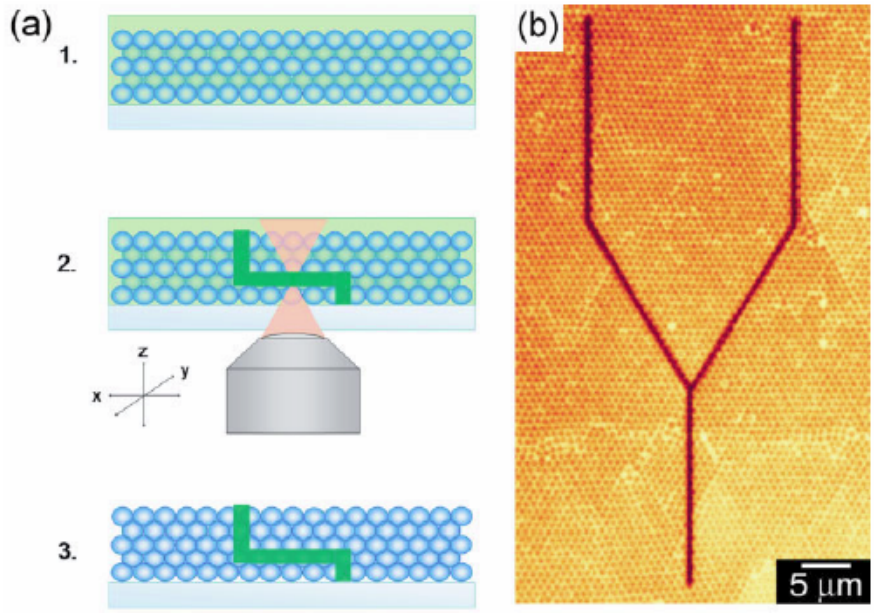


***Figura 25**.-Fabricación de una unión Y en el interior de un cristal coloidal tras la infiltración de una fotorresina sensible a la luz láser usada. Imágenes extraídas de [77].*

1.2 Elección de técnica y material

El apartado anterior representa un resumen del exhaustivo estudio llevado a cabo sobre los cristales fotónicos, imprescindible para realizar una correcta valoración sobre la técnica y material óptimos para su fabricación serie, objetivo de este trabajo.

Los elementos tenidos en cuenta para decantarse por una u otra técnica fueron la rapidez y sencillez del proceso de fabricación, coste del equipamiento empleado, y la posibilidad de introducción de defectos intrínsecos. Las técnicas de *dip-pen nanolithography*, litografía por haz de electrones y *soft lithography* únicamente permiten realizar litografía en dos dimensiones, lo que obliga a emplear múltiples pasos para la realización de una estructura tridimensional, ralentizando y encareciendo el proceso de producción. La técnica de *self-assembly* es un método sencillo y barato para generar un cristal tridimensional,

sin embargo, genera una gran cantidad de defectos intrínsecos en la sedimentación. La escritura por absorción multifotón permite realizar estructuras tridimensionales pero precisa de equipamiento con un coste excesivo. Restando únicamente la *direct write assembly* y la holografía como posibles, se decanta la elección hacia la segunda, puesto que permite realizar una estructura tridimensional en una única iluminación y por tanto el proceso de producción puede ser mucho más rápido que en el caso de la primera. La holografía cumple todos los requisitos determinados anteriormente ya que es un método rápido y sencillo, no requiere equipamiento con un coste elevado y se minimizan los defectos intrínsecos respecto a otras técnicas.

El material seleccionado debe por tanto ser fotosensible, transparente en el infrarrojo cercano y poseer un elevado índice de refracción sin necesidad de una infiltración posterior, ya que aumentaría el número de defectos intrínsecos. Se llegó a la conclusión de que el material que cumplía estos requisitos eran las fotorresinas de titanio, y en concreto las que podían ser sintetizadas empleando una chalcona. Estas fotorresinas son sensibles a la longitud de onda del azul, lo que permite emplear óptica convencional para su procesado. Además, tras su calcinado proporcionan un elevado índice de refracción y son transparente en el visible e infrarrojo cercano puesto que se transforman en TiO_2. El desplazamiento que se produce en la banda de absorción de estas fotorresinas al cambiar el agente quelatante, introduce la posibilidad de sintetizar fotorresinas con absorción sintonizada, lo que permitiría utilizar láseres de distintas longitudes de onda para su procesado.

Este trabajo se basó en el desarrollo de la técnica holográfica y las fotorresinas de titanio sintonizables y abrir la posibilidad de una futura fabricación en serie de cristales fotónicos con *bandgap* en el infrarrojo.

Capítulo 2

Diseño de la máscara holográfica

2.1 Introducción

En este capítulo se presentan el diseño de una máscara holográfica que puede generar un holograma tridimensional de una estructura *woodpile* tipo diamante. Así mismo se muestran los cálculos realizados que prueban que el holograma generado forma este tipo de estructura. El objetivo buscado era conseguir un sistema holográfico simple que generase una estructura de diamante, y en concreto una estructura *woodpile*. Se analizaron todos los métodos holográficos empleados hasta el momento para alcanzar este fin, desde el prisma truncado hasta la máscara de fase, pero la complicación en su fabricación no cumplía uno de los objetivos marcados, disminuir los costes de fabricación de los cristales fotónicos, y esto implicaba todo el proceso. Ivan Divliansky *et al.* propusieron una máscara holográfica que generaba una estructura en tres dimensiones, utilizando redes de difracción y un orificio central, el orificio central proporcionaba la periodicidad en z, mientras que las redes la proporcionaban en el plano xy (considerando z la dirección perpendicular al plano de la máscara) [50]. Sin embargo la estructura obtenida no era de diamante tal y como se explicó en el capítulo 1. La simplicidad que mostraban las máscaras holográficas formadas por redes de difracción resultaba enormemente interesante pero faltaba comprobar si sería posible realizar una estructura de diamante con una máscara de este tipo. La *configuración de paraguas* descrita en el capítulo 1 define que vectores de onda deben poseer los cinco haces láser necesarios para que al interferir se forme el holograma de una estructura *woodpile* tipo diamante. Por tanto para realizar el holograma de dicha estructura se debe emplear una máscara que proporcione haces con los vectores de onda descritos en la *configuración de paraguas*. En el experimento de Divliansky *et al.* el orificio central proporcionaba la tridimensionalidad se determinó por tanto que la máscara llevase dicho orificio para alcanzar la periodicidad tridimensional. Se pensó en obtener los otros cuatro haces mediante una correcta distribución de las redes de difracción. A continuación se desarrollan los cálculos teóricos que demuestran como la máscara holográfica propuesta proporcionará el holograma de una estructura *woodpile* tipo diamante.

2.2 Diseño de la máscara holográfica

Para que dos ondas interfieran es necesario que tengan la misma longitud de onda, que la diferencia de fase entre ambas sea constante y que los campos electromagnéticos sean prácticamente paralelos. La forma ideal de cumplir estos requisitos consiste en escoger un único haz incidente, de manera que se cumplirían el primer y último requisitos y, con la polarización y configuración adecuada, también se cumpliría el segundo, para los cinco haces implicados. En una red de difracción se cumple la Ley de Bragg que para incidencia normal viene dada por :

$$d \cdot \text{sen}\theta = m \cdot \lambda$$

donde *d* es el período de la red de difracción, θ es el ángulo que forma el haz difractado de la red de difracción con la normal a esta, *m* es el número de orden difractado y λ es la longitud de onda del haz. Cuando $m = 0$ se obtiene que $\theta = 0$ y por tanto este haz no sufre difracción, es decir continúa en la dirección de propagación del haz incidente. El máximo de difracción que cumple $m = 0$ se denomina máximo principal, y puesto que no se desvía no influirá en la figura de interferencia ya que los máximos principales de las cuatro redes difracción serán paralelos. Se considerará únicamente el primer orden difractado por ser el más intenso tras el máximo principal, y por tanto el predominante en la impresión de la fotorresina.

Cuando se ilumina una apertura circular se genera una figura de Airy (anillos de intensidad constante concéntricos). Se considerará únicamente el máximo principal de la figura de Airy por ser el más intenso, un 98,25% más intenso que el primer máximo secundario y por tanto el que mayor influencia tendrá en la figura de interferencia [78].

La *configuración de paraguas* que se muestra en la figura 26 es la que marca que direcciones de propagación deben tener cinco haces láser para generar el holograma de una estructura *woodpile* tipo diamante. Los vectores de onda necesarios para construir esta estructura mediante la interferencia de 5 haces en

configuración de paraguas son los reflejados en la figura 27, y por tanto la distribución de las redes y apertura circular deben ser tales que proporcionen un primer orden difractado con estos vectores de onda.

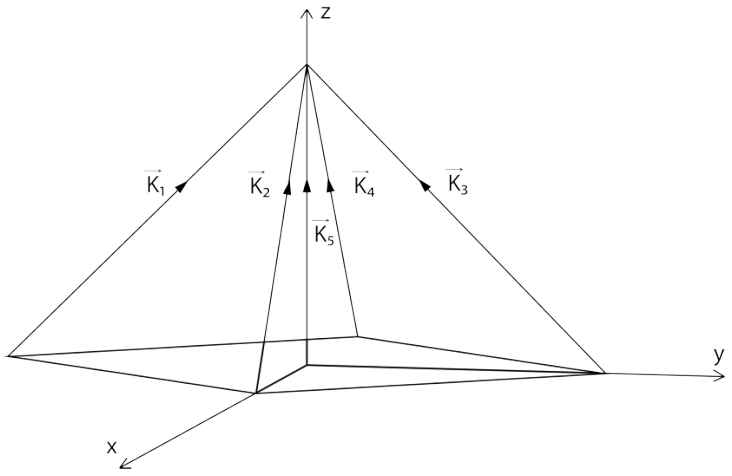


***Figura 26**.- Vectores de onda de la* configuración de paraguas.

En la figura 26 se observa que los vectores $\overrightarrow{k_1}$ y $\overrightarrow{k_3}$ se encuentran situados en el plano yz, de modo que las rendijas, que forman la red de difracción de la que estos haces emergen, deben ser paralelas al eje x, y puesto que además son simétricos en y, deben estar situados a la misma distancia del origen sobre el eje. Del mismo modo los vectores $\overrightarrow{k_2}$ y $\overrightarrow{k_4}$ requieren redes de difracción con rendijas paralelas al eje y y situadas simétricamente respecto al eje x. Además la dirección del vector $\overrightarrow{k_5}$ indica la dirección de propagación del haz incidente, pues este al atravesar una apertura circular no se desvía. Por simplicidad en las figuras mostradas en este capítulo, a partir de este punto se ha realizado una rotación únicamente visual de los ejes coordenados, realizándose la iluminación de izquierda a derecha en lugar de abajo a arriba como se muestra en la figura 26. De esta forma el "paraguas" estará ahora en una posición frontal y no hacia arriba. Esta rotación en la imagen que se refleja en la figura 28 simplemente pretende facilitar la visualización y no supone ningún cambio en cuanto a los vectores de onda y los cálculos derivados. De esta forma la máscara deseada es la que se indica en la figura 28.

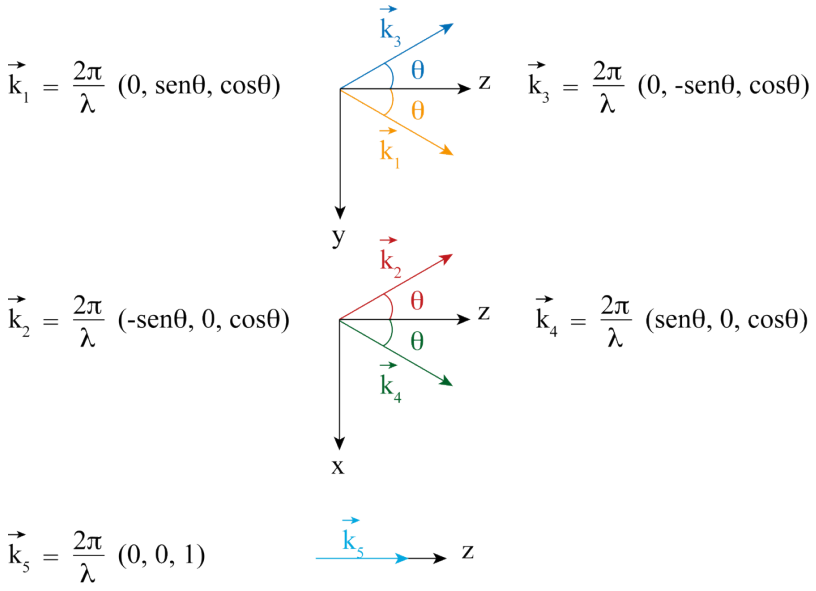


***Figura 27**.- Vectores de onda necesarios para la formación de una estructura woodpile mediante la interferencia de 5 haces.*

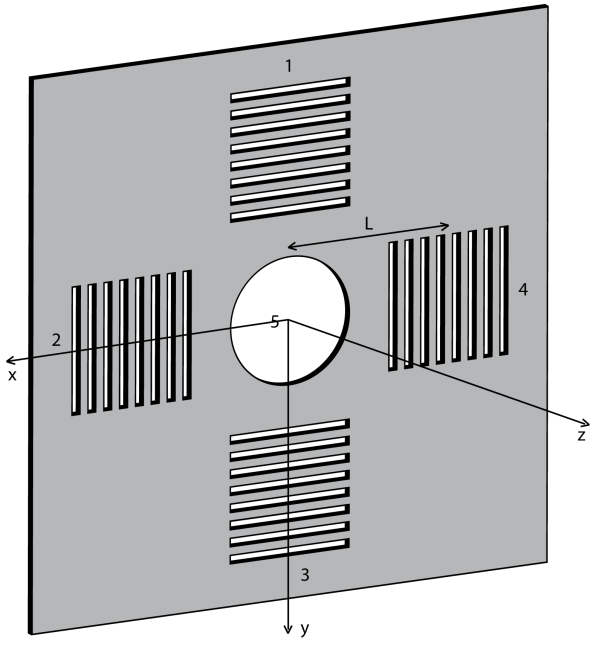


***Figura 28**.- Esquema de máscara compuesta por cuatro redes de difracción y una apertura central.*

De la red número 1 emergerá un haz difractado que en primer orden tendrá vector de onda $\overrightarrow{k_1}$, de la red número 2 emergerá otro haz con vector de onda $\overrightarrow{k_2}$, y así sucesivamente. El haz incidente, por simplicidad, será un haz plano con polarización lineal a 45º, que tiene dos componentes de la forma :

$$\vec{E} = (E_0\vec{x} + E_0\vec{y})e^{i\,\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

La elección de esta polarización se debe únicamente a que así se simplificará la consecución de la polarización deseada en cada una de las redes de difracción, de manera que se pueda obtener una figura de interferencia lo más estable y uniforme posible. De esta forma de la red 1 emergerá un haz cuyo vector de campo eléctrico vibra paralelo al eje *x*, de la red 2 emerge un haz cuyo vector de campo eléctrico vibra paralelo al eje *y*, y así sucesivamente, de manera que tenemos:

$$\vec{E}_1 = E_0\vec{x}e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{r}}\ ;\ \vec{E}_3 = E_0\vec{x}e^{i\vec{k}_3\cdot\vec{r}}\ ;\ \vec{E}_2 = E_0\vec{y}e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{r}}\ ;\vec{E}_4 = E_0\vec{y}e^{i\vec{k}_4\cdot\vec{r}}$$

Asimismo en el caso de la apertura circular se buscará polarización circular, ya que, como se indica más adelante, esta es fundamental para poder conseguir periodicidad y alternancia en el eje *z*. Para alcanzar la polarización circular basta con interponer entre el haz incidente y la apertura, una lámina λ/4, la cual introducirá un desfase π/2 en la componente *y*, quedando por tanto el campo a la salida de la apertura circular de la forma:

$$\vec{E}_5 = \left(E_0\vec{x} + E_0\vec{y}e^{i\frac{\pi}{2}}\right)e^{i\vec{k}_5\cdot\vec{r}}$$

La estructura será iluminada en dos fases. En la primera se iluminarán las partes correspondientes a las columnas situadas en el eje *x*, a continuación la segunda iluminación proporcionará la estructura de columnas en el eje *y*.

Para los cálculos emplearemos las siguientes relaciones trigonométricas:

$\cos(\psi+\gamma)=\cos\psi\cdot\cos\gamma-\operatorname{sen}\psi\operatorname{sen}\gamma$; $\cos(-\psi)=\cos\psi$; $\operatorname{sen}^2\psi=1-\cos^2\psi$

$\cos(-2\psi)=\cos^2\psi-\operatorname{sen}^2\psi$; $\operatorname{sen}(-\psi)=-\operatorname{sen}\psi$ *(a)*

Así como la relación compleja:

$$e^{ia} + e^{-ia} = 2\cos(a) \qquad (b)$$

Se detallan a continuación los cálculos y el resultado de las dos iluminaciones mencionadas.

2.2.1 Primera iluminación

En las aberturas 2 y 4 se sitúan dos obstáculos que impidan el paso de la luz, y se colocan polarizadores horizontales en las redes 1 y 3.

$$\vec{E}_1 = E_0\vec{x}e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{r}} \qquad \vec{E}_3 = E_0\vec{x}e^{i\vec{k}_3\cdot\vec{r}}$$

El campo total producido por 1, 3 y 5 será:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_3 + \vec{E}_5 = E_0\vec{x}e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{r}} + E_0\vec{x}e^{i\vec{k}_3\cdot\vec{r}} + \left(E_0\vec{x} + E_0e^{i\frac{\pi}{2}}\vec{y}\right)e^{i\vec{k}_5\cdot\vec{r}}$$

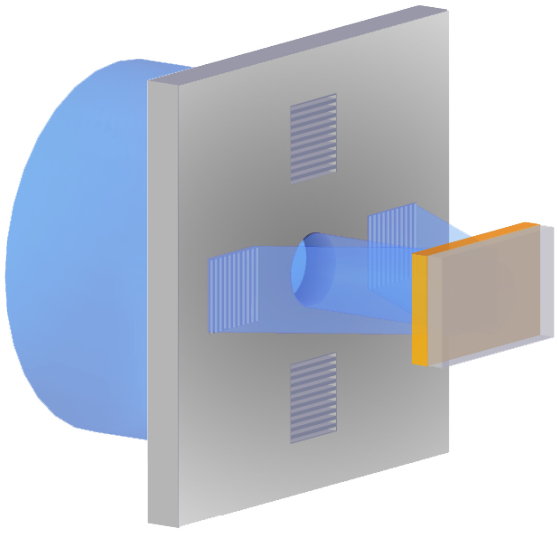


***Figura 29**.- Primera iluminación con la máscara holográfica sobre la fotorresina.*

La irradiancia viene dada por $I = \left|\vec{E}^2\right| = \vec{E} \bullet \vec{E}^*$ de modo que se obtiene:

$$I = E_0^2\left(e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{r}} + e^{i\vec{k}_3\cdot\vec{r}} + e^{i\vec{k}_5\cdot\vec{r}}\right)\cdot\left(e^{-i\vec{k}_1\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{k}_3\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{k}_5\cdot\vec{r}}\right) + E_0^2$$

Puesto que se cumple la relación compleja se tiene que:

$$I = 4E_0^2 + 2E_0^2\left(cos\left[\left(\vec{k}_3 - \vec{k}_1\right)\cdot\vec{r}\right] + cos\left[\left(\vec{k}_5 - \vec{k}_1\right)\cdot\vec{r}\right] + cos\left[\left(\vec{k}_5 - \vec{k}_3\right)\cdot\vec{r}\right]\right) \quad (1)$$

Las diferencias entre los vectores de onda reflejados en la Figura 27 son:

$$\left(\overrightarrow{k_3} - \overrightarrow{k_1}\right)\cdot\vec{r} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)2sen\theta\cdot y$$

$$\left(\overrightarrow{k_5} - \overrightarrow{k_1}\right)\cdot\vec{r} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)sen\theta\cdot y + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)(1-cos\theta)\cdot z$$

$$\left(\overrightarrow{k_5} - \overrightarrow{k_3}\right)\cdot\vec{r} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)sen\theta\cdot y + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)(1-cos\theta)\cdot z$$

Denominando:

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}\ ;\quad \alpha = sen\theta\ ;\ \beta = 1 - cos\theta \qquad (2)$$

Estas diferencias quedan:

$$\left(\overrightarrow{k_3} - \overrightarrow{k_1}\right)\cdot\vec{r} = -k_0\alpha y$$

$$\left(\overrightarrow{k_5} - \overrightarrow{k_1}\right)\cdot\vec{r} = -k_0\alpha y + k_0\beta z$$

$$\left(\overrightarrow{k_5} - \overrightarrow{k_3}\right)\cdot\vec{r} = k_0\alpha y + k_0\beta z$$

De tal forma, substituyendo estos valores en la ecuación *(1)* y aplicando las relaciones trigonométricas de la ecuación *(a)* se obtiene que la Irradiancia viene dada por:

$$I = 4\ E_0^2 + 4\ E_0^2\cos^2(k_0\alpha y) + 4\ E_0^2\cos(k_0\alpha y)\cos(k_0\beta z) - 2\ E_0^2$$

Sacando factor común $2\ E_0^2$ y simplificando se obtiene que:

$$I = 2\ E_0^2\ [\ 2\cos^2(k_0\alpha y) + 2\cos(k_0\alpha y)\cos(k_0\beta z) + 1\ ] \qquad (3)$$

Para que la intensidad sea máxima es necesario que se cumplan las siguientes condiciones:

Condición 1:	$\delta I/\delta y = 0$	Condición 3:	$\delta I/\delta z = 0$
Condición 2:	$\delta^2 I/\delta y^2 < 0$	Condición 4:	$\delta^2 I/\delta z^2 < 0$

De manera que, derivando respecto a la coordenada *y* la ecuación 3, se obtiene:

$$\delta I/\delta y = -2\, k_0\alpha\, \mathrm{sen}(k_0\alpha y)\, [2\cos(k_0\alpha y) + \cos(k_0\beta z)\,] \qquad (4)$$

Y por tanto para que se cumpla la condición 1:

$$\alpha\, \mathrm{sen}(k_0\alpha y)\, [\, 2\cos(k_0\alpha y) + \cos(k_0\beta z)\,] = 0 \qquad (5)$$

Debemos tener en cuenta que

$$\alpha = \mathrm{sen}\theta \neq 0 \;\; ; \quad \beta = 1 - \cos\theta \neq 0 \qquad (6)$$

ya que sino se estaría considerando el máximo principal ($\theta = 0$), pues este es el único que mantiene la dirección del haz incidente en una red de difracción, y por tanto no se tendría interferencia entre las ondas ya que irían todas, las consideradas, paralelas al eje z. De esta forma la única opción posible para que se cumpla la ecuación *(5)* es que:

$$\mathrm{sen}(k_0\alpha y)\, [\, 2\cos(k_0\alpha y) + \cos(k_0\beta z)\,] = 0 \qquad (7)$$

Haciendo la segunda derivada de la ecuación *(3)* respecto a la coordenada *y*, aplicando las relaciones trigonométricas descritas en *(a)*, obtenemos que:

$$\delta^2 I/\delta y^2 = -2\, k_0^2\alpha^2\, [\, 4\cos^2(k_0\alpha y) + \cos(k_0\alpha y)\cos(k_0\beta z) - 2] \qquad (8)$$

y por tanto para que se cumpla la condición 2 es necesario que:

$$4\cos^2(k_0\alpha y) + \cos(k_0\alpha y)\cos(k_0\beta z) - 2 > 0 \qquad (9)$$

Se deriva ahora la ecuación *(3)* respecto a la coordenada *z* obteniendo:

$$\delta I/\delta z = -\,4\, E_0^{\,2}\, k_0\beta\, \cos(k_0\alpha y)\, \mathrm{sen}(k_0\beta z) \qquad (10)$$

De esta forma se observa que para que se cumpla la condición 3, y teniendo en cuenta las relaciones reflejadas en *(6)*, debe cumplirse:

$$\cos(k_0\alpha y)\,\mathrm{sen}(k_0\beta z) = 0 \qquad (11)$$

De la ecuación *(9)* se concluye que $cos(k_0 \alpha y) \neq 0$. Por tanto la única solución posible de la ecuación *(11)* es:

$$sen(k_0 \beta z) = 0 \qquad (12)$$

Haciendo la segunda derivada de la ecuación *(3)* respecto a la coordenada *z*:

$$\delta^2 I/\delta z^2 = -\, 4\, E_0^{\,2}\, k_0^{\,2} \beta^2 \cos(k_0 \alpha y) \cos(k_0 \beta z) \qquad (13)$$

de manera que para que se cumpla la condición 4 es necesario que:

$$cos(k_0 \alpha y) cos(k_0 \beta z) > 0 \qquad (14)$$

De la ecuación *(14)* se concluye que tanto $\cos(k_0 \alpha y)$ como $\cos(k_0 \beta z)$ deben tener el mismo signo, para que su producto sea mayor que cero. Por tanto la única solución posible de la ecuación *(7)* es:

$$sen(k_0 \alpha y) = 0 \qquad (15)$$

Teniendo en cuenta *(14)* y *(15)* Por tanto existen dos posibles soluciones para que la irradiancia sea máxima:

1ª solución:

$$cos(k_0 \beta z) = cos(k_0 \alpha y) = 1$$

De manera que se obtiene:

$$k_0 \beta z = 2 m_1 \pi \qquad k_0 \alpha y = 2 m_2 \pi \qquad \forall\, m_1, m_2 \in N \qquad (16)$$

Sustituyendo k_0, β y α por sus valores (reflejados en la ecuación *(2)*) obtenemos que:

$$z = m_1 \frac{\lambda}{1 - cos\theta} \qquad y = m_2 \frac{\lambda}{sen\theta} \qquad (17)$$

Denominando:

$$A = \frac{\lambda}{1 - cos\theta} \qquad B = \frac{\lambda}{sen\theta} \qquad (18)$$

Para cada valor de m_1 existen múltiples valores de m_2, por tanto las soluciones son de la forma:

- $m_1=0 \Rightarrow z=0$

  y=0 y=B y=2B … $y=m_2 \cdot B$

- $m_1=1 \Rightarrow z=A$

  y=0 y=B y=2B … $y=m_2 \cdot B$

… …

- $m_1= m_1 \Rightarrow z= m_1 \cdot A$

  y=0 y=B y=2B … $y=m_2 \cdot B$

2ª solución:

$$cos(k_0 \beta z) = cos(k_0 \alpha y) = -1$$

De manera que se obtiene:

$k_0 \beta z = (2m_3 + 1)\pi \qquad k_0 \alpha y = (2m_4 + 1)\pi \qquad \forall\ m_3, m_4 \in N$ *(19)*

Sustituyendo k_0 , α y β por sus valores (reflejados en la ecuación *(2)*) obtenemos que:

$$z = \left(m_3 + \frac{1}{2}\right)\frac{\lambda}{1-cos\theta} \qquad y = \left(m_4 + \frac{1}{2}\right)\frac{\lambda}{sen\theta}$$

Empleando las sustituciones reflejadas en las ecuaciones *(18)* se obtienen soluciones de la forma:

- $m_3=0 \Rightarrow z = \left(\frac{1}{2}\right)A$

  $y = \left(\frac{1}{2}\right)B \quad y = \left(\frac{3}{2}\right)B \quad y = \left(\frac{5}{2}\right)B \quad y = \left(m_4 + \frac{1}{2}\right)B$

- $m_3=1 \Rightarrow z = \left(\frac{3}{2}\right)A$

  $y = \left(\frac{1}{2}\right)B \quad y = \left(\frac{3}{2}\right)B \quad y = \left(\frac{5}{2}\right)B \quad y = \left(m_4 + \frac{1}{2}\right)B$

… …

- $m_3 = m_3 \Rightarrow z = \left(m_3 + \frac{1}{2}\right) A$

$$y = \left(\frac{1}{2}\right) B \quad y = \left(\frac{3}{2}\right) B \quad y = \left(\frac{5}{2}\right) B \quad y = \left(m_4 + \frac{1}{2}\right) B$$

Se observa entonces que las soluciones se localizan en planos *yz* de forma alterna de la siguiente manera:

- $m_1 = 0 \Rightarrow z = 0$

y=0 y=B y=2B … $y = m_2 \cdot B$

- $m_3 = 0 \Rightarrow z = \left(\frac{1}{2}\right) A$

$$y = \left(\frac{1}{2}\right) B \quad y = \left(\frac{3}{2}\right) B \quad y = \left(\frac{5}{2}\right) B \quad y = \left(m_4 + \frac{1}{2}\right) B$$

- $m_1 = 1 \Rightarrow z = A$

y=0 y=B y=2B … $y = m_2 \cdot B$

- $m_3 = 1 \Rightarrow z = \left(\frac{3}{2}\right) A$

$$y = \left(\frac{1}{2}\right) B \quad y = \left(\frac{3}{2}\right) B \quad y = \left(\frac{5}{2}\right) B \quad y = \left(m_4 + \frac{1}{2}\right) B$$

… …

- $m_1 = m_1 \Rightarrow z = m_1 \cdot A$

y=0 y=B y=2B … $y = m_2 \cdot B$

- $m_3 = m_3 \Rightarrow z = \left(m_3 + \frac{1}{2}\right) A$

$$y = \left(\frac{1}{2}\right) B \quad y = \left(\frac{3}{2}\right) B \quad y = \left(\frac{5}{2}\right) B \quad y = \left(m_4 + \frac{1}{2}\right) B$$

Es decir, se obtienen columnas paralelas al eje *x*, de forma que en un plano *z* están colocadas en posiciones *y* con una periodicidad B, y en el siguiente plano,

aunque tienen también periodicidad B, están desplazadas una distancia B/2 respecto al plano anterior. Esto es exactamente lo que ocurre en una estructura *woodpile* tal y como se describió en el capítulo 1. Por ende, en z (cuando se vuelve a repetir $y = 0$ por ejemplo) la periodicidad es de A.

2.2.2 Segunda iluminación

En las aberturas 1 y 3 se sitúan dos obstáculos que impidan el paso de la luz, y se colocan polarizadores horizontales en las redes 2 y 4.

$$\vec{E}_2 = E_0\vec{y}e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{r}} \qquad \vec{E}_4 = E_0\vec{y}e^{i\vec{k}_4\cdot\vec{r}}$$

El campo total producido por 2, 4 y 5 será:

$$\vec{E} = \vec{E}_2 + \vec{E}_4 + \vec{E}_5 = E_0\vec{y}e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{r}} + E_0\vec{y}e^{i\vec{k}_4\cdot\vec{r}} + \left(E_0\vec{x} + E_0e^{i\frac{\pi}{2}}\vec{y}\right)e^{i\vec{k}_5\cdot\vec{r}}$$

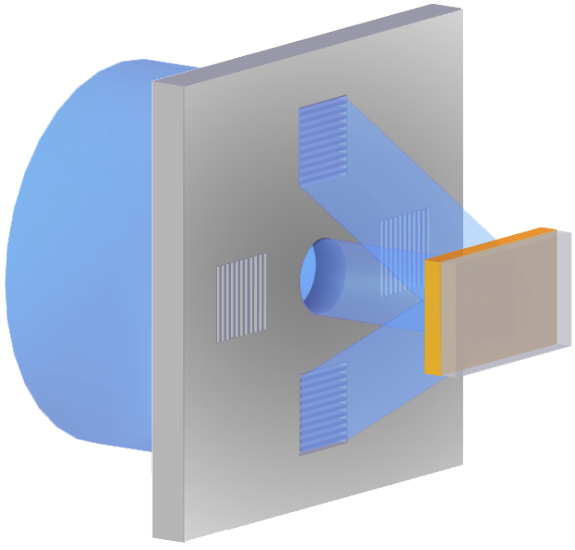


Figura 30.- *Segunda iluminación con la máscara holográfica sobre la fotorresina.*

La irradiancia viene dada por $\mathbf{I} = \left|\vec{\mathbf{E}}^2\right| = \vec{\mathbf{E}} \bullet \vec{\mathbf{E}}^*$ de modo que se obtiene:

$$I = E_0^2\left(e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{r}} + e^{i\vec{k}_4\cdot\vec{r}} + e^{i\vec{k}_5\cdot\vec{r}}\right)\cdot\left(e^{-i\vec{k}_2\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{k}_4\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{k}_5\cdot\vec{r}}\right) + E_0^2$$

Puesto que se cumple la relación compleja *(b)* se tiene que:

$$I = 4E_0^2 + 2E_0^2\left[\cos\left[(\overrightarrow{k_4} - \overrightarrow{k_2})\vec{r}\right] + \cos\left[(\overrightarrow{k_5} - \overrightarrow{k_2})\vec{r} + \left(\frac{\pi}{2}\right)\right] + \cos\left[(\overrightarrow{k_5} - \overrightarrow{k_4})\vec{r} + \left(\frac{\pi}{2}\right)\right]\right] \quad (20)$$

Las diferencias entre los vectores de onda reflejados en la Figura 27 son:

$$(\overrightarrow{k_4} - \overrightarrow{k_2}) \cdot \vec{r} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) 2sen\theta \cdot x$$

$$(\overrightarrow{k_5} - \overrightarrow{k_2}) \cdot \vec{r} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) sen\theta \cdot x + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)(1 - cos\theta) \cdot z$$

$$(\overrightarrow{k_5} - \overrightarrow{k_4}) \cdot \vec{r} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) sen\theta \cdot x + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)(1 - cos\theta) \cdot z$$

empleando las sustituciones reflejadas en la ecuación *(2)* se obtiene:

$$(\overrightarrow{k_4} - \overrightarrow{k_2}) \cdot \vec{r} = 2k_0\alpha x$$

$$(\overrightarrow{k_5} - \overrightarrow{k_2}) \cdot \vec{r} = k_0\alpha x + k_0\beta z$$

$$(\overrightarrow{k_5} - \overrightarrow{k_4}) \cdot \vec{r} = -k_0\alpha x + k_0\beta z$$

Así, sustituyendo estos valores en la ecuación *(20)* y aplicando las relaciones trigonométricas de la ecuación *(a)* se obtiene que la Irradiancia es:

$$I = 4E_0^2 + 4E_0^2\, cos^2(k_0\alpha x) + 4E_0^2 cos(k_0\alpha x) cos\left(k_0\beta z + \left[\frac{\pi}{2}\right]\right) - 2E_0^2 \quad (21)$$

De modo que sacando factor común 2 E_0^2 y simplificando se obtiene que:

$$I = 2E_0^2\left[2\cos^2(k_0\alpha x) + 2cos(k_0\alpha x) cos\left(k_0\beta z + \left[\frac{\pi}{2}\right]\right) + 1\right] \quad (22)$$

Comparando este resultado con el obtenido en la primera iluminación y reflejado en la ecuación (3), se observa que es exactamente la misma distribución que analizada anteriormente, sin más que cambiar la componente *x* por la componente *y*, además de añadir un factor π/2 en *z*. De esta forma las derivadas tendrán también la misma forma que en el caso anterior y por tanto se puede concluir que las soluciones, para obtener irradiancia máxima, en el plano *xz* serán de la misma forma que en el plano *yz*, incluyendo el desfase π/2. De esta forma se tendrán también dos soluciones que serán de la siguiente forma.

1ª solución:

$$cos\left(k_0\beta z + \left[\frac{\pi}{2}\right]\right) = \cos\left(k_0\alpha x\right) = 1$$

De manera que se obtiene:

$$k_0\beta z + \left[\frac{\pi}{2}\right] = 2m_5\pi \qquad k_0\alpha x = 2m_6\pi \qquad \forall\ m_5, m_6 \in N \qquad (23)$$

Sustituyendo k_0 , α y β por sus valores (reflejados en la ecuación *(2)*) obtenemos que:

$$z = \left(m_5 - \frac{1}{4}\right)\frac{\lambda}{1-cos\theta} \qquad\qquad x = m_6\frac{\lambda}{sen\theta} \qquad\qquad (24)$$

Aplicando las identidades definidas en la ecuación *(18)* las soluciones serán de la forma:

- m_5=0 => $z = -\left(\frac{1}{4}\right)A$

  $x = 0$ x= B $x = 2B$ $x = m_6B$

- m_5=1 => $z = \left(\frac{3}{4}\right)A$

  $x = 0$ x= B $x = 2B$ $x = m_6B$

- … …

- m_5= m_5 => $z = \left(m_5 - \frac{1}{4}\right)A$

  $x = 0$ x= B $x = 2B$ $x = m_6B$

2ª solución:

$$cos\left(k_0\beta z + \left[\frac{\pi}{2}\right]\right) = \cos(k_0\alpha x) = -1$$

De manera que se obtiene:

$$k_0\beta z + \left[\frac{\pi}{2}\right] = (2m_7 + 1)\pi \qquad k_0\alpha x = (2m_8 + 1)\pi \quad \forall\ m_7, m_8 \in N \quad (25)$$

Sustituyendo k_0 , α y β por sus valores (reflejados en la ecuación *(2)*) se obtiene:

$$z = \left(m_7 + \frac{1}{4}\right)\frac{\lambda}{1-cos\theta} \qquad x = \left(m_8 + \frac{1}{2}\right)\frac{\lambda}{sen\theta} \qquad (26)$$

- m_7=0 => $z = \left(\frac{1}{4}\right)A$

  $x = \left(\frac{1}{2}\right)B \quad x = \left(\frac{3}{2}\right)B \quad x = \left(\frac{5}{2}\right)B \quad x = \left(m_8 + \frac{1}{2}\right)B$

- m_7=1 => $z = \left(\frac{5}{4}\right)A$

  $x = \left(\frac{1}{2}\right)B \quad x = \left(\frac{3}{2}\right)B \quad x = \left(\frac{5}{2}\right)B \quad x = \left(m_8 + \frac{1}{2}\right)B$

… …

- m_7= m_7 => $z = \left[m_7 + \frac{1}{4}\right]A$

  $x = \left(\frac{1}{2}\right)B \quad x = \left(\frac{3}{2}\right)B \quad x = \left(\frac{5}{2}\right)B \quad x = \left(m_8 + \frac{1}{2}\right)B$

Se observa así que las dos soluciones obtenidas se van alternando:

- m_5=0 => $z = -\left(\frac{1}{4}\right)A$

  $x = 0 \quad x = B \quad x = 2B \quad x = m_6B$

- m_7=0 => $z = \left(\frac{1}{4}\right)A$

  $x = \left(\frac{1}{2}\right)B \quad x = \left(\frac{3}{2}\right)B \quad x = \left(\frac{5}{2}\right)B \quad x = \left(m_8 + \frac{1}{2}\right)B$

- m_5=1 => $z = \left(\frac{3}{4}\right)A$

  $x = 0 \quad x = B \quad x = 2B \quad x = m_6B$

- m_7=1 => $z = \left(\frac{5}{4}\right)A$

  $x = \left(\frac{1}{2}\right)B \quad x = \left(\frac{3}{2}\right)B \quad x = \left(\frac{5}{2}\right)B \quad x = \left(m_8 + \frac{1}{2}\right)B$

… …

- $m_5 = m_5 \Rightarrow z = \left(m_5 - \frac{1}{4}\right) A$

$$x = 0 \quad x = B \quad x = 2B \quad x = m_6 B$$

- $m_7 = m_7 \Rightarrow z = \left[m_7 + \frac{1}{4}\right] A$

$$x = \left(\frac{1}{2}\right) B \quad x = \left(\frac{3}{2}\right) B \quad x = \left(\frac{5}{2}\right) B \quad x = \left(m_8 + \frac{1}{2}\right) B$$

Es decir, se obtienen columnas paralelas al eje *y*, de manera que en un plano *z* están colocadas con una periodicidad B, y en el siguiente plano, aunque tienen también periodicidad B pero están desplazadas B/2 respecto al plano anterior, y tal como se ha dicho anteriormente esto es lo que cumple una estructura *woodpile*. La periodicidad en *z* también es de A. Es decir, la periodicidad es exactamente la misma que en el caso del plano *yz*. Además los planos *z* en los que están colocadas las columnas paralelas al eje *y* (segunda iluminación) están exactamente en el medio de dos planos consecutivos de columnas paralelas al eje *x* (primera iluminación) ya que vemos que la distancia de un punto de *z* de la segunda iluminación a 2 puntos *z* consecutivos de la primera iluminación es la misma:

Primera iluminación $z_1 = 0$

Segunda iluminación $z_2 = \left(\frac{1}{4}\right) A$

Primera iluminación $z_3 = \left(\frac{1}{2}\right) A$

Segunda iluminación $z_4 = \left(\frac{3}{4}\right) A$

De manera que: $z_2 - z_1 = z_3 - z_2 = \left(\frac{1}{4}\right) A$

Para que una estructura *woodpile* sea de diamante debe cumplirse que $\frac{a}{b} = \sqrt{2}$ siendo *a* la periodicidad en z y *b* la periodicidad entre columnas [17]. De esta forma en este caso:

$$a = A \qquad b = B \qquad (27)$$

Empleando la identidad *(18)* y teniendo en cuenta la igualdad *(27)*, se obtendrá que:

$$\frac{a}{b} = \frac{\frac{\lambda}{1-cos\theta}}{\frac{\lambda}{sen\theta}} = \sqrt{2} \quad => \quad sen^2\theta = 2(1-cos\theta)^2 \qquad (28)$$

empleando las relaciones trigonométricas *(a)* la ecuación *(28)* se transforma en una ecuación de segundo grado cuya incógnita es el cosθ, cuya solución es:

$$cos\theta = \frac{2 \pm 1}{3}$$

de tal forma que existen dos posibles soluciones:

$$cos\theta = 1 \qquad\qquad cos\theta = \frac{1}{3}$$

Como se ha visto anteriormente en la ecuación *(6)* debe cumplirse que cosθ≠1 puesto que en caso contrario lo que se estaría teniendo en cuenta es el máximo principal y por tanto no habría interferencia. Por consiguiente la única opción es cosθ = 1/3 y por tanto:

$$\theta = 70{,}53^{\circ}$$

Además, puesto que en los cristales fotónicos se cumple que la longitud de onda del *bandgap* es 2 veces el período de la red $2a \sim \lambda_2$ donde λ_2 es la longitud de onda del *gap* [54], y ya que $\lambda = \lambda_0/n$, donde n es el índice del medio en donde se produce la interferencia, se cumplirá que:

$$\lambda_2 \approx \frac{2\lambda_0}{[n(1-cos70{,}53^{\circ})]}$$

Es decir, para realizar una estructura *woodpile* de diamante mediante interferencia de cinco haces, el *bandgap* del cristal fotónico dependerá del índice de refracción del medio y de la longitud de onda del haz utilizado para este fin. Pero además se construirán las redes de manera que el primer orden difractado tenga un ángulo de 70,53º, y por tanto por la ley de Bragg (1er orden) se obtiene:

$$d = \frac{\lambda_0}{n\, sen 70{,}53^{\circ}}$$

La separación L entre las redes de difracción y la apertura central determinará que la figura de interferencia se genere más o menos próxima a la máscara.

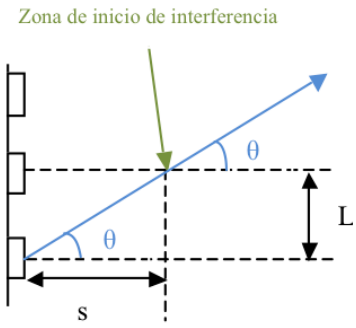


***Figura 31**.- Esquema de zona de inicio de interferencia relativa a la posición de la máscara holográfica, puesto es en el lugar donde el haz del orificio central comienza a interferir con los haces provenientes de las redes de difracción.*

En la figura 31 se observa que se cumple:

$$\text{tag}\theta = L/s \qquad (29)$$

y puesto que θ=70,53º se obtiene L=2,83·s. Así la separación L sirve para regular a qué distancia se inicia la interferencia.

Con el fin de simplificar el alineamiento se realiza la máscara en una única pieza. También se debe tener en cuenta el índice de refracción de la resina a utilizar ya que se debe mantener este índice desde la salida de la máscara, o en caso contrario tener en cuenta esta variación para hacer las correcciones oportunas, pues por la ley de Snell:

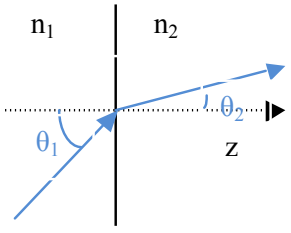


***Figura 32**.- Ley de Snell $n_1 sen\theta_1 = n_2 sen\theta_2$. Onda refractada entre dos medios de distinto índice de refracción.*

Y, según se describió anteriormente, se requiere que $\theta_2 = 70{,}53º$ para poder formar una estructura *woodpile* de diamante, por tanto la Ley de Snell reflejada en la figura 32 quedará:

$$sen\theta_1 = 0{,}943\frac{n_2}{n_1}$$

y ya que $sen\theta_1<1$ la ecuación anterior cumplirá la condición:

$$0{,}943n_2<n_1$$

Está matemáticamente permitido $n_1>n_2$ pero se tendrá en cuenta el ángulo de reflexión (ángulo crítico) total $\theta_{1c} = \text{arcsen}(n_2/n_1)$ para la elección del medio que se situará entre la máscara y la fotorresina.

En resumen, la máscara holográfica debe ser realizada de tal forma que las cuatro redes de difracción posean el mismo período de red, así como estar situadas a la misma distancia del centro de la máscara. También debe tenerse en cuenta el índice de refracción de la fotorresina utilizada para hacer una determinación exacta de las dimensiones de la máscara y del esquema de iluminación a emplear en dicho proceso. El período de las redes de difracción debe ajustarse dependiendo de la longitud de onda empleada y de la longitud de onda del *bandgap* requerido, así como del índice de refracción del medio. Resultados similares han sido publicados con posterioridad a la realización de este estudio [79].

Capítulo 3

Síntesis de fotorresinas

3.1 Introducción

Tras una exhaustiva revisión sobre los tipos de materiales empleados hasta el momento para la fabricación de cristales fotónicos mediante sensibilización con luz, se encontró que los quelatos formados por un alcóxido de titanio y una chalcona, presentan las características fotofísicas y elevado índice de refracción, tras procesarlos térmicamente, apropiados para su modelado como cristales fotónicos. Estos quelatos, apenas han sido estudiados para sus aplicaciones como fotorresinas y hasta el momento solamente existen dos referencias relacionadas con un ensayo de litografía, realizado con lámpara ultravioleta, sobre un material de este tipo y otro sobre un quelato formado por una chalcona y un alcóxido de circonio [71, 75]. Una característica muy relevante de estos quelatos formados por chalconas, reside en el desplazamiento de su banda de absorción con respecto a otras fotorresinas más estudiadas como la formada por el tetrabutóxido de titanio (TBT) y la benzoilacetona o la acetilacetona, tal y como se puede observar en la figura 22 en el capitulo 1. Este desplazamiento permite emplear óptica convencional y láseres en el rango visible para su estructuración, lo que puede reducir significativamente los costes de fabricación. Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado litografía mediante luz láser, holográfica o por escritura directa, sobre este tipo de materiales. Otro de los motivos de la elección de este material, es que permiten alcanzar grandes desplazamientos hacia mayores longitudes de onda del espectro de absorción del quelato, si se cambian los sustituyentes aromáticos que forman parte de la molécula de chalcona que reacciona con el TBT para formar el quelato. El cambio de sustituyente permite crear sintonizar fotorresinas a la longitud de onda deseada. Al igual que como ocurre en la reacción entre una chalcona con TBT, que se produce un desplazamiento en la banda de absorción del quelato hacia mayores longitudes de onda respecto a si la reacción tuviese lugar con una β-dicetona (figura 22), modificando la chalcona, se puede aumentar la conjugación de los electrones π del quelato y en consecuencia provocar un desplazamiento en la absorción hacia

mayores longitudes de onda. Esto permite diseñar diferentes tipos de fotorresinas que, únicamente modificando el sustituyente aromático, pueden ser modeladas con láseres de diferentes longitudes de onda [71].

Debido a la gran reactividad del TBT la síntesis de estas fotorresinas supuso un reto mayor del inicialmente previsto. Esto fue debido sobre todo a la afinidad que presenta el TBT a reaccionar con agua, ya sea contenida en los disolventes empleados o en el ambiente, y a la gran influencia de la temperatura de reacción. Estas variables dificultaban obtener fotorresinas estables y homogéneas, sin la presencia de precipitados formados principalmente por la hidrólisis del TBT. Por ello fue necesario la realización de múltiples ensayos para conocer las condiciones óptimas de síntesis de las fotorresinas, variando el medio de reacción en lo que respecta sobre todo a la temperatura y la presencia de agua. Inicialmente se ensayó la reacción entre TBT y la única chalcona comercial que se conoce con características apropiadas para la síntesis de fotorresinas, la E-1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-propen-2-en-1-ona (HFP). Posteriormente se ensayaron fotorresinas formadas con nuevas chalconas sintetizadas en el laboratorio. Estas chalconas son variaciones de la HFP en las que se introduce en posición tres un sustituyente aromático.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de reactividad TBT-chalcona, se sintetizaron fotorresinas y se caracterizaron para determinar los parámetros y propiedades fisicoquímicas que es necesario conocer, para el empleo de estos materiales en la fabricación de cristales fotónicos. El espectro UV-Vis aporta información sobre la posición de la banda de absorción las fotorresinas sintetizadas y por tanto del que tipo de láser que se puede aplicar sobre ellas para el modelado por máscara holografía o escritura directa con laser. Por otra parte, observando la disminución de la intensidad de la banda de absorción de la fotorresina, se puede determinar el grado de descomposición de esta a medida que es iluminada, lo que permite determinar el tiempo óptimo durante el cual debe estar expuesta a la luz. Los estudios de difracción de Rayos-X, aportan información sobre los tipos de fases de TiO_2 que se forma a cada temperatura de

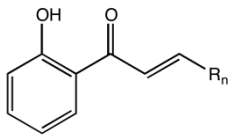
calcinación en el las fotorresinas, y a la vez permiten determinar el tamaño medio de cristal de TiO_2 que se obtiene para cada temperatura de calcinación. El análisis termogravimétrico proporciona de antemano la pérdida de masa que la estructura sufrirá durante la calcinación. Este dato permite adaptar el diseño de la estructura inicial para la obtención de las dimensiones finales determinadas, o bien anticipar la pérdida de grosor en una capa de fotorresina depositada. Las medidas del índice de refracción permiten obtener información muy valiosa del material estudiado. Si este índice es elevado incluso sin un calcinado posterior, las posibles aplicaciones del material serán mucho más variadas.

3.2 Material y equipamiento

3.2.1 Material

En general se han empleado material de vidrio, excepto en el caso de las micropipetas, cuyas puntas desechables eran poliméricas. Las reacciones de formación del quelato se llevaron a cabo tanto en recipientes de vidrio transparente como vidrio ámbar, en función las necesidades específicas de cada experimento. Puntualmente se han empleado envases de polipropileno como contenedores para realizar las deposiciones. Se emplearon portaobjetos de vidrio de Menzel-Glasser.

En este trabajo se empleó como alcóxido de titanio principalmente el tetrabutóxido de titanio (TBT) de Sigma Aldrich de una pureza del 97%, aunque también se ensayó con isopropóxido de titanio (IPT) de Fluka de una pureza del 97%. Las chalconas que inicialmente se propusieron como candidatas a reaccionar con el alcóxido son las que se indican en la figura 33. La (E)-1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-prop-2-en-1-ona (HFP) presenta como sustituyente una molécula de benceno (R1). Se trata de una chalcona comercial de Fluka con una pureza superior al 98%. Las demás chalconas utilizadas, se sintetizaron en el laboratorio.



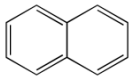
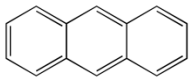
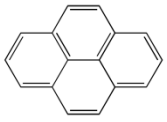
(E)-1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-prop-2-en-1-ona (HFP)	R_1	
(E)-1-(2-hidroxifenil)-3-(naftalen-2-il)prop-2-en-1-ona (HNP)	R_2	
(E)-3-(antracen-9-il)-1-(2-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona (HAP)	R_3	
(E)-1-(2-hidroxifenil)-3-(piren-1-il)prop-2-en-1-ona (HPP)	R_4	

Figura 33.- *Chalconas empleadas para la síntesis de fotorresinas sintonizables.*

Incrementando el número de anillos aromáticos del sustituyentes de la chalcona se aumenta la deslocalización de los electrones π conjugados en la molécula. De esta forma, aumentando el número de anillos aromáticos conjugados en la chalcona se induce el desplazamiento del máximo de absorción de esta hacia mayores longitudes de onda [73]. Este mismo fenómeno, se produce con el quelato formado por cada una de las chalconas y el TBT, obteniéndose así la sintonización deseada para cada fotorresina.

El tipo de disolventes empleado es fundamental para obtener las condiciones óptimas de síntesis y aplicación de las fotorresinas sintetizadas. Los disolventes empleados fueron: butanol de pureza 99,9 % de Sigma-Aldrich; etanol de pureza 99,2 % de Merck; isopropanol de pureza 99,5 % de Sigma-Aldrich; metanol de Panreac, químicamente puro (99,5 %) con un 0,3 % de agua; dimetil sulfóxido (DMSO) de Fluka de pureza 99,5 %; acetona (99,5 %) de Panreac con un 0,3 % de agua y acetona seca de Merck con 0,0075% de agua. Se empleó como espesante la Polivinilpirrolidona $(C_6H_9NO)_n$ suministrado por Sigma-Aldrich.

3.2.2 Equipamiento

La experimentación se llevó a cabo empleando los siguientes equipos:

- Caja seca de metacrilato (o cámara de guantes) MAG 1, de Afora.
- Agitador PLS Organic Synthesizer, PLS-203-4x6, de Activotec
- Ultrasonidos Branson 3510E-MTH.
- Centrífuga PWM101 de Headway Research, Inc.
- Campana de Flujo Laminar Faster Bio 48.
- Estufa modelo Ecocell de MMM Medcenter.
- Horno Lenton modelo UAF 16/5 de Lenton Furnaces.
- Láser Ciel Laser de Laser Quantum UK de longitud de onda 473 nm y ancho de haz 1,4mm.
- Microscopio óptico Nikon Optiphot2-Pol con cámara Olympus DP12-2 de 35mm.
- Espectrofotómetro Hitachi modelo Spectrophotometer U-2000
- Difractómetro de Rayos X Siemens D5000 con software DIFFRAC^{PLUS} RELEASE 2000 XDR Commander 2.3 y EVA 8.0.
- Equipo de Análisis Térmico Diferencial PL-STA de Polymer Laboratories Thermal Science Division.
- Microscopio Electrónico de barrido ambiental EVO LS 15.
- Analizador de índice de refracción mediante acoplamiento por prisma modelo 2010/M de The Metricon Corporation.

3.3 Síntesis de las fotorresinas

Inicialmente se sintetizó la fotorresina formada por el quelato obtenido al reaccionar el tetrabutóxido de titanio, $Ti(OBu^n)_4$, y la chalcona (E)-1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-prop-2-en-1-ona (HFP).

Para lograr el efecto de desplazar la banda de absorción de las fotorresinas a mayores longitudes de onda y así diseñar fotorresinas específicas para láseres de distinta longitud de onda, se emplearon chalconas con diferentes sustituyentes

que modifican la longitud de onda a la que absorben la radiación. Al no existir chalconas comerciales de este tipo se procedió a su síntesis tal y como se detalla a continuación.

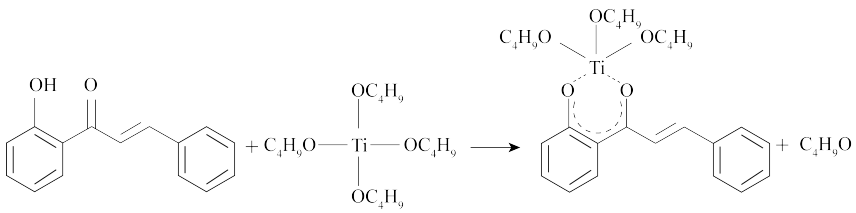
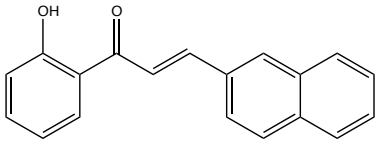


***Figura 34**.- Reacción para la obtención de la fotorresina entre el tetrabutóxido de titanio y la chalcona HFP.*

3.3.1 Síntesis de (E)1,3-diaril-2-propen-1-onas

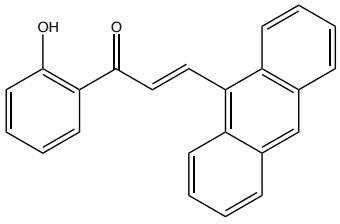
En un matraz de reacción provisto de refrigerante de reflujo se disuelve 1 mmol del correspondiente aldehído en etanol (40 mL), a esta disolución se adiciona la 2-hidroxiacetofenona (1.05 mmol) y NaOH en perlas (3 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente hasta que se verifique que la transformación ha finalizado, mediante cromatografía de capa fina (12-24 horas). La reacción se neutraliza con HCl (10%) y se extrae con acetato de etilo, los extractos orgánicos se secan con sulfato sódico y se elimina el disolvente a vacío para obtener un residuo aceitoso que se purifica por cromatografía de columna empleando una mezcla de acetato de etilo-hexano (1:20). El producto obtenido se recristaliza en isopropanol para obtener la correspondiente enona como un sólido cristalinos de color amarillo-naranja. Este procedimiento ha sido adaptado de [80]. A continuación se reflejan las chalconas obtenidas por este procedimiento y el resultado de las pruebas realizadas sobre ellas.

(*E*)-1-(2-hidroxifenil)-3-(naftalen-2-il)prop-2-en-1-ona (HNP)



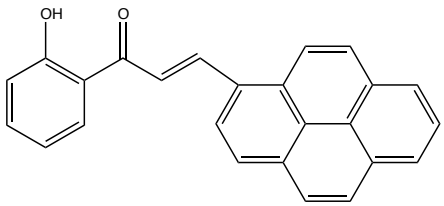
- Rendimiento: 82 %.
- Punto de Fusión: 153-155 ^{o}C (etanol).
- ^{1}H-RMN ($CDCl_3$-d_6 300 MHz), δ (ppm): 12.72 (s, 1H, OH), 8.92 (d, *J*=15.2 Hz, 1H, HC=CH), 7.84-7.62 (m, 6H, Aromáticos), 7.60 (d, *J*=15.2 Hz, 1H, HC=CH), 7.41-7.32 (m, 3H, Aromáticos), 6.90-6.77 (m, 2H, Aromáticos).
- EM (impacto electrónico) (70 eV) *m*/*z* (%): 274 (M+, 84), 152 (100), 121 (56), 93 (26), 65 (66).

(*E*)-3-(antracen-9-il)-1-(2-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona (HAP)



- Rendimiento: 78%.
- Punto de Fusión: 162-164 ^{o}C (etanol).
- ^{1}H-RMN ($CDCl_3$-d_6 300 MHz), δ (ppm): 12.88 (s, 1H, OH), 8.90 (d, *J*=15.7 Hz, 1H, HC=CH), 8.48 (s, 1H, Aromático), 8.30 (m, *J*=9.3 Hz, 2H, Aromáticos), 8.05-8.02 (m, 2H, Aromáticos), 7.82 (d, *J*=7.2 Hz, 1H, Aromáticos), 7.65 (d, *J*=15.7 Hz, 1H, HC=CH), 7.53 (m, 5H, Aromáticos), 7.09 (d, *J*=8.1 Hz, 1H, Aromáticos), 6.91 (t, *J*=7.5 Hz, 1H, Aromático).
- EM (impacto electrónico) (70 eV) *m*/*z* (%): 324 (M+, 87), 203 (79), 121 (100).

(*E*)-1-(2-hidroxifenil)-3-(piren-1-il)prop-2-en-1-ona (HPP)



- Rendimiento: 68%.
- Punto de Fusión: 200-202 ^{o}C (etanol).
- ^{1}H-RMN ($CDCl_3$-d_6 300 MHz), δ (ppm): 12.83 (s, 1H, OH), 8.88 (d, *J*=15.2 Hz, 1H, HC=CH), 8.36 (m, *J*=9.3 Hz, 1H, Aromático), 8.22 (m, *J*=7.2 Hz, 1H, Aromático), 8.07-7.83 (m, 8H, Aromáticos), 7.72 (d, *J*=15.2 Hz, 1H, HC=CH), 7.40-7.33 (m, 1H, Aromáticos), 6.92-6.78 (m, 2H, Aromáticos).
- EM (impacto electrónico) (70 eV) *m*/*z* (%): 348 (M+, 52), 226 (76), 215 (72), 121(100).

3.3.2 Reacción alcóxido – chalcona

La escasez de información bibliográfica sobre la reactividad entre alcóxidos de titanio y chalconas provocó que los ensayos para la síntesis de fotorresinas fuesen más extensos de lo previsto inicialmente, ya que se tuvo que determinar las condiciones óptimas de reacción (temperatura, influencia del agua contenida en los disolventes, etc.). Se tomó como referencia para los ensayos generales la reacción entre el TBT y la (E)-1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-prop-2-en-1-ona (HFP), ya que esta chalcona es la más económica al poder obtenerse comercialmente. Para alcanzan la mayor concentración posible de titanio en la fotorresina y la máxima estabilidad de la disolución, se realizaron ensayos de reactividad y solubilidad variando el tipo de disolvente, alcóxido y chalcona.

Para determinar el procedimiento óptimo de reacción se tuvieron en cuenta la siguientes variables:

1. Tipo de disolvente
2. Tipo de alcóxido

3. Condiciones de iluminación durante la reacción
4. Temperatura de reacción
5. Efecto del H_2O presente en los disolventes
6. Efecto del H_2O ambiental
7. Orden en el que se añaden reactivos y disolventes
8. Tiempo de agitación

Se partió de la reacción conocida del tetrabutóxido de titanio (TBT), 97 % de pureza, suministrado por Sigma Aldrich, con la chalcona (E)-1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-prop-2-en-1-ona (HFP), 98 % de pureza, proporcionado Fluka, en butanol (BuOH), 99,9 % de pureza, proporcionado por Sigma Aldrich, con relaciones molares TBT:HFP:BuOH de 1:1:40. Inicialmente la reacción se llevó a cabo en ausencia de luz, a temperatura ambiente y dentro de caja seca, con una humedad del 18 %. Las condiciones de baja iluminación se consiguieron forrando la caja seca para evitar que la luz alcanzase la fotorresina, pues inicialmente se desconocía se la fotorresina podía ser sensible a la luz ambiental. Posteriormente se comprobó que la presencia de luz no influía en la fotorresina por lo que se pasó a trabajar en condiciones normales de iluminación pero empleando vidrio ámbar. Se procedió también a variar el orden en el que se añaden los reactivos y los tiempos de agitación y se encontró que el procedimiento descrito a continuación era el que más reproducibilidad mostraba.

Se pesa la cantidad de chalcona necesaria directamente en el bote en el que se va a realizar la reacción. A continuación se vierte en este la cantidad determinada de disolvente. Esta solución se deja agitar durante 15 minutos. El tiempo de agitación de esta disolución se fue variando para comprobar si influía en el resultado final, obteniéndose que no era determinante, pero se definió un tiempo de 15 minutos para deshacer lo máximo posibles los aglomerados de chalcona presentes en el disolvente. Por último, se añade la cantidad requerida de alcóxido y se mantiene la mezcla en agitación al menos 12 h. Este tiempo de agitación también se varió desde las 24 h descritas en el experimento de referencia [71], encontrándose que se alcanzaba una mayor reproducibilidad a partir de las 12. h sin necesidad de agitar durante 24 h. Experimentos posteriores mostraron como la

estabilidad del quelato formado era la misma si se realizaba la mezcla entre el TBT en BuOH en la relación deseada dentro de la caja seca y posteriormente mezcla se añadía al HFP fuera de la caja seca. De esta forma, se facilita la realización de la reacción al no tener que operar en todo momento dentro de la caja seca. La escasa información bibliográfica sobre la reactividad entre alcóxidos metálicos y chalconas, plantearon la necesidad de ensayar la reacción alcóxido-chalcona con distintos tipos de alcóxidos y disolventes, para determinar los más adecuados en cuanto a conseguir la mayor concentración y estabilidad del quelato obtenido. De esta forma se decidió realizar una serie de ensayos para determinar con que tipo de alcóxido y disolvente se alcanzaba una mayor concentración o si aún alcanzando la misma concentración entre varios disolventes, utilizar aquel que presente mayor estabilidad y menor toxicidad y coste (el butanol tiene una mayor toxicidad que el isopropanol por ejemplo).

La concentración de quelato en la fotorresina da idea de la cantidad de titanio presente, y por tanto de la proporción de TiO_2 que permanecerá en la estructura final tras calcinar la fotorresina. De tal forma, que para obtener el mayor índice de refracción posible se debe conseguir la mayor concentración posible de quelato en la disolución, de modo que la pérdida de masa sea la menor posible una vez calcinada la fotorresina. Esto redundará en un mayor índice de refracción efectivo de la fotorresina resultante. Los ensayos para comprobar con que alcóxido de titanio se obtenía una mayor concentración de quelato, se realizaron inicialmente empleando en la reacción el alcohol equivalente al resto alcoxi presente en el alcóxido que se pretendía ensayar. Los ensayos iniciales se llevaron a cabo empleando la chalcona (E)-1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-prop-2-en-1-ona (HFP), el tetrabutóxido de titanio (TBT) y el isopropóxido de titanio (TIP) como alcóxidos, y el butanol e isopropanol como disolventes respectivamente. En ambos casos la relación molar alcóxido:chalcona:disolvente fue de 1:1:40 y la reacción. En ambos casos la reacción se produjo instantáneamente una vez añadidos los reactivos, obteniéndose una disolución naranja intenso. En el caso de la reacción entre el TBT y la HFP en butanol la disolución permaneció estable en el tiempo mientras que en el caso de la reacción entre el TIP y la HFP en

isopropanol aparecían restos de precipitado. Esto condujo a determinar el uso del TBT como alcóxido junto con el butanol como disolvente.

Tras determinar como el alcóxido óptimo era el TBT se comprobó si era posible alcanzar una mayor concentración de quelato en la disolución empleando otro disolvente. Se realizaron ensayos con distintos disolventes a fin de determinar cual de ellos permitía una mayor concentración. Como alcóxido para estos experimentos se empleó TBT y la HFP como chalcona. Se realizaron ensayos utilizando una relación molar constante de alcóxido y chalcona (2:1), la misma para los cuatro disolventes ensayados: metanol, etanol, isopropanol y butanol. En todos los casos la concentración de chalcona en el disolvente estaba entorno a 15 mM. En los cuatro casos el TBT y la HFP reaccionaron rápidamente resultando una disolución de color naranja y transparente. Al cabo de 5 minutos se formó precipitado en la disolución en metanol, 24 horas después la cantidad de precipitado era todavía mayor, mientras que la llevada a cabo en etanol presentaba turbidez, manteniéndose estables las realizadas en butanol e isopropanol. En experimentos posteriores, se observó que la concentración de quelato obtenida empleando el butanol como disolvente duplicaba a la concentración de quelato obtenida empleando isopropanol, por lo que en principio, se decidió utilizar butanol como disolvente. La relación molar máxima alcanzada entre el TBT, la HFP y el butanol fue de 1:1:40. Se probó también a realizar la reacción en una relación molar 1:2:40 para comprobar si se modificaba en algo la respuesta espectral de la fotorresina pero no se observó cambio alguno. En este último caso, se observó como al aumentar la relación de chalcona frente al TBT, la reacción necesitaba más tiempo para completarse, pero no se producía un cambio significativo en el espectro UV-Vis ni en la estabilidad de la muestra, con lo que se decidió continuar con la relación entre chalcona y alcóxido de 1:1. Con las chalconas (*E*)-1-(2-hidroxifenil)-3-(naftalen-2-il)prop-2-en-1-ona (HNP), (*E*)-3-(antracen-9-il)-1-(2-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona (HAP) y (*E*)-1-(2-hidroxifenil)-3-(piren-1-il)prop-2-en-1-ona (HPP), la relación molar máxima obtenida entre TBT:chalcona:butanol fue de 1:1:1090. Se observó como el tiempo necesario para completarse la reacción y aparecer como una disolución

transparente, se incrementa a medida que aumenta el número de anillos aromáticos de la chalcona, siendo de unos minutos en el caso del HFP y de 24 horas en el caso del HPP. Se observó también como un exceso de TBT, favorece de tal forma la reacción con las chalconas, que la concentración obtenida de quelato es mucho mayor, obteniéndose relaciones molares entre TBT:HNP:butanol de 2:1:357, es decir ,muy superior a la obtenida cuando la relación molar entre el alcóxido y la chalcona es 1:1. Sin embargo no se empleó esta concentración, ya que al depositar la fotorresina los films no eran transparentes, sino traslúcidos, lo que implica que se han formado partículas lo suficientemente grandes como para dispersar la luz visible. Una de las ventajas del uso de estas fotorresinas es poder emplear óptica convencional y láseres de longitud de onda en el visible pero, si el film de fotorresina dispersa la luz visible, cualquier holograma formado en el interior de este se vería alterado por el efecto de la dispersión y por tanto no se obtendría la estructura deseada. Para lograr una mayor concentración en la relación alcóxido:chalcona (1:1) que la obtenida hasta el momento se ensayó aplicando calor a la disolución mientras se agita. Sin embargo el efecto alcanzado no es el deseado pues se produce un precipitado. Lo mismo ocurre al someter una fotorresina transparente y estable a una temperatura de 40 ºC durante 90 minutos, esta se degrada de tal forma que 60 minutos después, se forma un precipitado. Otra medida para tratar de aumentar la concentración consistió en utilizar dimetilsulfóxido (C_2H_6SO) como disolvente. Debido a que el TBT precipita en el dimetilsulfóxido (DMSO) el experimento se llevó a cabo disolviendo inicialmente la chalcona en el DMSO y el TBT en el butanol, mezclándolos posteriormente. Se observó como la relación entre la cantidad de DMSO y la de butanol es crítica, de manera que si aumenta mucho la cantidad de DMSO frente a la de butanol, el TBT precipita antes de reaccionar con la chalcona. La chalcona empleada en este experimento fue la HAP con la que se obtuvo una relación molar máxima entre TBT, HAP, butanol y DMSO de 1:1:66:56. El punto de fusión del DMSO es de 19 ºC, lo que provocaba que a temperatura ambiente apareciesen cristales en la disolución al cabo de un tiempo sin agitación. En cambio, si se aplica calor a estas disoluciones para fundir el

DMSO se forma un precipitado como ocurría en el caso de emplear únicamente butanol. El problema de la presencia de DMSO solidificado se superó agitando la solución antes de realizar la deposición de la fotorresina. Finalmente a pesar de que se obtuvo una mayor concentración de quelato en la disolución empleando el DMSO, presentaba el problema de que al depositarlo sobre un portaobjetos se generaban pequeños cristales, de modo que se hacía inviable depositar un film uniforme con esta mezcla.

Por tanto, inicialmente el butanol resultó ser el disolvente con el que mayor concentración de quelato se obtenía, empleando relaciones molares TBT:chalcona:butanol de 1:1:40 en el caso de la HFP y 1:1:1090 en el caso de las HNP, HAP y HPP. Para aumentar la viscosidad de las fotorresina y así poder obtener films con espesores de varias micras, se realizaron ensayos con compuestos espesantes como polivinilpirrolidona (PVP). Se observó como con una concentración de PVP en disolución de 0,06 g/mol, aumentaba la viscosidad sensiblemente sin influir aparentemente en el quelato, manteniéndose la disolución transparente. De todas formas, no se profundizó en este tipo de ensayo puesto que una vez depositadas las fotorresinas con PVP en los portaobjetos, su aspecto era traslucido y no transparente tal y como ocurre si se depositan las fotorresinas sin PVP.

Una vez realizados los ensayos con los distintos disolventes y alcóxidos, el mejor resultado es el que se produce entre el TBT y la chalcona con butanol como disolvente por lo que los ensayos realizados inicialmente para la síntesis de fotorresinas se llevaron a cabo empleando TBT y HFP con butanol. Pero de forma reiterada, se encontró que el resultado de la reacción entre el TBT y la HFP no era muy estable ni lo predecible que era deseable, puesto que en muchos casos, inesperadamente y sin conocer en base a que circunstancias, se formaba un precipitado. Si toda la reacción se llevaba a cabo fuera de la caja seca, según el procedimiento anteriormente descrito (chalcona, añadir el disolvente y por ultimo añadir el TBT), pese a que se mantenían siempre las mismas condiciones de reacción, unas veces se obtenía una solución transparente y otras presentaba

turbidez. Este resultado se presumía que era debido al efecto de la presencia del H_2O del ambiente cuya variación era en cierto modo incontrolable. Este H_2O del ambiente puede reaccionar con el TBT hidrolizándolo y así formar el precipitado que aparece en el medio de reacción. La transparencia de la disolución se mantenía siempre y cuando la mezcla de TBT y butanol se realizase en la caja seca y la reacción fuera de la caja seca, pero este no era el resultado una vez que se depositaba la fotorresina, ya que unas veces se mostraba transparente y otras traslúcida. El mismo resultado es el que se obtenía si toda la reacción se realizaba dentro de la caja seca, con una humedad del 18 %, así que no parecía muy probable que la humedad ambiental influyese en el producto de la reacción.

Ponton et *al.* estudiaron la influencia de la temperatura en quelatos formados por TBT y acetilacetona en donde describen como una variación de 10 ºC (entre 20 ºC y 30 ºC) provocaba que la velocidad de gelación se doblase [69, 70]. Por ello se comprobó si este resultado era extrapolable a la síntesis de fotorresinas formadas por la reacción de chalconas y TBT en butanol. Para ello se realizó la reacción entre el TBT y la HFP en butanol fuera de la caja seca, empleando una mezcla de TBT y butanol que había sido previamente enfriada a 10 ºC. La reacción se llevó a cabo a una temperatura comprendida entre 10 y 15 ºC. El resultado fue muy satisfactorio en todos los casos, pues se obtenía siempre una fotorresina transparente, frente a la aleatoria presencia de precipitados que aparecían en las reacciones realizadas a temperatura ambiente. Sin embargo, al depositar la fotorresina sintetizada de esta forma, no siempre se obtenían films transparentes. De nuevo e impredeciblemente, los films aparecían con frecuencia traslucidos.

Para tratar de mejorar los resultados obtenidos y sobre todo para evitar los problemas derivados en la síntesis de fotorresinas en butanol, se realizó un nuevo ensayo con otro disolvente, incidiendo sobre todo en dos objetivos fundamentalmente: conseguir una elevada concentración de quelato y evitar la formación de precipitados tanto en la fotorresina en disolución como una vez depositada en el film. Para ello se realizaron nuevos ensayos con acetona como

disolvente. La reacción se llevó a cabo entre el TBT y HFP y acetona químicamente pura (99,5 %) de Panreac con un 0,3 % de agua, siguiendo la secuencia: chalcona, añadir disolvente, agitar y posteriormente añadir TBT y continuar con la agitación. El resultado fue el más satisfactorio de todos los obtenidos hasta el momento en todas las situaciones y con todos los disolventes empleados, puesto que se consiguió llevar a cabo la reacción obteniéndose siempre una fotorresina sin presencia de precipitado, estable en el tiempo y depositándose siempre films transparentes. Por otra parte la reacción fue posible con una relación molar de TBT:HFP:acetona de 1:1:10, la mayor alcanzada hasta el momento, con lo que se cuadruplicó la concentración de quelato formado frente al obtenido empleando butanol. Como ventaja añadida del empleo de acetona respecto al butanol no es necesario realizar las reacciones en caja seca, con lo que se agiliza y facilita todo el proceso de síntesis. Se comprobó también que la acetona no degradase las propiedades de la fotorresina y esta pudiese emplearse para ser estructurada por litografía con luz láser. Tras este aumento de concentración con acetona y la HFP cabía entonces esperar que se cuadruplicase también la concentración en el caso de las otras chalconas. Sin embargo, al realizar la reacción con el HNP a una relación molar TBT:HNP:acetona de 1:1:250, se observó que se formaba precipitado. La cantidad de agua presente en la reacción es fundamental para obtener o no precipitado en el producto final, tal y como se explicó en el capítulo 1. La acetona empleada en las reacciones anteriormente descritas presenta un 0,3 % de H_2O. Además al ser menor la cantidad de acetona empleada en la reacción con el HNP, que en la reacción con el HFP, la relación molar entre el agua y el TBT (n_{agua} / n_{TBT}) es muy diferente, siendo de 0,096 en el caso de la reacción con HFP y de 2,42 en el caso del HNP. Se empleó entonces una acetona seca (0,0075 % de H_2O, Merck) para comprobar si disminuyendo la relación entre los moles de agua y los moles de TBT resultaba posible aumentar la concentración de quelato sin obtener precipitado. En las reacciones llevadas a cabo se alcanzó una relación molar máxima de TBT:chalcona:acetona seca de 1:1:150, tanto en el caso del HNP como en el caso del HAP, lo que implicaba una relación n_{agua} / n_{TBT} de 0,06. En estas

circunstancias sí se obtuvo una disolución transparente y estable. Con esto, quedó en evidencia que el agua contenida en la acetona es la responsable de la formación del precipitado al producir la hidrólisis del TBT. Se comprobó como empleando acetona seca, todas las reacciones pueden realizarse fuera de la caja seca con una reproducibilidad del 100 %, sin importar las condiciones de humedad y temperatura ambiental.

Para aumentar la viscosidad de la fotorresina, se evaporó parte de la acetona que contiene. En el caso de la fotorresina de HFP es posible evaporar la mitad de la acetona sin que se produzca precipitado, pero en el caso de las fotorresinas de HNP, HAP y HPP, se forma un sólido adherido a las paredes del recipiente que las contiene tras la evaporación de un 10% del disolvente. La evaporación sin embargo, no se empleó de forma sistemática en la síntesis y deposición de las fotorresinas, ya que dificulta la reproducibilidad para obtener films del mismo grosor, y por tanto influye en el control de los parámetros necesarios para estructurar la fotorresina. Mayor grosor redunda en un mayor tiempo de iluminación para sensibilizar toda la fotorresina, así como en un mayor tiempo de revelado para eliminar una mayor cantidad de fotorresina sin sensibilizar.

3.3.3 Deposición de las fotorresinas

La técnica empleada para la deposición de la fotorresina sobre portaobjetos de vidrio, es determinante para que el film obtenido sea lo más uniforme posible y no presente grietas ni otro tipo de defectos. La deposición de los films, se llevó a cabo mediante las técnicas de *spin-coating* y *dip-coating* para determinar el procedimiento de deposición óptimo. Aspectos como la limpieza de los portaobjetos o la velocidad de deposición pueden influir de manera significativa en el resultado obtenido, por lo que tanto en el proceso de deposición como en el de escritura con luz láser, la preparación de los portaobjetos supone una parte muy importante al inicio del proceso de litografía. El portaobjetos debe estar libre de cualquier sustancia o materia que pueda entorpecer la adhesión de la fotorresina a su superficie, ya que una simple mota de polvo puede degradar la estructura que se pretende obtener, tanto en el proceso de deposición de la

fotorresina, de forma que esta no queda bien adherida, como en la iluminación, pues el patrón de luz puede deformarse debido a dicho objeto.

Se ensayaron distintos procedimientos de limpieza de los portaobjetos de vidrio. Desde la limpieza con agua, etanol o acetona por separado, a varias combinaciones de estos disolventes en distintos tiempos u orden. La limpieza únicamente con agua no resultaba suficiente y además se observaba que la fotorresina se degradaba más rápidamente al depositarla en un portaobjetos cuyo último lavado se había realizado con agua destilada. Tras varios ensayos se determinó como el proceso de limpieza más óptimo, el llevado a cabo en cuatro pasos tal y como se describe a continuación: el primer paso, consiste en sumergir los portaobjetos en agua con jabón en un baño de ultrasonidos (Branson 3510E-MTH) en caliente durante 15 minutos. Si es necesario este paso debe completarse frotando el portaobjetos con un objeto no abrasivo. De esta forma, se eliminan las grandes partículas que pudiesen estar adheridas al portaobjetos. A continuación, los portaobjetos se retiran del baño de agua con jabón y se limpian con un chorro de agua destilada. En un segundo paso se sumergen los portaobjetos en un baño de agua caliente en ultrasonidos durante 15 minutos. Con este paso se elimina cualquier resto que pudiera quedar de jabón y partículas adheridas. Se retiran del baño de agua destilada y se limpian con un chorro de isopropanol (99,35 % Sigma Aldrich), para eliminar los restos de agua. A continuación se sumergen en isopropanol (99,35 % Sigma Aldrich) en un baño de ultrasonidos caliente durante 15 minutos. Por último se secan los portaobjetos con aire comprimido seco y limpio.

En el caso de las fotorresinas en las que se empleó butanol como disolvente la deposición se realizó mediante *spin-coating* con una máquina centrífuga (PWM101 Headway Research, dentro de campana de flujo laminar Faster Bio 48). Esta técnica consiste en la deposición directa de la fotorresina sobre el sustrato, sometiendo este a continuación a una rotación a gran velocidad, de forma que la fuerza centrífuga a la que es sometido provoca que se extienda la fotorresina a la vez que se acelera la evaporación del disolvente, presente en esta.

Sucesivos ensayos con este tipo de fotorresinas mostraron como la capa más uniforme se obtenía a 1500 r.p.m. durante 30 segundos. El resultado obtenido en el film sin embargo no era siempre el mismo, unas veces estos se mostraban transparentes y otras traslúcido, lo que venía motivado por la inestabilidad del quelato descrita en el apartado anterior. Un ejemplo de esto se observa en las figuras 35 y 36, en donde se muestran las imágenes del microscopio óptico (Nikon Optiphoto2-Pol) los films traslúcidos y transparentes inicialmente sin estructurar (figura 35) y estructurados (figura 36). Como se puede observar el hecho de que el film se muestre traslúcido no afecta a su sensibilidad a la radiación visible, puesto que como se muestra en la figura 36 este puede ser estructurado en ambos casos.

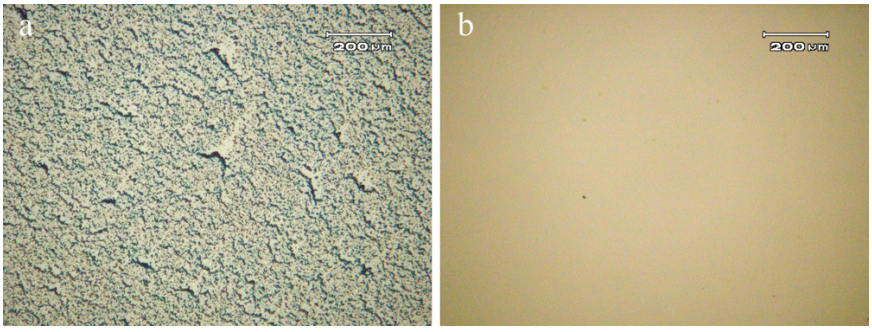


***Figura 35**.- Comparación de film sin estructurar de fotorresina de HFP en butanol* a) *traslúcido y* b) *transparente.*

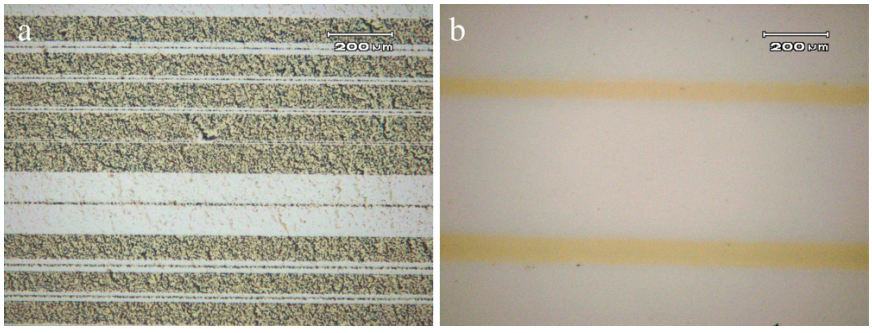


***Figura 36**.- Comparación de film estructurado de fotorresina de HFP en butanol* a) *traslúcido y* b) *transparente.*

El empleo de acetona como disolvente mejoró enormemente la estabilidad de la fotorresinas respecto a las obtenidas en butanol tal y como se comentó anteriormente. Sin embargo, se presentó un nuevo problema en la deposición. Las fotorresinas realizadas en acetona se depositaron inicialmente por *spin-coating* con la máquina centrífuga a las mismas revoluciones y tiempo que las realizadas con butanol. A pesar de que se mejoraba la transparencia del film, pues aparecía siempre transparente, la gran velocidad a la que se que se secaba debido a la volatilidad de la acetona, provocaba que se agrietase excesivamente. Para evitar el agrietamiento se realizaron ensayos encaminados a ralentizar el proceso de evaporación de la acetona. Para ello se colocaron los portaobjetos con la fotorresina depositada en el interior de un recipiente cerrado con una atmósfera saturada de acetona, en el interior de una cámara frigorífica. Otro procedimiento consistió en depositar previamente en los portaobjetos una capa de glicerina. Sin embargo ninguno de estos métodos disminuía el agrietamiento de forma significativa. Se planteó entonces la deposición por *dip-coating* a baja velocidad.

La técnica de *dip-coating,* consiste en sumergir verticalmente un portaobjetos en la fotorresina, para a continuación proceder a retirarlo de forma uniforme a una velocidad constante, de manera que se va depositando una fina capa de fotorresina a medida que se retira y se evapora el disolvente. Para realizar la deposición por *dip-coating* se empleó el dispositivo reflejado en la figura 37, utilizando para ello una máquina de ensayos con control de velocidad de hasta 0,1 mm/min y cuyo movimiento permite formar una capa uniforme.

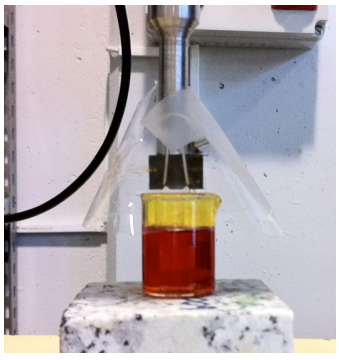


Figura 37*.- Deposición por dip-coating de fotorresina de HFP en acetona .*

Este método mostró que efectivamente se obtenían capas con un menor porcentaje de grietas. Variando la velocidad de extracción del portaobjetos y la deposición de múltiples capas, se demostró que era posible eliminar completamente las grietas del film y aumentar el grosor de la capa de fotorresina realizando una deposición de múltiples capas. El proceso encontrado como óptimo para la obtención de films transparentes sin grietas, consistió en sumergir el portaobjetos de vidrio en la fotorresina y retirarlo verticalmente a una velocidad de 50 mm/min. Tras la retirada completa del portaobjetos de la fotorresina, se deja secar durante un minuto para, a continuación, sumergir de nuevo el portaobjetos en la fotorresina e iniciar de nuevo el proceso. Este paso se repite varias veces, de forma que se realizan varias deposiciones seguidas sobre el mismo portaobjetos. El número de deposiciones depende de la chalcona empleada en la reacción y del grosor de capa que se desea obtener. En el caso de la fotorresina con relación molar TBT:HFP:acetona de 1:1:10, se realizaron 5 deposiciones para realizar la mayor parte de los ensayos de caracterización y estructurado. Para esta fotorresina también se realizaron ensayos con 20 deposiciones, a fin de conseguir un mayor grosor de la capa y así poder realizar medias del índice de refracción, que no serían posibles con los grosores de film obtenidos hasta el momento. En el caso de las fotorresinas con HNP y HAP, de relaciones molares TBT:Chalcona:acetona seca de 1:1:150, se realizaron 10 deposiciones. Los films se dejaron secar durante 12 horas antes de realizar la iluminación, período que se mostró necesario para asegurar una mayor adhesión de la fotorresina iluminada. Se ensayó también un secado a 110 ºC durante 10 min en estufa (Ecocell de MMM Medcenter) y el resultado, aunque satisfactorio, no mostraba la misma reproducibilidad que con el secado de 12 horas, motivo por el que se determinó este último como método de secado óptimo. La capa obtenida mediante la deposición *dip-coating* está totalmente libre de grietas. Este hecho se puede observar en la figura 38, en la que se muestran dos imágenes de microscopio óptico pertenecientes a la deposición de fotorresina HFP en acetona mediante *spin-coating* (*a*) y *dip-coating* (*b*), y en las que se observa la gran diferencia en la uniformidad del film depositado en ambos casos. Tanto es así que

en la imagen *b)* se ha enfocado una zona que contenía una burbuja para así apreciar mejor la uniformidad de la capa obtenida.

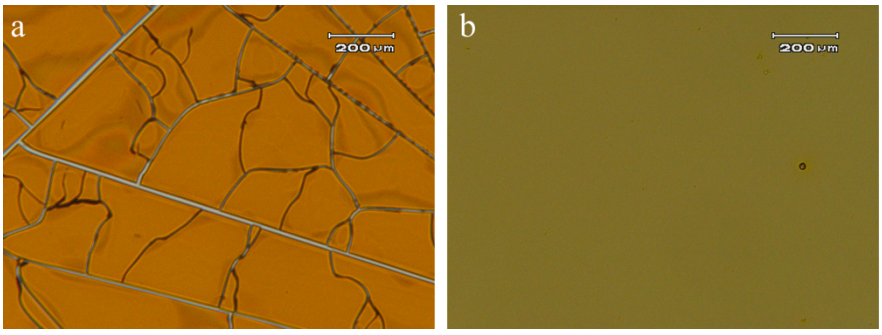


Figura 38.- *Comparación entre un portaobjetos de vidrio con fotorresina de HFP en acetona depositada* a) *por* spin-coating *y* b) *por* dip-coating.

3.3.4 Calcinación de las fotorresinas

Los ensayos de calcinado de fotorresinas se llevaron a cabo para conocer su comportamiento al someterlas a temperaturas elevadas. Puesto que una de las posibles aplicaciones de las fotorresinas consiste en transformarlas en TiO_2 una vez estructuradas, resulta necesario observar como se produce esa transformación para determinar el tipo de fases de TiO_2 presente, pérdida de masa sufrida, etc. Se calcinaron fotorresinas de HFP en acetona a distintas temperaturas, tanto en grandes cantidades para caracterizarlas mediante difracción de rayos X (DRX), como la fotorresina depositada sobre un portaobjetos para realizar las medidas de índice de refracción.

Para la realización de los ensayos de DRX se procedió a calcinar una cantidad de fotorresina suficiente a temperaturas de 500, 600 y 700 ºC. En todos los casos el proceso se inició con una rampa ascendente de 10 ºC/min hasta alcanzar la temperatura final, la cual se mantuvo durante 120 min, para a continuación realizar un descenso gradual, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los difractogramas realizados en estos ensayos pueden verse en el punto 3.4.2.

Los films de fotorresina de HFP en acetona, depositados por *dip-coating* sobre portaobjetos de vidrio y sin estructurar se calcinaron a 150, 250, 350, 450 y

550 ºC. Los ensayos de 150 y 250 ºC se realizaron en una estufa Ecocell, permaneciendo el portaobjetos a la temperatura requerida durante 30 minutos. Para el calcinado a 350, 450 y 550 ºC se empleó un horno (modelo UAF 16/5 de Lenton Furnaces), con una rampa ascendente de 5 ºC/min hasta alcanzar la temperatura deseada, la cual se mantuvo durante 30 minutos y a continuación con una rampa descendente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Sobre estos films calcinados se determinó la variación del índice de refracción de la fotorresina cuando se calcina, puesto que a medida que aumenta la temperatura, en primer lugar se eliminan los restos de disolvente, a continuación la materia orgánica presente en la fotorresina, con lo que se incrementa la cantidad relativa de TiO_2 formado debido a la oxidación del titanio y en consecuencia se produce un aumento del índice de refracción relativo. Los resultados de este análisis se muestran en el punto 3.4.4. Para determinar la uniformidad del film tras el calcinado se analizaron por SEM ya que al tratarse de muestras muy transparentes la microscopía óptica no resulta totalmente fiable debido a que es posible que no se detecten las grietas existentes. En la figura 39 se muestra la imagen de microscopio electrónico comparativa entre dos films, uno calcinado a 150 ºC (*a*) en la estufa Ecocell y el otro calcinado a 550 ºC (*b*) en el horno. El calcinado no parece repercutir en la integridad estructural de la fotorresina, puesto que no se aprecian grietas algo que se observa claramente en la figura 39.

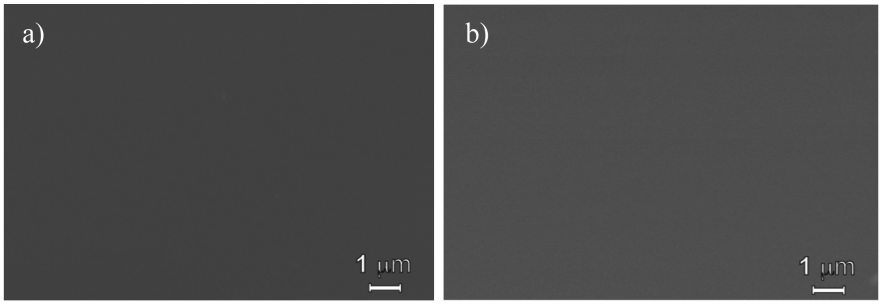


***Figura 39**.- Imágenes obtenidas por SEM de a) film de fotorresina de HFP en acetona a 150 ºC, b) film de fotorresina de HFP calcinada a 550 ºC.*

El microscopio electrónico empleado (EVO LS 15) no requiere que las muestras sean previamente metalizadas para poder analizarlas, lo que permitió

observar la falta de grietas en la superficie, ya que las pruebas realizadas con el microscopio electrónico barrido de emisión de campo FESEM Ultra Plus, metalizando la muestra con oro, lo que se observaba era el agrietamiento de la capa de oro. El resultado obtenido muestra una vez más la estabilidad de la fotorresina tras su calcinado. Como se observa en las imágenes, no se aprecian ni agrietamientos ni delaminaciones.

En la figura 40 se muestran dos imágenes del microscopio electrónico (EVO LS 15) de la zona donde finaliza la capa depositada de fotorresina sobre un portaobjetos de vidrio calcinada a 150 ºC. La capa está situada a la izquierda de cada una de las imágenes mostrándose a la derecha únicamente el vidrio del portaobjetos. Esta diferencia no es observable en la figura 40.a, debido a que la uniformidad de la capa de fotorresina hace imposible distinguir entre esta y la superficie del vidrio, pero sí se aprecia la diferencia cuando se observa la concentración de titanio en la figura 40.b.

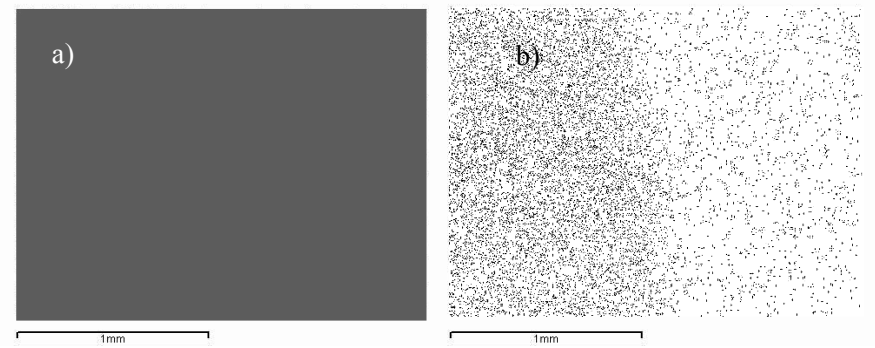


***Figura 40**.- Imágenes SEM de portaobjetos con film de fotorresina de HFP calcinado a 150 ºC. a) Imagen centrada en el área donde finaliza la capa de film de fotorresina y comienza el vidrio, cambio que no se aprecia, b) imagen de la distribución de titanio en la misma área, la mayor concentración de titanio muestra que efectivamente la capa de fotorresina se encuentra a la izquierda del área tomada.*

Este resultado abre la posibilidad del empleo de estas fotorresinas como recubrimiento de elevado índice de refracción en pantallas, diodos o circuitos fotónicos, tal y como se describió en el punto 1.1.3.1

3.4 Caracterización de las fotorresinas

3.4.1 Espectroscopía Ultravioleta/Visible

Para probar que el aumento de anillos aromáticos en las chalconas provoca un desplazamiento en su banda de absorción se realizaron espectros UV/Vis (Hitachi Spectrophotometer U-200). En la figura 41 se muestra el espectro de absorción UV-Vis sobre las fotorresinas de HFP, HAP, HNP y HPP en acetona.

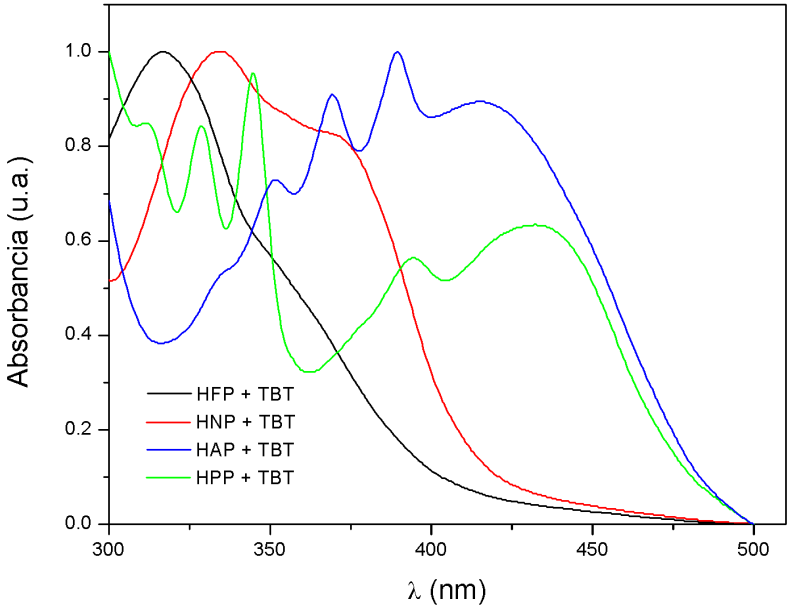


***Figura 41**.- Espectro comparativo de la absorción UV-Vis de las cuatro fotorresinas.*

Se observa como el quelato que presenta mayor número de anillos aromáticos en su sustituyente en posición 3 (TBT+HPP) tiene la banda de absorción desplazada hacia mayores longitudes de onda. Sin embargo la posición de la banda de absorción de la fotorresina de HPP, se encuentra prácticamente entre el mismo rango de longitud de onda que la fotorresina de HAP. Como los problemas en cuanto a estabilidad, concentración y reactividad son mayores en la primera que en la segunda se decidió descartar la fotorresina obtenida con HPP para siguientes experimentos.

Sobre la fotorresina de HFP en acetona depositada sobre un portaobjetos de vidrio, e iluminada con luz láser azul de $\lambda = 473$ nm a distintos tiempos, se realizaron espectros UV-Vis para comprobar si se producía algún tipo de cambio en su espectro de absorción debido al efecto de su exposición a la luz láser, ya que un cambio en este es consecuencia de cambios estructurales en la molécula del quelato que forma la fotorresina.

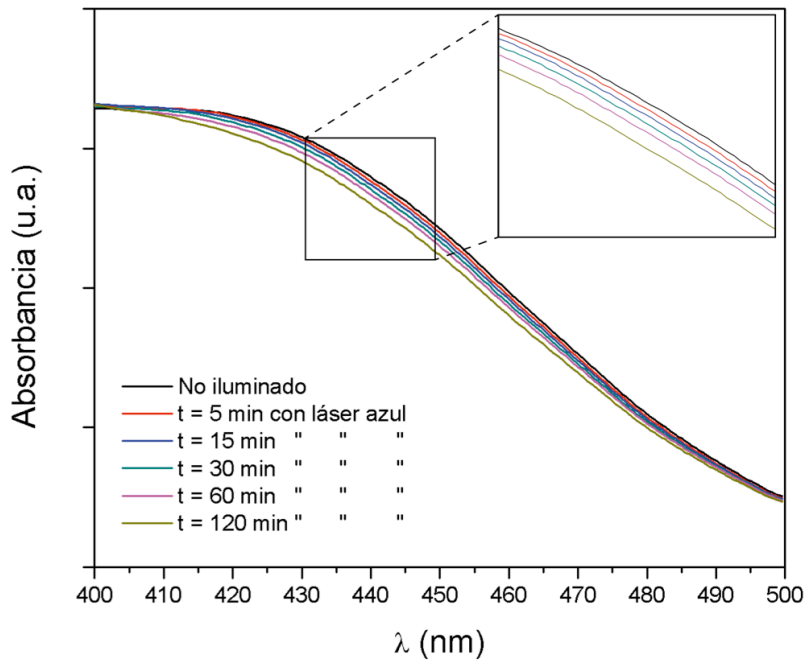


***Figura 42**.- Espectros comparativos de la absorción ultravioleta-visible de la fotorresina de HFP en acetona sobre un portaobjetos de vidrio, iluminada a distintos tiempos.*

Como se puede observar en la figura 42, a medida que aumenta el tiempo de exposición de la fotorresina a la luz, se observa como la banda de absorción característica del enlace quelato, que se sitúa entorno a $\lambda = 430$ nm, disminuye de intensidad como consecuencia de la ruptura del enlace del quelato. Esto demuestra como la fotorresina es sensible a esta longitud de onda.

La sensibilidad a la luz ambiental que en general presentan las fotorresinas empleadas en litografía y escritura directa con láser, es un problema a tener en

cuenta en el tratamiento de las fotorresinas, ya que obliga a emplear métodos específicos para la exposición a la luz de las fotorresinas tanto durante su síntesis como en su procesamiento. Por este motivo, se realizó el espectro de absorción comparativo de una fotorresina de HFP que se había dividido en dos partes, una de ellas en un recipiente transparente y que se expuso a la iluminación ambiental durante 2 días, y otra que se mantuvo aislada en todo momento de la radiación visible. El resultado de este ensayo se muestra en la figura 43, y como se puede apreciar la influencia de la iluminación ambiental es prácticamente nula.

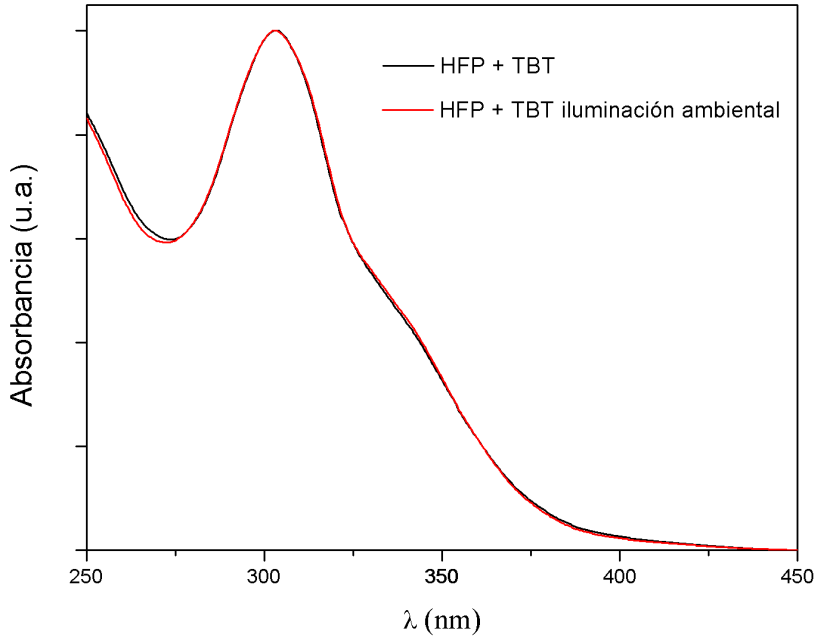


***Figura 43**.- Espectros comparativos de la absorción ultravioleta-visible de la fotorresina de HFP aislada y expuesta a iluminación ambiental.*

3.4.2 Espectroscopía Infrarroja

Como parte de la caracterización de la fotorresina se realizaron espectros de IR-Vis, cuyos resultados se muestran en la figura 44, en donde se compara con los espectros de los precursores (TBT y HFP). Como se puede observar en el espectro de la chalcona, la banda de absorción característica de la vibración

debida al enlace C=O se encuentra situada a 1630 cm^{-1}. En el espectro de la fotorresina se observa como esta banda se ha desplazado hacia números de onda menores. Este desplazamiento es debido a la formación del quelato entre los iones de titanio y el HPP. En la banda situada entre 1400 y 1600 cm^{-1}, que corresponde a las vibraciones debidas a los enlaces C=C, se observa que el espectro del HPP y el de la fotorresina presentan ligeras diferencias. Esto muestra que el cambio de condiciones debido a la formación del quelato influye sobre la deslocalización de los electrones π tal y como se explicó anteriormente [71].

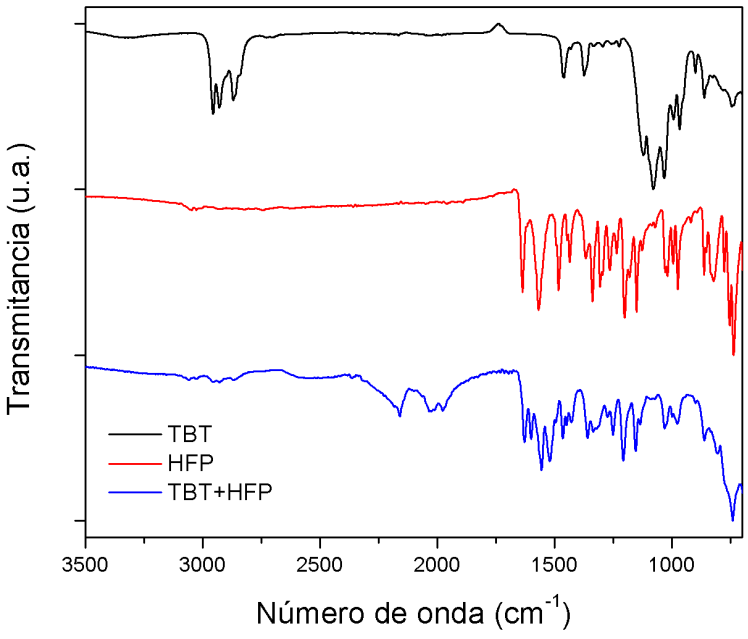


***Figura 44**.- Espectros comparativos de infrarrojos de la fotorresina de HFP en acetona sometida a iluminación a distintos tiempos .*

3.4.3 Difracción de Rayos X

La presencia de titanio en la estructura molecular de los quelatos formados por la reacción del TBT y las distintas chalconas, induce la formación de una estructura de TiO_2 cuando se calcinan las fotorresinas una vez litografiadas y reveladas.

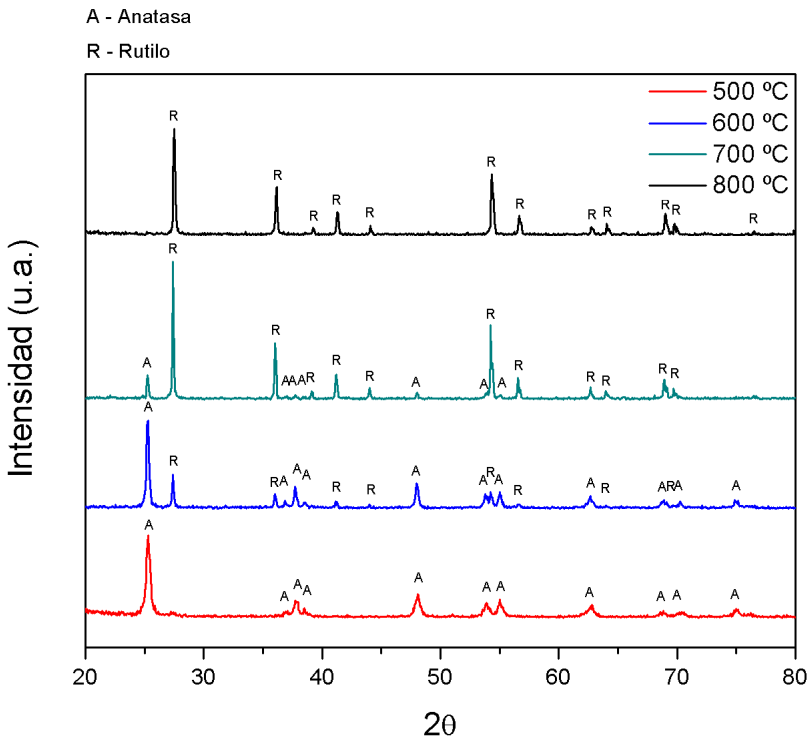


***Figura 45**.- Gráfica comparativa del espectro de difracción de rayos X de la fotorresina de HFP en acetona calcinada a distintas temperaturas.*

En función de la temperatura de calcinación de las fotorresinas se puede modular el valor del índice de refracción que puede alcanzar valores de hasta 2,6 para el TiO_2 en fase anatasa y de 2,8 cuando la fase cristalina es rutilo. Tal y como se explica en el capítulo 1, el contraste mínimo de índice de refracción para la fabricación de un cristal fotónico con estructura de diamante que presente *bandgap* en 3D es de 1,87, de tal forma que la obtención de un índice efectivo de la fotorresina superior a este valor es suficiente. De este modo no es necesario el calcinado de la fotorresina a altas temperaturas con los problemas derivados que ello podría acarrear. Sobre fotorresinas calcinadas a 500, 600 y 700 ºC, según lo descrito en el punto 3.3.4, se realizaron espectros de difracción de Rayos-X.

Analizando la anchura media del tamaño de los picos de difracción correspondientes a los planos (101) para la anatasa y (110) para el rutilo y

aplicando la ecuación de Scherrer posible calcular el tamaño promedio de los cristales de TiO_2 [81]. Según la Ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K * \lambda}{B * \cos\theta}$$

En donde L representa el tamaño de cristal; K es la constante de Scherrer (0,9); λ la longitud de onda de trabajo del equipo de rayos X, que en este caso es de 1,54178 Å; B la semianchura a la semialtura del primer máximo significativo en el espectro (en radianes) y θ el ángulo de Bragg al que se produce el primer máximo significativo en el espectro.

Cada equipo, dependiendo de sus características, puede introducir un ensanchamiento B debido al instrumental (B_i), y por tanto este valor debe ser restado de la B medida (B_m) a fin de alcanzar el valor de B real ($B_r = B_m - B_i$). Para calcular el ensanchamiento instrumental (B_i) se ha empleado el estándar oro, tras cuya medida se ha obtenido una recta de ajuste:

$$B_i = 0{,}0005 * 2\theta + 0{,}0795$$

Se obtendrá así el valor B_i para cada ángulo de Bragg, θ. Con estos datos el tamaño de cristal se calcularía de la forma:

$$L = \frac{0{,}9 * 1{,}54178}{\left(B_m - \left((0{,}005 * 2\theta) + 0{,}0795\right)\right) * \left(\frac{\pi}{180}\right) * \cos(2\theta)}$$

Los resultados de tamaño de cristal para cada uno de los espectros y fases cristalinas son:

	Anatasa			Rutilo		
T^a (º)	**2θ (º)**	**B_m (º)**	**L (nm)**	**2θ (º)**	**B_m (º)**	**L (nm)**
500	25,285	0,352	31,4	-	-	-
600	25,257	0,21	69,1	27,379	0.173	102,5
700	25,259	0,164	113,4	27,39	0.14	161,1

***Tabla 1**.- Tamaños de cristal de TiO_2 tras el calcinar la fotorresina de HFP.*

3.4.4 Análisis termo-gravimétrico

El análisis termo-gravimétrico se ha llevado a cabo con el equipo de análisis térmico diferencial (ATD PL-STA). Con este análisis se pretende evaluar la pérdida de masa de la fotorresina a medida que es calcinada. Este dato es muy relevante para poder predecir, en la medida de lo posible, cuanta será la pérdida de masa sufrida por la estructura creada con la fotorresina. Este factor debe ser tenido muy en cuenta en el diseño de la estructura en caso de ser necesaria su calcinación.

Como se puede observar en la figura 46.a se muestra la pérdida de peso máxima es de un 76,5 % respecto a la masa inicial. Supone una pérdida de peso elevada pero razonable, puesto que la mayor parte del quelato que forma la fotorresina es orgánico, y esa parte se elimina al calcinar. A 400 ºC la pérdida de peso es de únicamente un 30 %, este dato resulta interesante pues para ciertas aplicaciones en las que no se necesite un índice de refracción muy elevado, no será necesario calcinarla a temperaturas superiores a los 400 ºC. En experimentos anteriores, fotorresinas similares mostraban una pérdida de masa del 50 % a 400 ºC [37]. Estos resultados confirman por tanto que la mayor concentración de la fotorresina en la disolución se traduce en una menor pérdida de masa una vez calcinada. A pesar de esta pérdida de masa los ensayos realizados sobre films de fotorresina depositados mostraron la buena integridad estructural del mismo a temperaturas de 550 ºC tal y como se observa en la imagen SEM mostrada en la figura 39.b en la que se observa que no existen grietas tras la calcinación a esta temperatura a pesar de la pérdida de masa aquí reflejada. A partir de 680 ºC ya no se observa pérdida de masa alguna, lo que indica que no toda la materia orgánica y demás compuestos volátiles han desaparecido de la muestra, permaneciendo únicamente el TiO_2. En la figura 46.b se observa un pico exotérmico que se produce a 400 ºC, correspondiente a la formación de la anatasa. Entre 500 y 700 ºC se produce una gran combustión, reflejada como una pérdida de masa en la figura 46.a y como un pico exotérmico en la figura 46.b. Tal y como se observó en el espectro DRX del punto 3.4.3. en este rango de temperaturas tiene lugar el

cambio de fase de anatasa a rutilo, cuyo pico debería encontrarse situado en este rango de temperaturas y que se encuentra apantallado por el pico debido a la combustión.

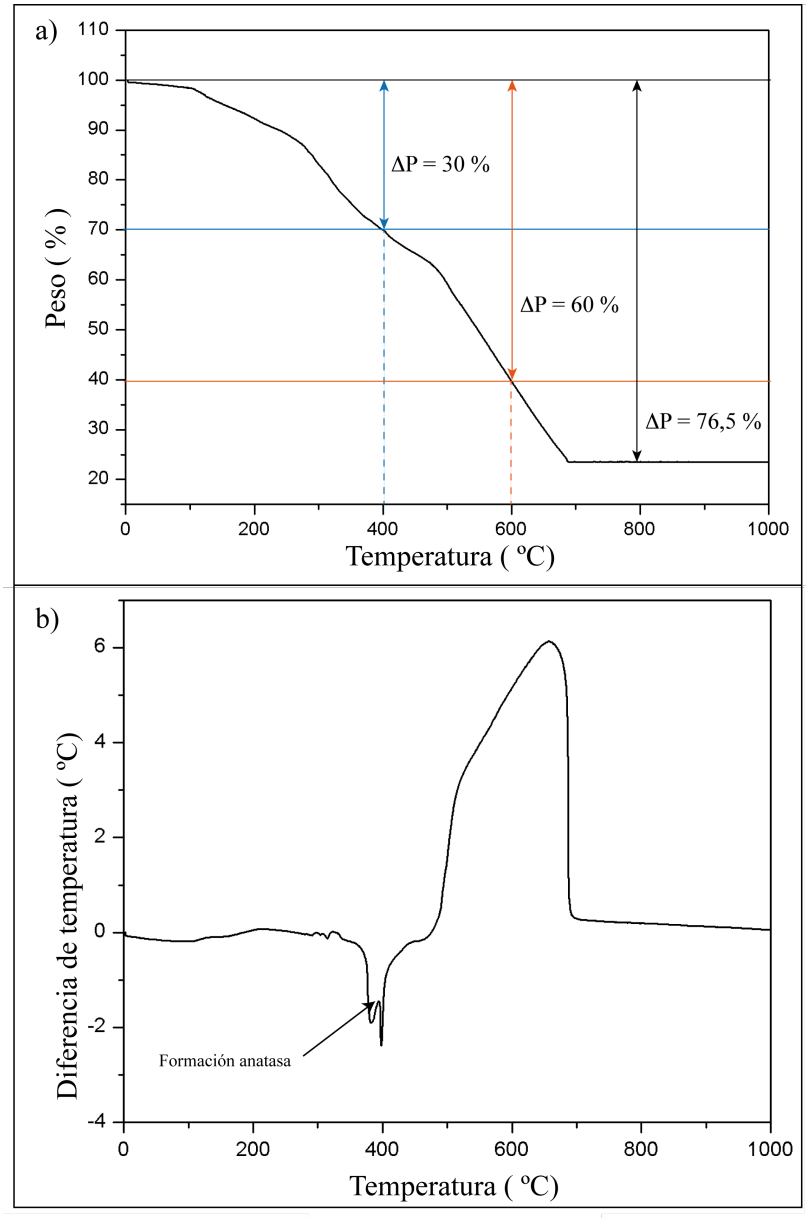


***Figura 46**.- Análisis termo-gravimétrico de la fotorresina de HFP. a) Análisis gravimétrico. b) Análisis térmico diferencial.*

3.4.5 Determinación del índice de refracción

El valor del índice de refracción de la fotorresina determinará en gran medida las posibles aplicaciones para las que pueda ser empleada. Estas medidas no siempre son fáciles de realizar, dependen mucho de las características del material a medir y de la técnica empleada. En este caso se midieron tanto el espesor como el índice de refracción empleado el equipo analizador de índice de refracción mediante acoplamiento por prisma (The Metricon Corporation). Este equipo permite medir el espesor e índice de refracción de un film depositado sobre un sustrato conocido. En este caso el sustrato conocido era un portaobjetos de vidrio con índice de refracción 1,5128 y el film la fotorresina de HFP en acetona. Para poder evaluar el grosor del film y el índice de refracción, tanto el modo Transversal Eléctrico (TE) como el Transversal Magnético (TM) deben acoplarse en la guía de onda formada por el aire, el film y el portaobjetos. En caso de que alguno de ellos no se acople, no será posible realizar dicha evaluación. Para que sea posible el acoplamiento de ambos modos es necesario que el film sea lo suficientemente grueso. En el caso de estas fotorresinas esto resulta extremadamente complejo, puesto que su baja viscosidad dificulta la obtención de un film lo suficientemente grueso. Tras su calcinado todavía resulta más difícil que se produzca dicho acoplamiento, ya que aunque no se produzcan grietas la perdida de masa que tiene lugar reduce a más de la mitad el grosor de la capa obtenida en la deposición. Se han realizado las medidas sobre films de fotorresina de HFP en acetona depositados por *dip-coating* de 5 capas y secado de un minuto entre capa y capa. Estos fueron sometidos a distintas temperaturas a fin de medir la variación del índice de refracción de la fotorresina a medida que aumentaba la temperatura. El proceso de calcinación fue llevado a cabo según lo descrito en el punto 3.3.4 del presente capítulo, obteniéndose por tanto films de fotorresina de HFP sin calcinar y sometidos a temperaturas de 150, 250, 350, 450 y 550 ºC. Debido al poco espesor de la capa obtenida sólo ha sido posible evaluar el índice de refracción, hasta una temperatura de calcinado de 250 ºC. El film calcinado a 350 ºC únicamente permitía el acoplamiento del modo TE, insuficiente para hacer una valoración del índice de refracción. En los films calcinados a temperaturas de

450 ºC y 550 ºC no se alcanzó el acoplamiento de ningún modo de propagación. Se realizaron posteriormente nuevos ensayos procediendo a depositar 20 capas de fotorresina de HFP en acetona para así aumentar el grosor de la capa depositada y conseguir así el acoplamiento de ambos modos en films calcinados a una temperatura superior. De esta manera fue posible medir el índice de refracción del film calcinado a 350 ºC pero no los calcinados a temperaturas superiores. Los resultados de las mediciones se reflejan a continuación:

Tª calcinación (ºC)	**Índice de refracción (n)**
Sin calcinar	1,7567
150	1,7889
250	1,8212
350	1,9240

***Tabla 2**.- Valores del índice de refracción del film de fotorresina de HFP calcinada a distintas temperaturas.*

Estos resultados muestran que esta fotorresina tiene por tanto un índice de refracción elevado incluso sin calcinar, alcanzándose valores superiores a 1,9 para films calcinados a 350 ºC. A pesar de no ser posible realizar las medidas a índices de refracción superiores es esperable que este aumente hasta el valor de la anatasa, 2,3, cuando se hayan alcanzado temperaturas de 500 ºC puesto que lo que quedará en el film es únicamente anatasa al haberse eliminado a esa temperatura todo resto orgánico. Este resultado es sin duda de una gran importancia ya que la simplicidad de la síntesis de este tipo de fotorresinas, junto con el hecho de ser modelables de forma sencilla y la alta transparencia que poseen las convierten en perfectas candidatas para aplicaciones en óptica integrada. Cabe recordar que el contraste de índice de refracción necesario para obtener un cristal fotónico con una estructura de diamante es de 1,87, de tal forma que una estructura realizada sobre esta fotorresina y calcinada a 350 ºC tendría ya el contraste de índice suficiente para proporcionar un *bandgap* fotónico. Como se ha mostrado en el punto 3.4.3 en el análisis termo-gravimétrico a 300ºC la pérdida de masa es inferior al 40 %, y tal y como se

observó en la figura 39.b incluso a una temperatura de calcinado de 550 ºC no se aprecian grietas en el film. De tal forma que estos materiales son perfectos candidatos para la obtención de las citadas estructuras.

Capítulo 4

Litografía con máscara holográfica y fotorresinas sintonizables

4.1 Introducción

En este trabajo se emplearon diferentes técnicas litográficas, como la escritura directa con láser o iluminación con lámpara ultravioleta, tanto para la fabricación de la máscara holográfica, cuyo diseño se explicó en el capítulo 2, como para la estructuración de las fotorresinas sintonizables obtenidas según lo reflejado en el capítulo 3. El segundo apartado de este capítulo recoge en detalle la explicación de las técnicas litográficas que se han diseñado y empleado para la estructuración de las distintas fotorresinas, tanto para la fabricación de la máscara holográfica, detallada en el tercer apartado, como para las fotorresinas sintonizables, recogidas en el cuarto apartado de este capítulo.

4.2 Técnicas Litográficas

4.2.1 Equipamiento

La técnicas litográficas descritas en este apartado se llevaron a cabo empleando distintos equipos, o diferentes configuraciones de estos, tal y como que se detalla el los siguientes apartados. Los equipos empleados para los distintos tipos de litografía fueron:

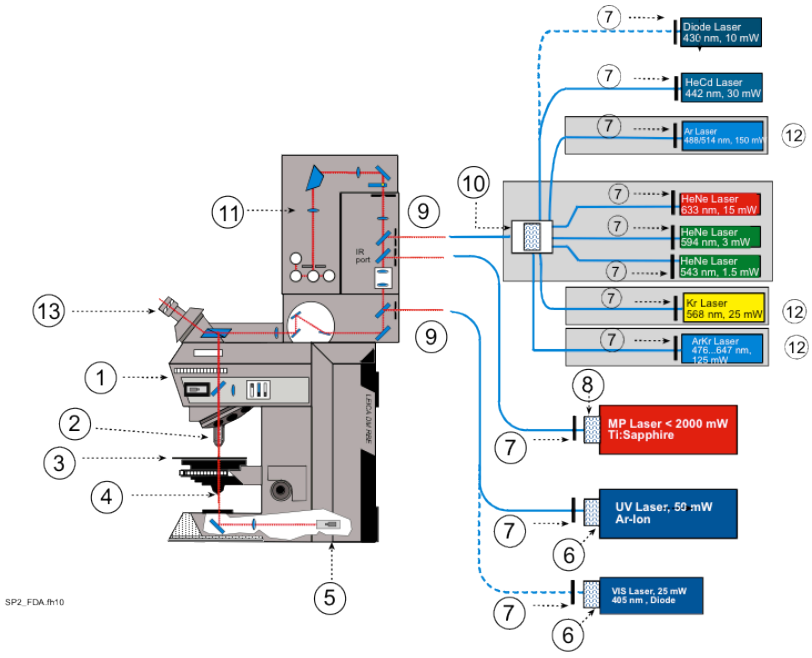
- Microscopio confocal Leica True Confocal Scanner TCS SP2 con software LC, de Leica Microsystems.
- Lámpara ultravioleta Set.
- Láser azul Ciel Laser de l = 473 nm y ancho de haz 1,4 mm, de Laser Quantum UK.
- Modulador acusto-óptico N3503-3 de NEOS.
- Plataforma motorizada TSE-150 de Burleigh Instruments Inc.

4.2.2 Litografía por escaneo láser

El microscopio de confocal es ampliamente utilizado por su capacidad para reconstruir imágenes en tres dimensiones. Uno de los tres tipos de microscopio

confocal que existen en la actualidad es el microscopio confocal láser de barrido. Este tipo de microscopios reconstruyen estructuras tridimensionales detectando la luz de un único plano focal, excluyendo toda la luz que no se encuentra en dicho plano. La lente del microscopio focaliza el haz láser cada vez en un punto de la muestra (punto focal), de manera que la luz reflejada (y en ciertos caso la emisión fluorescente que se provoca) vuelve de nuevo a través del objetivo y es recogida por el detector. El láser se mueve rápidamente de un punto a otro de forma que se produce una imagen escaneada. El software de los microscopios confocal permite determinar qué áreas van a ser escaneadas. Teniendo en cuenta esta característica es posible realizar escritura mediante luz láser, únicamente determinando el área a escanear, de forma que esta queda sensibilizada por el haz láser al realizar el escaneo de dicha área [82]. El uso habitual de estos equipos en ámbitos científicos e industriales permite un acceso sencillo a ellos. Así, la realización de litografía empleando un microscopio confocal, permite emplear equipamiento y software existentes, simplificando el proceso litográfico pues se elimina la necesidad de diseñar un sistema de escritura específico para este fin.

El microscopio confocal empleado en este trabajo es un Leica True Confocal Scanner TCS SP2 con software LC (Leica Microsystems, Alemania), cuyo esquema se refleja en la figura 47. Este modelo de microscopio confocal posee una plataforma de movimiento manual, que en este trabajo se dejó fija por la imprecisión que su movimiento confiere, aunque nuevos modelos como el SP5, del mismo fabricante, permiten el control del movimiento de la plataforma mediante el software, lo que da una mayor versatilidad a los diseños posibles a realizar con este método.



1: Upright microscope stand, 2: Objectives, 3: Microscope specimen stage, 4: Condenser, 5: Transmitted light detector (non-descanned), 6: UV modulator (for UV systems only), 7: Laser safety shutter, 9: embedded optical fibers (all optical fibers leading to the scan head), 10: Beam collection, VIS modulator, 11: Scan head, 12: Supply unit, 13: Eyepieces

***Figura 47**.- Esquema del microscopio de confocal Leica True Confocal Scanner TCS SP2 (extraída del manual de usuario del equipo).*

El software LC, que controla el dispositivo, permite definir regiones de interés (ROI, *Region Of Interest*), áreas en las que se desea realizar la medición sin afectar al resto de la muestra. Una vez definido el ROI se determina si el láser debe limitarse a escanear fuera o dentro de esa región. Las formas y tamaños de estos ROIs pueden ser de lo más variado, pudiendo determinarse múltiples zonas de escaneo y consecuentemente múltiples zonas de escritura. Sin embargo, a pesar de poder delimitar con bastante libertad las regiones de escaneo, el propio funcionamiento del microscopio impone ciertas restricciones, que se observaron a lo largo de los diferentes ensayos. La primera de estas limitaciones es la resolución de escaneo, que viene determinada por el objetivo de microscopio seleccionado, que fija el área total de escaneo, y la máxima resolución que permite la pantalla. En este trabajo se pretendía que el área escrita fuese lo mayor

posible, ya que esto permitiría elaborar una máscara holográfica mayor, y, por tanto, el holograma generado por esta cubriría un área mayor, lo que facilitaría mucho su revelado. Se empleó el objetivo de microscopio de menor aumento disponible en este equipo, 10X, lo que junto con la máxima resolución de pantalla, que en este caso es 1024 x 1024 píxeles, arroja un factor de conversión de píxeles a micras de 0,46 pixel/μm^2. La segunda limitación del equipo viene determinada por el filtro acusto-óptico sintonizable (AOTF*, Acusto-Optical Tunable Filter*) que emplea este microscopio confocal para variar la intensidad del haz, y permitir o cortar el paso de la luz láser. Cuando se limita el escaneo a unas regiones de interés (ROIs) lo que se hace es limitar el funcionamiento del haz láser a esas zonas, pero no el movimiento del cabezal de escaneo. Esto es, el cabezal de escaneo sigue desplazándose a lo largo del área total de escaneo, pero el AOTF regula cuando encender y apagar el haz láser, en función de los ROIs que se hayan definido. El AOTF posee un tiempo de recuperación entre el encendido y apagado, hecho que limita el ancho de línea en la dirección de escaneo. De esta forma, no es posible realizar escrituras muy cortas en la dirección de escaneo, ya que el AOTF tarda más tiempo en recuperarse para poder apagar el haz, de lo que tarda el cabezal de escaneo en moverse y llegar a esa zona. Si se precisa escribir una línea larga pero muy fina, esta debe estar definida paralela a la dirección de escaneo. Esto representa una limitación importante puesto que la máscara holográfica que pretendemos crear está compuesta de redes de difracción perpendiculares entre sí. Dos de ellas, por tanto, estarían perpendiculares a la dirección de escaneo de manera que les afectaría el retardo introducido por el AOTF. Existe sin embargo una característica del microscopio confocal que permite evitar este inconveniente y realizar la escritura perpendicular necesaria, la función de rotación del campo de escaneo (*scan fiel rotation*), que posee el software LC de este microscopio. Esta característica permite rotar el cabezal de escaneo físicamente el ángulo con la horizontal que se defina en el software, de manera que el escaneo se realizará en la dirección que venga determinada por dicho ángulo. A pesar de que este hecho permite evitar el retardo del AOTF y así escribir líneas finas en cualquier dirección, esta rotación

introduce una nueva limitación observada también en los ensayos. El eje de rotación físico del cabezal y el eje de rotación determinado en el software no coinciden totalmente. Este ajuste se realiza de forma manual y visual por parte de los técnicos de Leica cuando calibra el equipo, y puede poseer un cierto margen de error. La desviación que se provoca debido a este hecho es visible en la figura 61 donde se aprecia que las redes de difracción verticales, fabricadas en la segunda exposición, poseen una cierta desviación del origen del agujero central. Para la realización de la máscara holográfica sin embargo esta mínima desviación no es crítica, ya que no influirá en la formación del holograma.

Se determinaron los ROIs donde realizar el escaneo para realizar la máscara holográfica diseñada en el capítulo 2. Se definió un ROI circular, con centro en el eje de rotación del software, para la apertura circular central determinada en la figura 28 del capítulo 2. Puesto que es necesario realizar la rotación del cabezal de escaneo tal y como se ha explicado anteriormente, debe situarse el centro del ROI circular en el centro del área de escaneo en la pantalla, ya que sino el error introducido debido a la desviación del eje de rotación del cabezal y el centro del área de escaneo es mayor. A continuación se definieron dos ROIs rectangulares a distancias simétricas del eje del ROI circular. El software permite insertar una red sobre estos rectángulos lo que formará las redes de difracción de la máscara. La periodicidad de las redes de difracción vendrá determinada por el número de líneas insertadas en el ROI rectangular y que está limitado por la resolución de escaneo. Los ROIs que se dibujaron en la pantalla dentro del área de escaneo son los reflejados en la figura 48. En la primera iluminación se realizó el escaneo con los ROIs del apartado *a)* de la figura 48, es decir el orificio circular y las dos redes de difracción, fijando el escaneo de campo a 0º. En la segunda se realizó el escaneo de los ROIs del apartado *b)* de la figura 48, es decir se eliminó el ROI circular y se dejaron únicamente las redes, y se fijó la rotación del campo a 90º. Esto permite que rote el cabezal de escaneo y se realice el mismo en la dirección perpendicular a la inicial, realizando las redes perpendiculares a las primeras, sin que se vean afectadas por la recuperación del AOTF. A pesar de que en la pantalla del software no se muestra la rotación de los ROIs (de ahí la imagen de

la figura 48.*b*) esta sí se produce, tal y como queda demostrado en los ensayos. El tiempo de exposición dependerá de la velocidad de escaneo, ya que mayor velocidad implica una menor cantidad de energía por minuto y por tanto el tiempo de exposición debe ser mayor.

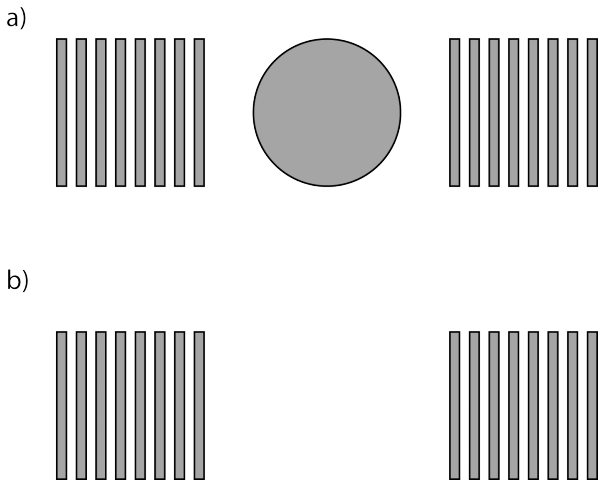


***Figura 48**.- a) Patrón de ROIs iluminados en la primera exposición. b) Patrón de ROIs iluminados en la segunda exposición con rotación de campo a 90º.*

4.2.3 Iluminación con lámpara ultravioleta

El empleo de la lámpara ultravioleta es un método práctico y eficiente para comprobar la sensibilidad y tiempos de exposición de las fotorresinas sintetizadas en este trabajo. Este método se utilizó únicamente con las fotorresinas de HFP para realizar primeras aproximaciones en cuanto a tiempos de exposición y revelado. El esquema que se ha empleado para realizar este tipo de litografía se refleja en la figura 49. Se colocó una plataforma debajo de la zona de iluminación, para acercar lo máximo posible el portaobjetos a la fuente de luz, y así la irradiancia (potencia por unidad de superficie) sobre la fotorresina fuese la máxima posible, consiguiendo los 65 $\mu W/cm^2$ a una longitud de onda de 365 nm, y reducir por tanto el tiempo de exposición necesario para sensibilizarla..

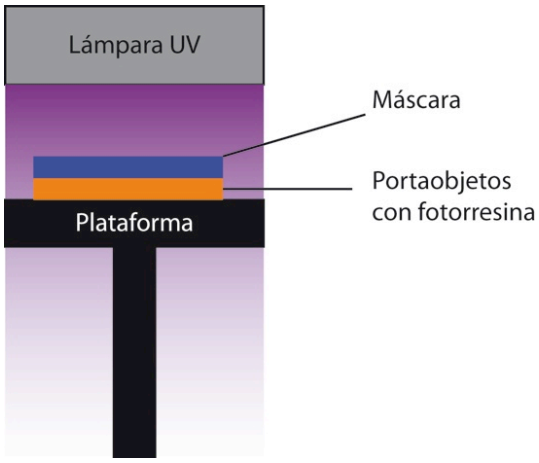


***Figura 49**.- Esquema de iluminación del portaobjetos con la lámpara ultravioleta.*

Para realizar el estructurado de la fotorresina se emplearon diferentes modelos de máscaras, como las que se reflejan en la figura 50. La máscara de la figura 50.a, de mayores dimensiones, se empleó para realizar las primeras aproximaciones y los tiempos necesarios tanto para la exposición como para el revelado de las fotorresinas. La máscara de la figura 50.b, de menores dimensiones, se utilizó para comprobar la reproducibilidad de la fotorresina a una escala menor y ajustar más los disolventes y tiempos empleados para el revelado. Las máscaras tiene áreas opacas y áreas transparentes, lo que permite que unas zonas de la fotorresina se vean sometidas a iluminación y otras no, base del proceso litográfico.

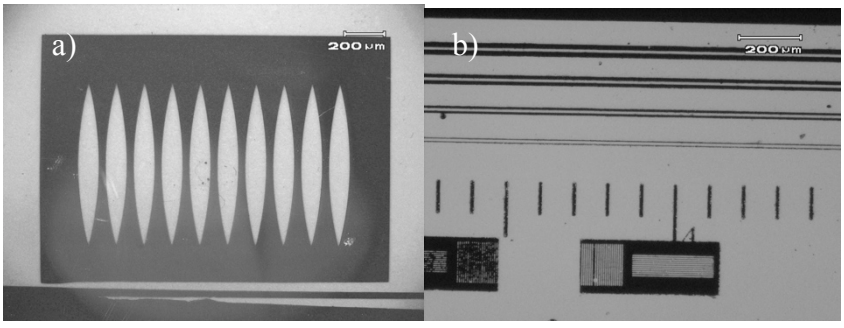


***Figura 50**.- Máscaras empleadas para la iluminación de la fotorresina con lámpara ultravioleta.*

4.2.4 Escritura directa con láser

La iluminación mediante escritura directa con láser (Ciel Laser de Laser Quantum, UK), se basa en la iluminación de la fotorresina con el haz láser focalizado, a fin de alcanzar líneas lo más finas posible. El esquema del sistema empleado se muestra en la figura siguiente [83].

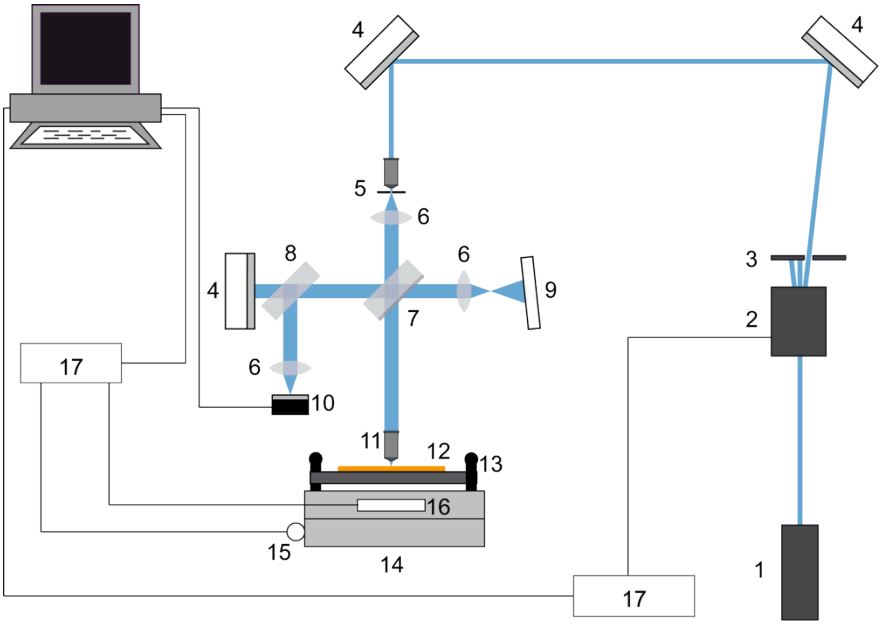


***Figura 33**.- Esquema del sistema empleado para la escritura directa con láser.*

Todo el sistema se montó sobre una mesa neumática que amortigua cualquier tipo de vibración que pudiera transmitirse desde el suelo. Este sistema de escritura permite la realización de diseños complejos en dos dimensiones, sobre fotorresinas sensibles a la longitud de onda del láser empleado. La mayoría de dispositivos que componen el sistema como son fotómetro, plataformas de movimiento o modulador acusto-óptico, están conectados a un ordenador y

controlados mediante un programa de escritura diseñado para tal fin. Tras el láser, se sitúa un modulador acusto-óptico que permite controlar el paso de luz, aprovechando el fenómeno conocido como efecto acusto-óptico, que rige la interacción entre una onda óptica y una onda acústica en un medio determinado. El modulador genera una onda acústica que se propaga por el medio, provocando una serie de compresiones y relajaciones, que inducen un cambio periódico del índice de refracción de este. Por tanto, se crea de forma temporal, una red de difracción de fase en el interior del modulador. Así, cuando el modulador acusto-óptico se enciende, el haz láser incidente se ve difractado en un patrón de máximos y mínimos de intensidad, siendo el máximo principal el más intenso y el único que no se desvía respecto a la dirección de propagación del haz incidente. El resto de máximos secundarios se difractan con respecto a la dirección del haz incidente conforme a la ley de Bragg:

$$d \cdot \text{sen}\theta = m \cdot \lambda$$

donde d es el período de la red de difracción, λ la longitud de onda del láser, m el número de orden del máximo secundario y θ el ángulo de difracción respecto a la normal. Cuando el modulador se apaga la red de difracción desaparece y el haz incidente no sufre alteración alguna. El máximo secundario de intensidad es el de orden uno, el cual se aisló del resto utilizando un diafragma. Fue este haz con el que se alineó todo el sistema de escritura y el que se empleó para realizar la litografía. De esta forma, el efecto final alcanzado con el encendido y apagado del modulador en el sistema de escritura, es el de encender y apagar el haz láser, ya que en cuanto el modulador se apaga el máximo secundario con el que se alineó el sistema desaparece. Es posible controlar la potencia del haz, variando el tiempo que está encendido el modulador. Este está conectado a una tarjeta PCI en el ordenador, que permite generar un tren de pulsos que ocasionan el encendido y apagado del modulador en tiempos del orden de nanosegundos. De esta forma es posible controlar la potencia por unidad de tiempo a la salida del modulador variando la frecuencia del tren de pulsos. La regulación y control de potencia se realizó definiendo 160 niveles de modulación de la tarjeta PCI siendo 0 y 160 los

máximos y mínimos de irradiancia obtenidos respectivamente. Este valor, introducido en el programa de control, determina por tanto la potencia del haz.

El haz gaussiano del láser, se ve distorsionado por las aberraciones que se producen debido a las imperfecciones de la óptica empleada y a la dispersión que debida a las partículas suspendidas en el aire. El filtro espacial, formado por un objetivo de microscopio y un *pinhole* (lámina con un orificio pequeño circular) permite obtener un haz lo más limpio posible. En la figura 52 se muestra el esquema del sistema de filtrado y expansión del haz utilizado.

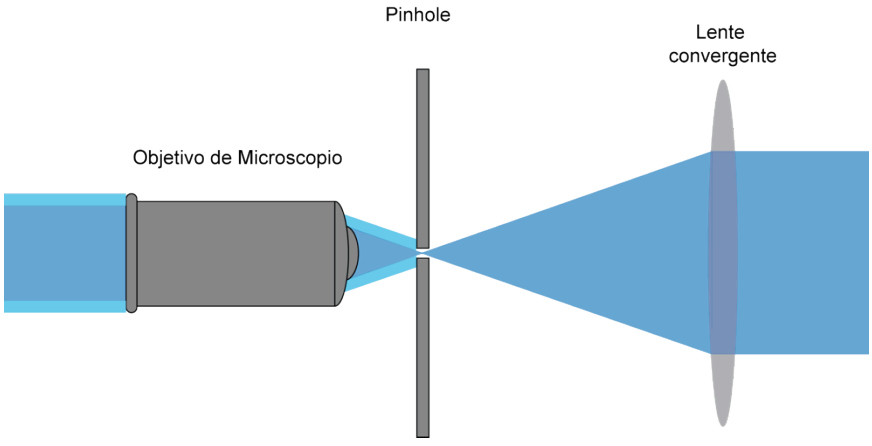


***Figura 52**.- Esquema ampliado del filtrado espacial y expansión del haz láser.*

Cuando un objeto se sitúa en el punto focal de una lente convergente su imagen se formará en el infinito y viceversa, es decir, la imagen de un objeto situado en el infinito convergerá al punto focal de la lente. Cuando el haz láser incide sobre el objetivo del microscopio, se puede considerar que proviene del infinito de manera que debería converger al punto focal de este. Sin embargo, las aberraciones introducidas por el aire y elementos ópticos, deforman el haz tal manera que este no converge totalmente y su imagen no se forma únicamente en el punto focal, sino que forma una distribución de intensidad alrededor de este (ver figura 52). Así, situando un *pinhole* de un tamaño determinado en el punto focal del objetivo de microscopio, se consigue que únicamente el haz que está perfectamente focalizado en ese punto continúe propagándose, logrando un haz

gaussiano perfectamente limpio. El diámetro del *pinhole*, para producir el efecto deseado, debe ser de la forma:

$$D_{pinhole} = \frac{F\,\lambda}{a}$$

donde F representa la distancia focal del objetivo de microscopio, λ la longitud de onda del láser y *a* el radio del haz a una intensidad I_0e^{-2}, que viene determinado por la características del láser. Se ha empleado un objetivo de microscopio 20X (Newport) de distancia focal 9 mm, y puesto que el láser empleado (Ciel Laser de Laser Quantum) tiene una longitud de onda de 473 nm y un diámetro de haz de 1,4 mm, el valor óptimo del *pinhole* es de 6,08 μm, pero se utilizó un *pinhole* de 10 μm por ser el más cercano a este diámetro de todos los posibles. A continuación se sitúa una lente convergente de manera que el punto focal de esta coincida con el orificio del *pinhole*, así, puesto que la imagen de un objeto situado en el punto focal se formaría en el infinito, a la salida de la lente se obtiene un haz plano de intensidad uniforme. Tras el sistema de colimado y filtrado se montó un interferómetro de Michelson con una pequeña modificación, que se empleó para focalizar el haz láser sobre el portaobjetos, ajustar la inclinación de la plataforma y detectar las variaciones de potencia del láser.

El funcionamiento de un interferómetro de Michelson se basa en el empleo de un haz plano de luz coherente y que es dividido en dos haces, cada uno de los cuales se transmitirá por uno de los brazos del interferómetro. La diferencia de camino óptico entre ambos haces permite que se produzca una interferencia, observable como franjas rectas de máximos y mínimos de intensidad, es decir zonas de interferencia constructiva y zonas de interferencia destructiva. Si se produce una modificación en la longitud de uno de los brazos, se modificara la diferencia de camino óptico, lo que cambiará la periodicidad de las franjas de interferencia. Habitualmente este tipo de dispositivos se emplea para medir distancias, pero en este caso se emplea para determinar cuando el haz está o no focalizado sobre la superficie del portaobjetos, tal y como se explica a continuación. Los dos brazos del interferómetro de Michelson que se han

implementado, son: uno formado por una lámina de vidrio y un espejo plano, y otro formado por el objetivo de microscopio y el sustrato. El objetivo de microscopio del último brazo del interferómetro se empleó para realizar la escritura sobre la fotorresina. A fin de alcanzar el menor punto focal posible y por tanto la menor área irradiada, se utilizó el objetivo de microscopio de mayor aumento disponible, 60X (Newport). La figura 53 muestra esquemáticamente el interferómetro de Michelson diseñado para este propósito.

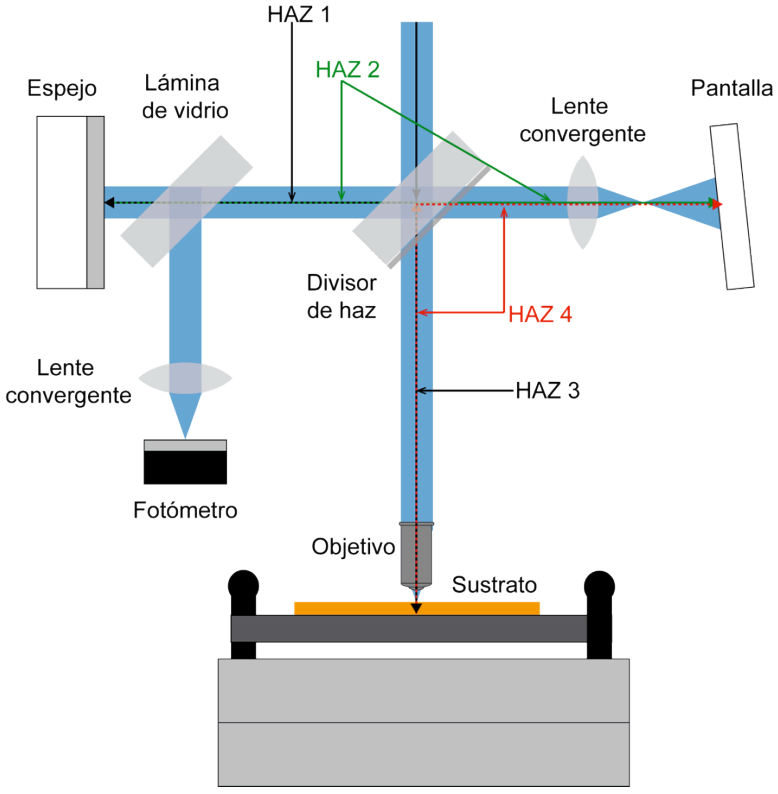


***Figura 53**.- Interferómetro de Michelson empleado para alinear y focalizar el haz láser sobre el portaobjetos.*

Tras el sistema de filtrado reflejado en la figura 52 se sitúa un divisor de haz a 45º que permite dividir el haz láser incidente en dos haces, uno con el 30 % del haz incidente y que continúa en dirección perpendicular a la del haz incidente (ver haz 1 en figura 53), y otro con el 70 % de potencia del haz incidente y que

continúa en la dirección de propagación de este (ver haz 3 en figura 53). En la figura 53 el haz incidente sobre el divisor de haz se representa con una línea continua de color negro, y los haces que emergen del divisor están señalados como haz 1 y haz 3, siendo ambos perpendiculares entre sí. El haz 1 se propaga de forma perpendicular al incidente hacia el espejo plano. En su camino se sitúa, a 45º de la dirección de propagación, una lámina de vidrio de 1 mm de espesor que permite desviar, por reflexión, un 5% de la potencia del haz 1 hacia el fotómetro. Este está conectado al ordenador de modo que este dato es recogido por el programa de control y permite ajustar la frecuencia de trabajo del modulador acuso-óptico tal y como se ha explicado. Tras pasar por la lámina de vidrio el haz 1 se refleja en el espejo plano de forma perpendicular a este, de manera que vuelve hacia la pantalla en dirección contraria a la de incidencia. Este haz reflejado se encuentra esquematizado en la figura 53 como haz 2. El haz 3 que emerge del divisor de haz, continúa en la misma dirección de propagación que el haz incidente y atraviesa el objetivo de microscopio con el que se realiza la escritura, tal y como se observa en la figura 52. Una parte del haz 3 se refleja en la superficie del portaobjetos, retornando en la dirección opuesta. El haz reflejado en el portaobjetos se encuentra esquematizado como haz 4 en la figura 53. La superficie del portaobjetos actúa como un espejo plano, en cuanto a la forma en la que refleja parte de la luz, de manera que si el punto focal del objetivo de microscopio coincide con la superficie del portaobjetos, el haz 4, al atravesar de vuelta el objetivo del microscopio, regresa de nuevo como una onda plana hacia la pantalla, puesto que la imagen se formaría en el infinito tal y como se ha explicado anteriormente en el sistema de filtrado. Pero si el punto focal no coincide con la superficie del portaobjetos, el haz 4 reflejado no será una onda plana sino esférica, ya que ahora la imagen se refleja antes o después del punto focal. Como se explicó en el capítulo 2, dos ondas interfieren cuando su longitud de onda es la misma, existe una diferencia de fase constante entre ellas y los campos electromagnéticos de ambas son prácticamente paralelos. Puesto que se parte de un mismo haz, la longitud de onda es constante, y ya que el sistema es fijo la diferencia de fase también es constante (aunque el objetivo y plataforma

pueden moverse, se mantienen fijos durante la observación). Sin embargo los campos electromagnéticos sólo serán exactamente paralelos cuando los haces 2 y 4 sean ondas del mismo tipo (ver figura 54), y puesto que el haz 2 es una onda plana, y su forma se mantiene constante, el haz 4 también debe serlo para poder observar la interferencia, que en el caso de dos ondas planas son franjas rectas.

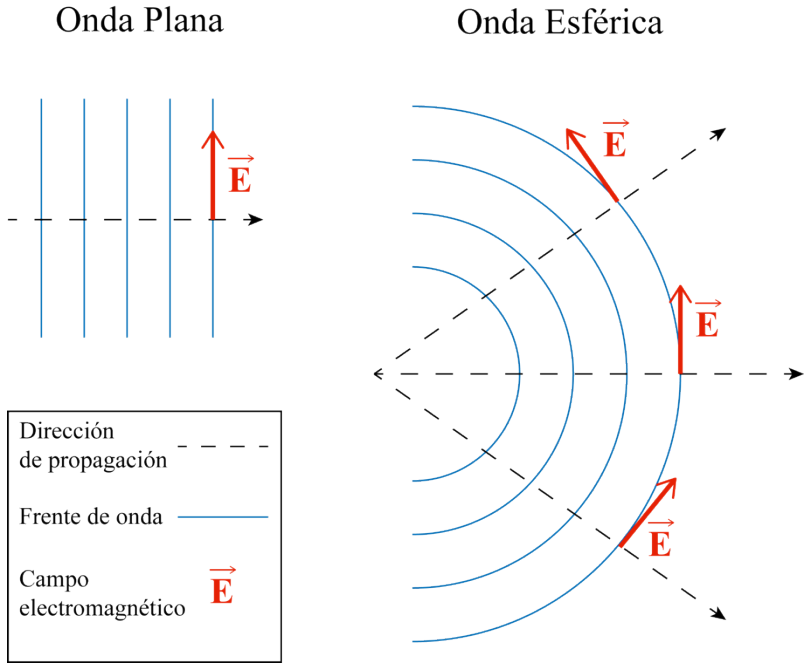


***Figura 54**.- Onda plana y onda esférica.*

Cuando el punto de focalización del haz coincide con la superficie del portaobjetos, y el haz 4 es una onda plana, la interferencia entre el haz 2 y el 4 produce franjas de interferencia rectas, que se observarán sin más que girar un poco la pantalla. Cuando el punto focal se aleja de la superficie del portaobjetos, el haz 4 cambia de onda plana a esférica. En este proceso el patrón de interferencia observable pasa de franjas rectas, cuando el foco está en la superficie del portaobjetos, a líneas curvadas, cuyo radio de curvatura disminuye a medida que el foco se aleja de la superficie del portaobjetos. En la figura 55 se puede observar el patrón producido cuando el foco se encuentra sobre la

superficie del portaobjetos *a)* y el producido cuando el foco se aleja de la superficie del portaobjetos en *b)*.

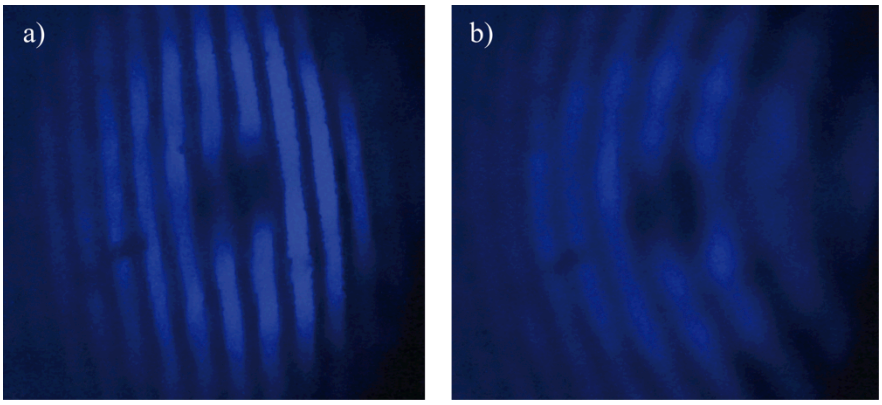


***Figura 55**.- Interferencia observada cuando el punto focal a) está sobre las superficie del portaobjetos y b) se aleja de la superficie del portaobjetos.*

La diferencia de longitud entre los brazos en la que es observable la interferencia, tanto en forma de franjas rectas como franjas curvadas, se denomina longitud de coherencia, distancia en que se mantiene la coherencia entre las ondas y por tanto se produce interferencia, siendo en el láser empleado menor a 1 cm. No se detalla matemáticamente la interferencia y las distancias implicadas pues no es relevante para este caso, ya que lo que realmente interesa en este trabajo es ver en qué posición se está enfocando en la superficie del portaobjetos, algo que está asegurado cuando la interferencia producida es en forma de franjas rectas, y no el conocer otro tipo de parámetros ligados a estos datos. El hecho de poder determinar si el punto focal se encuentra sobre la superficie del portaobjetos permite que este sistema pueda ser empleado también para alinear el portaobjetos de forma perfectamente horizontal. Esto es posible gracias a que la inclinación puede ser modificada mediante los tornillos de ajuste de inclinación que se reflejan en el esquema de la figura 51, y a la variación en las franjas de interferencia comentada anteriormente cuando el punto focal se aleja de la superficie del sustrato.

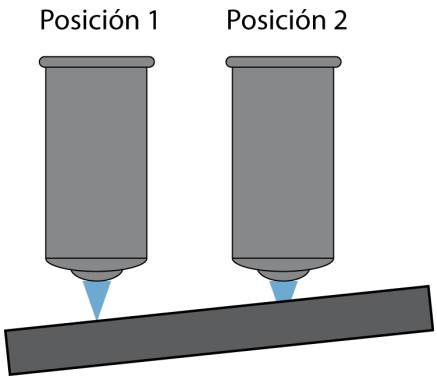


***Figura 56**.- Esquema de la pérdida del punto focal en la superficie del portaobjetos debido a su inclinación.*

Tal y como se encuentra esquematizado en la figura 56 si enfocamos en un punto de la superficie del sustrato, pero este se encuentra inclinado, al mover el sustrato el punto focal ya no se localizará sobre la superficie de este y por tanto se perderán las líneas rectas de interferencia. La plataforma (TSE-150 de Burleigh Instruments Inc.) que soporta el portaobjetos, puede moverse en el plano *xy* (a través del ordenador o un mando), gracias a un sistema de motores piezoeléctricos, uno situado en el eje *x* y otro en el eje *y* que permiten su movimiento en el rango de los nanómetros (ver figura 51). Al mover la plataforma, si el portaobjetos se encuentra inclinado, las franjas de interferencia se curvarán hacia un lado. Dependiendo de si el punto focal se encuentra antes o después de la superficie del portaobjetos, las franjas de interferencia estarán curvadas hacia un lado o el opuesto, algo que se deberá determinar previamente. De esta forma al mover la plataforma en cada uno de los ejes, se comprobará si el punto focal se acerca o aleja de la superficie del portaobjetos y se corregirá su inclinación con los tornillos de ajuste. Este proceso se repetirá en los dos ejes de movimiento de la plataforma hasta comprobar que en ambos se mantienen en todo momento las líneas de interferencia rectas en la pantalla del interferómetro. Así se asegura que el punto focal se encuentra en todo momento sobre la superficie del portaobjetos y por tanto se obtendrá una escritura uniforme y lo más fina posible. En la figura 57 se muestra el sistema de escritura completo y la plataforma junto con el objetivo de microscopio empleado para la escritura .

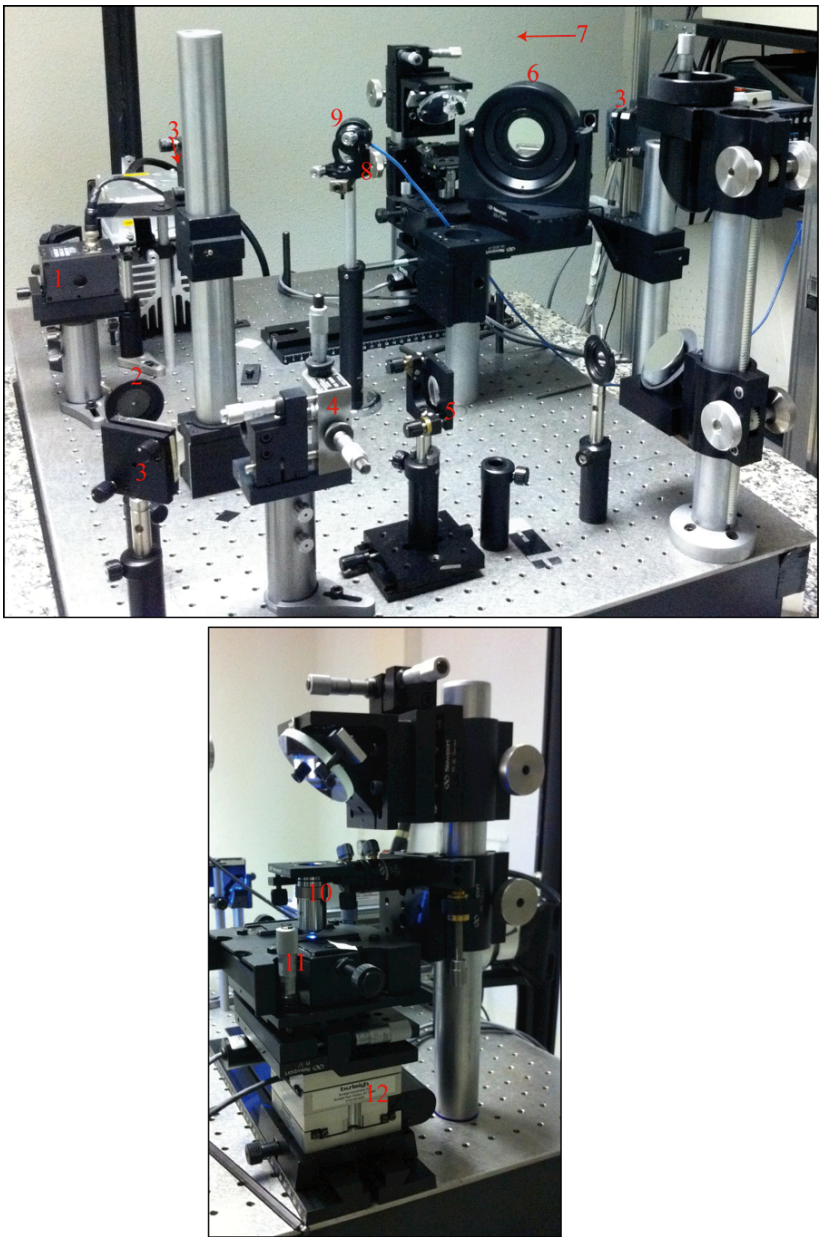


***Figura 57**.- 1-Modulador acusto-óptico. 2-Diafragma. 3-Espejo plano. 4-Filtrado espacial. 5-Lente convergente. 6-Divisor de haz (70- 30 %). 7-Pantalla (pared). 8-Lamina de vidrio. 9-Fotodetector. 10-Objetivo de microscopio. 11-Tornillo de ajuste de inclinación. 12-Plataforma motorizada.*

El sistema de motores de la plataforma, el encendido y apagado del acusto-óptico y el control de potencia, es controlado por el ordenador a través del programa que registra y dirige la interconexión entre todos estos equipos. El programa de control de dispositivos existente permitía movimientos lineales y sólo ciertas curvas cuyos parámetros se debían determinar de una forma compleja, de tal manera que no era posible realizar diseños complejos. Para este trabajo se realizó una mejora significativa en el software hasta el punto de que en este momento, es posible la realización de diseños todo lo complejos que se desee. También ha sido necesario corregir mediante programación, una deriva en el movimiento que las plataformas producían al realizar curvas. El programa permite el reconocimiento de archivos en formato pdf (*portable document file*), interpretando los píxeles negros como puntos de intensidad máxima, y los píxeles blancos como puntos de intensidad cero, es decir en donde se debe apagar el haz. En el programa de control se determinan 4 parámetros: la velocidad de escritura (y por tanto la velocidad de movimiento de la plataforma), el número de niveles de modulación, que se fijó al valor adecuado para obtener la potencia deseada sobre el objetivo de microscopio con el que se realizó la escritura dependiendo del ensayo a realizar, el nombre del archivo en formato pdf que se quiere reproducir, y el factor de escala al que se desea reproducir la imagen del archivo pdf. Variando la velocidad y la potencia del haz láser es posible modificar la irradiancia recibida por la fotorresina en el punto focal y por tanto ajustar esta a la necesaria para cada una de ellas.

4.2.5 Iluminación directa con láser y máscara

La iluminación directa con láser y máscara es una técnica similar a la iluminación con lámpara ultravioleta, pero empleando como fuente un haz láser, cuya longitud de onda se ajusta mejor al máximo de absorción de las fotorresinas que la lámpara ultravioleta. Esta técnica se basa en ampliar lo suficiente el haz láser para que sea posible abarcar toda la máscara empleada para la litografía. Esta será también la técnica empleada para la iluminación de la máscara holográfica y la consiguiente sensibilización de la fotorresina con el holograma creado. Para

realizar esta litografía se empleó una parte del sistema utilizado para la escritura directa con láser. Los elementos empleados se reflejan en la figura 58.

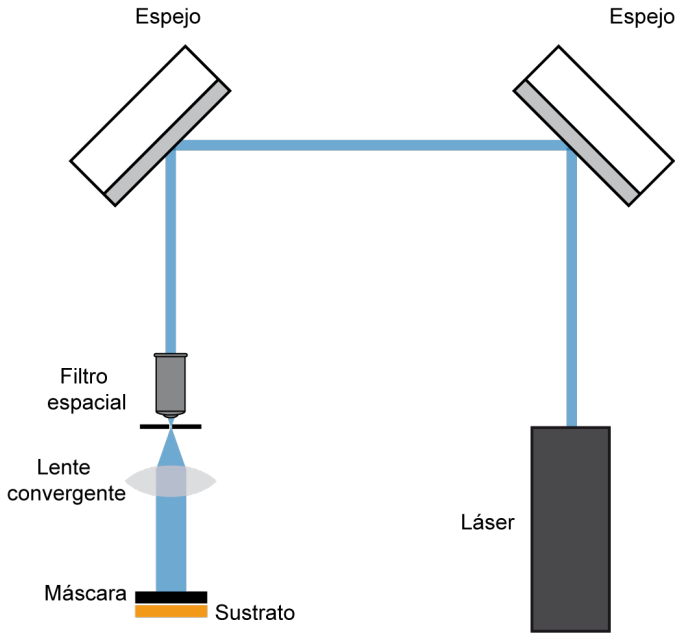


***Figura 58**.- Esquema de iluminación de la máscara y fotorresina mediante luz láser.*

Como se ha explicado en el apartado anterior el sistema de filtrado y lente convergente permite limpiar y ampliar el haz y conseguir una onda plana de intensidad uniforme. El haz incidirá sobre la máscara que se sitúa justo antes del portaobjetos y que contiene la fotorresina, tal y como puede verse en la figura 58. El tiempo de exposición dependerá de la sensibilidad de la fotorresina, de la potencia y de la expansión del láser, ya que más apertura de este supone menor irradiancia. En este trabajo se empleó una irradiancia incidente sobre la máscara de 1,4 mW/cm^2.

4.3 Fabricación máscara holográfica

Para la fabricación de la máscara holográfica, detallada en el capítulo 2, se emplearon dos de las técnicas descritas en el apartado 4.2, la litografía por escaneo láser (ver punto 4.2.2) y la escritura directa con láser (ver punto 4.2.3).

Se optó por emplear una fotorresina comercial y ensayada en múltiples ocasiones, pues el fin era la obtención de esta estructura y por tanto los tiempos de revelado y ataque ácido debían estar bien definidos.

4.3.1 Materiales y equipamiento

4.3.1.1 Materiales

- Portaobjetos de vidrio, de dimensiones 76x26x1mm, Menzel-Glaser.
- Fotorresina S1813, Shirpley Microposit.
- Revelador MF-321, Shirpley Microposit.
- Ácido Ortofosfórico (H_3PO_4) (84% de pureza, Prolabo).
- Acido nítrico (HNO_3) (70% de pureza, Panreac).
- Agua destilada.
- isopropanol (99,5 % de pureza, Sigma Aldrich).
- Láminas de Aluminio (99,98% de pureza, Umicore Marketing Services Lusitania Metais, Lda).

4.3.1.2 Equipos

Para la fabricación se utilizaron, ademas de los equipos detallados en el punto 4.2.1 empleados en las distintas técnicas litográficas, los siguientes equipos:

- Ultrasonidos Bransonic 5200, Branson.
- Máquina vaporizadora BAE 250, Balzers.
- Centrífuca PWM101, Headway Research, Inc.
- Campana de Flujo Laminar 48, Faster Bio.
- Perfilómetro Veco Sloan, Technology Division Dektak.
- Estufa WTB, Binder.
- Microscopio Optiphot2-Pol, Nikon.
- Estereomicroscopio SZX12, Olympus.
- Cámara digital de microscopio y estereomicroscopio DP12-2 de 35 mm, Olympus.

4.3.2 Preparación y procesado del portaobjetos

La máscara holográfica se modeló mediante litografía sobre un portaobjetos de microscópio. El proceso de litografía comienza con una limpieza del portaobjetos empleado (Menzel-Glaser, vidrio) que se someterá a 3 baños consecutivos, utilizando para ello el baño de ultrasonidos (Bransonic 5200) con calor. El primer baño se realiza empleando agua con jabón durante 30 minutos a una temperatura de 35 ºC. Tras retirar del baño, se aplica sobre él un chorro de agua destilada para eliminar los restos de jabón que pudieran quedar. A continuación se sumerge de nuevo en un baño de agua destilada y se somete de nuevo a ultrasonidos durante 30 minutos también a 35 ºC. A continuación se retira del baño y se le aplica un chorro de isopropanol para eliminar la mayor cantidad de agua posible. Por último se sumerge de nuevo el portaobjetos en otro baño esta vez de isopropanol, también durante 30 minutos a 35 ºC. Finalmente se seca el portaobjetos con una pistola de aire comprimido. El método de limpieza es muy importante ya que asegurará una perfecta adherencia de la capa metálica al sustrato. El baño en agua caliente con jabón elimina la mayoría de partículas grandes y restos de grasa que pudiera tener la superficie del portaobjetos. El baño con agua destilada limpia y elimina todos los restos de jabón que queden del baño anterior y restos de sales y metales. El último baño con isopropanol permite eliminar cualquier resto de agua que presente en la superficie del portaobjetos y que influirían en la adhesión de la capa de aluminio cuando esta fuese depositada. Tras esta profunda limpieza, el sustrato se cubrió con una capa delgada de aluminio. Para ello se empleó la deposición de alto vacío empleando la máquina vaporizadora de alto vacío (Balzers BAE 250). En el interior de la cámara de este equipo se coloca una lámina de aluminio (99,98 % de pureza, Umicore Marketing Services Lusitania Metais, Lda) y se procede a su evaporación por efecto Joule, de manera que el vapor se condensa sobre la superficie fría del portaobjetos de vidrio formando una fina capa de aluminio. El espesor de la película se mide, a medida que se deposita, mediante un cristal piezoeléctrico situado en el interior de la vaporizadora. En el siguiente paso se depositó una capa de fotorresina (Shirpley Microposit S1813) mediante la técnica de *spin-coating*. La deposición por *spin*

coating se llevó a cabo con una máquina centrífuga (PWM101 Headway Research Inc.), situada en el interior de una campana de flujo laminar (Faster Bio 48), a fin de mantener la mayor limpieza posible en el proceso, a una velocidad de 5500 revoluciones por minuto durante 30 segundos. Por último el portaobjetos, con la fotorresina depositada, se sometió a un proceso de secado a 90 ºC durante 30 minutos en una estufa (WTB Binder), evaporando así el disolvente restante y dejando el sustrato con una capa de fotorresina de aproximadamente 1 μm, listo para el proceso de exposición.

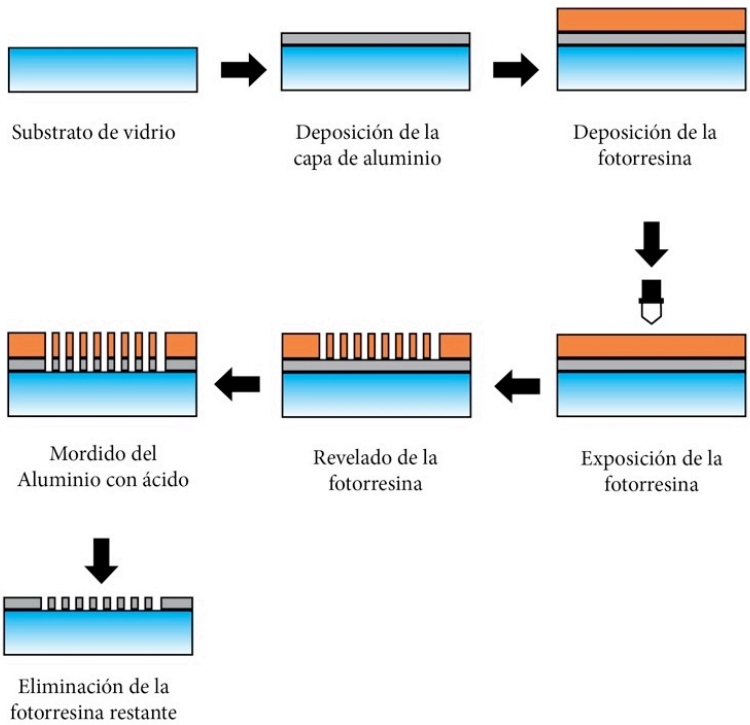


***Figura 59**.- Esquema del proceso para la fabricación de la máscara holográfica.*

En la figura 59 se muestra el esquema del proceso seguido para la escritura de la máscara, tanto en la iluminación por escritura directa con láser como para la litografía por escaneo láser. Tras la exposición la fotorresina se somete a la acción del revelador (Shirpley Microposit MF-321), seguido de un lavado con

agua desionizada que detiene el proceso de revelado. La fotorresina empleada es una fotorresina positiva de tal forma que las áreas expuestas a la luz son eliminadas por el revelador. A continuación, el sustrato es sometido a un baño en una mezcla de ácidos compuesta por 85% en volumen de ácido ortofosfórico (H_3PO_4), 5% de ácido nítrico (HNO_3) y un 10% de agua destilada, con el que se provoca un proceso de mordido. Esta mezcla de ácidos no afecta a la fotorresina pero si elimina rápidamente el aluminio, de tal forma que se elimina el aluminio en las áreas reveladas, y por tanto exentas de fotorresina. El final de este proceso se aprecia visualmente al observarse como las zonas grabadas se vuelven transparentes. En ese momento el sustrato se sumerge en agua destilada para frenar el proceso de grabado. A continuación la fotorresina restante es eliminada mediante un baño en acetona.

4.3.2.1 Litografía por escritura directa con láser

Esta técnica, descrita con detalle en el punto 4.2.3 se utilizó para realizar la litografía de las cuatro redes de difracción que componen la máscara holográfica diseñada en el capítulo 2 resultado que se muestra en la figura 60.

El orificio central se realizó eliminando la fotorresina situada en esta zona con acetona. No se obtuvo un círculo como era deseado, sino un área irregular. Este hecho no modifica el resultado de la estructura litografiada con esta máscara, puesto que las dimensiones de los cinco elementos de la máscara son lo suficientemente grandes como para generarse el holograma deseado en la zona central a pesar de que este vaya distorsionándose hacia los extremos. Las escritura de las redes se realizó a una velocidad de la plataforma de 250 μm/s y con un tiempo de revelado fue de 1 minuto. Las cuatro redes de difracción que forman la máscara tienen un período de 25 μm, se encuentran perpendiculares entre sí y cada una con un área total de 2 x 2 mm^2, con una distancia del centro del orificio al centro de cada red de 24 mm. En la figura 60 se muestra la imagen de la máscara holográfica obtenida empleando esta técnica litográfica.

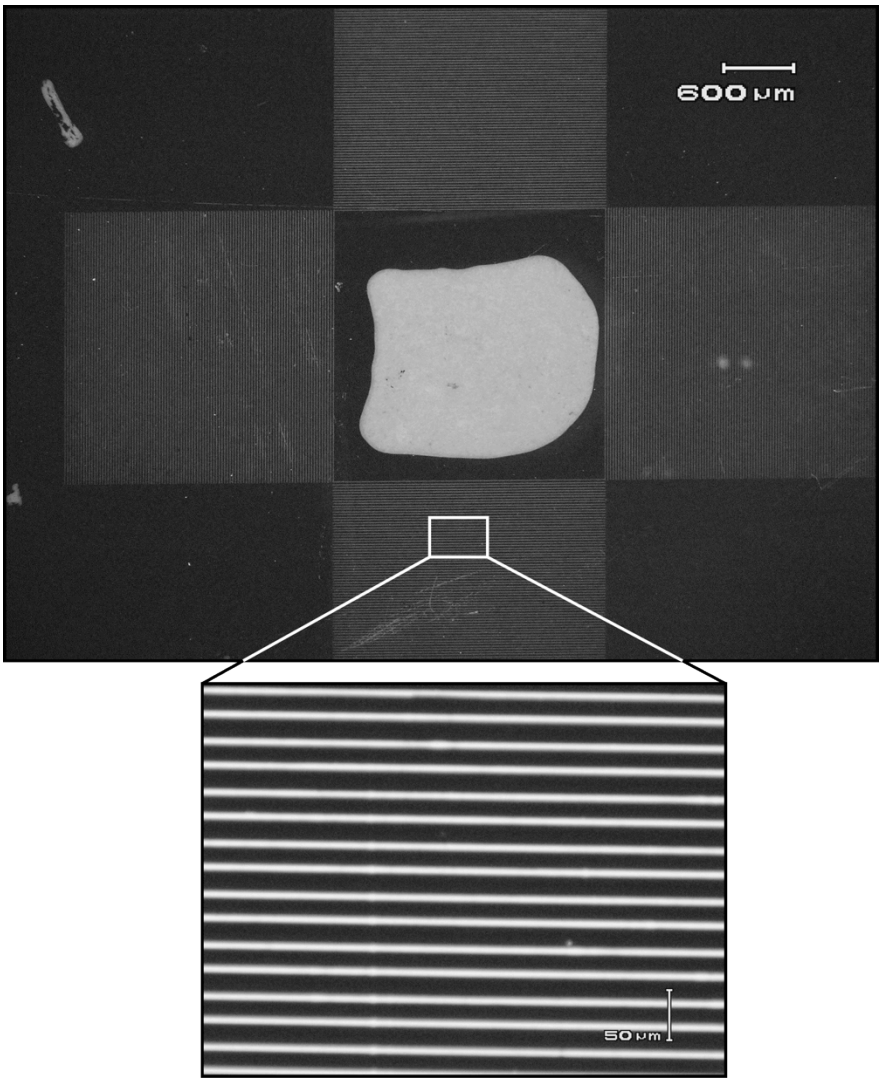


***Figura 60**.- Máscara holográfica compuesta de redes de difracción y orificio central realizada mediante litografía por escritura directa con láser y detalle de una de las redes de difracción de la máscara.*

La imagen principal está realizada con estereomicroscopio y el detalle con el microscopio óptico. Según la ley de Bragg $d \cdot \text{sen}\theta = m \cdot \lambda$, por tanto, empleando el haz láser con λ = 473 nm y las redes de difracción aquí reflejadas, el primer máximo secundario se difractará a un ángulo θ = 1,08º. Teniendo en cuenta las

ecuaciones *18, 27* y *29* del capítulo 2, se obtendrá el holograma de una estructura *woodpile* con una periodicidad de 25 μm en los planos *x* e *y*, y 2,67 mm en el *z*, y que comenzará a formarse a una distancia de 13 cm de la máscara holográfica. Este resultado dista de ser una estructura de diamante en el rango del infrarrojo, sin embargo sirve para comprobar el holograma creado por la máscara holográfica. La mejora del proceso de fabricación de la máscara holográfica en las dimensiones adecuadas para obtener una estructura *woodpile* de diamante en el infrarrojo mediante esta técnica, supone un único y extenso trabajo en si mismo, pues resulta necesario un ajuste muy fino de la potencia, velocidad, grosor de la fotorresina, perfección de la capa de aluminio, tiempos de revelado y ataque ácido, para conseguir grosores de línea de una micra. Por ello para intentar reducir las dimensiones finales de la máscara se consideró más práctico fabricarla mediante la técnica de litografiado por escaneo láser.

4.3.2.2 Litografía por escaneo láser

La máscara holográfica ha sido fabricada también mediante la técnica de litografía por escaneo láser detallada en el punto 4.2.2. Esta es la primera vez que se realizan elementos difraccionales empleando este tipo de litografía [84]. Se utilizó una velocidad de escaneo de 400 Hz durante 1 minuto y 30 segundos, y un tiempo de revelado de la fotorresina de 25 segundos. La máscara consta de un apertura circular central de 0,34 mm de diámetro junto con cuatro redes de difracción de 0,45 x 0,45 mm^2 con período de 10 μm formando un ángulo de 90 º unas respecto a las otras. La figura 61 muestra la imagen del microscopio óptico de la máscara holográfica creada con esta técnica.

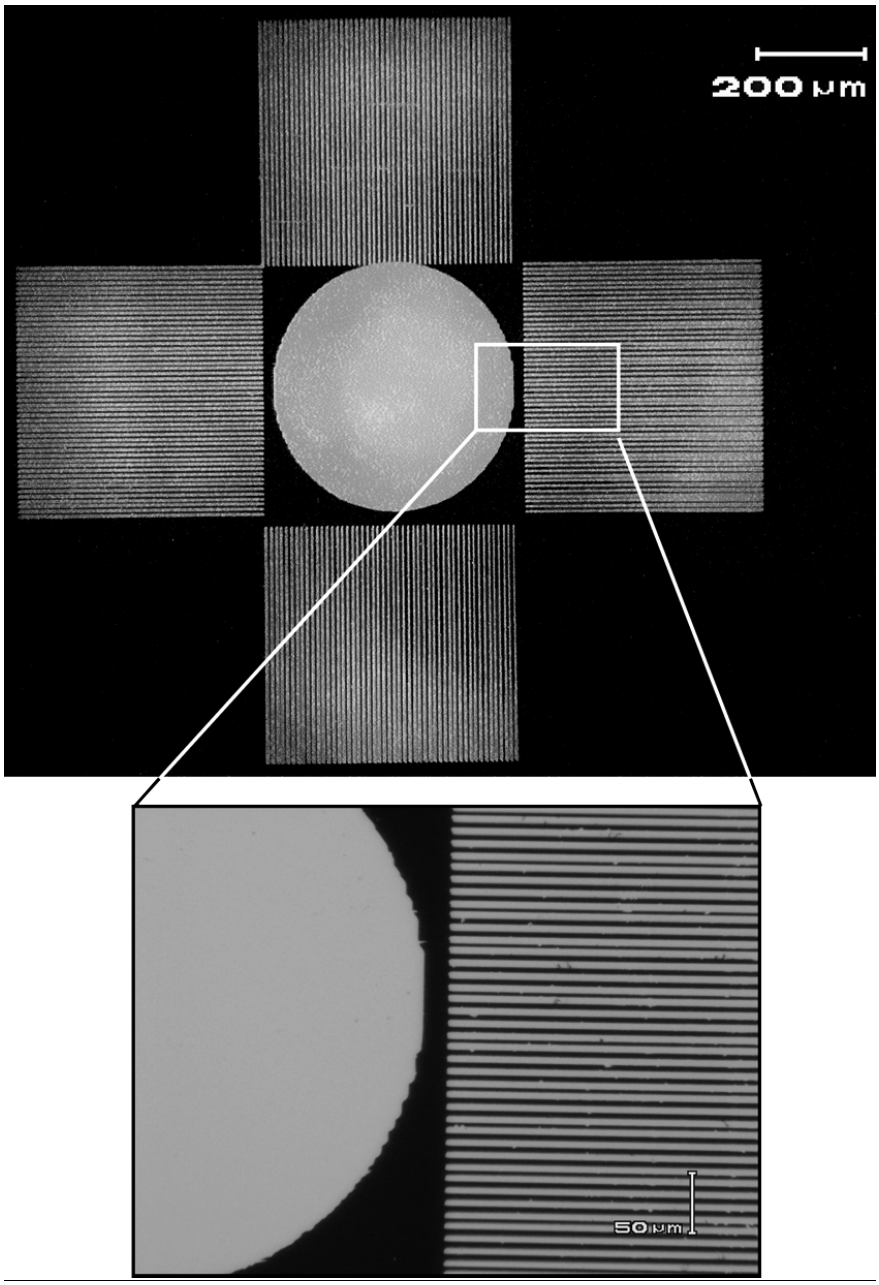


Figura 61.- *Máscara holográfica compuesta de redes de difracción y orificio central realizada con microscopio confocal Leica TCS SP2 y detalle de la máscara holográfica.*

4.4 Estructurado de fotorresinas sintonizables

El estructurado de las fotorresinas sintonizables es uno de los puntos más importantes del presente trabajo ya que uno de los fines últimos del estudio de estos materiales es su posible modelización mediante luz. La iluminación se realizó empleando las técnicas de iluminación por lámpara ultravioleta (ver punto 4.2.3), iluminación con láser y máscara (ver punto 4.2.5) y escritura directa con láser (ver punto 4.2.4). El material y la técnica de deposición de las distintas fotorresinas empleadas se describen en el capítulo 3, y los equipos empleados en cada una de las técnicas litográficas se encuentran reflejados en el apartado 4.2.1.

4.4.1 Iluminación y revelado

4.4.1.1 Iluminación con lámpara ultravioleta

La iluminación con la lámpara ultravioleta, técnica descrita en detalle en el punto 4.2.2, se empleó únicamente con la fotorresina de HFP en butanol (relación molar TBT:HFP:BuOH de 1:1:40), puesto que fue la primera fotorresina en utilizarse y esta litografía, se empleó para disponer de una primera aproximación sobre su fotosensibilidad. Se depositó por *spin-coating* según el procedimiento descrito en el punto 3.3.3. Para revelar las fotorresinas una vez iluminadas y obtener así la estructura deseada, se ensayaron varios disolventes para determinar cual era el más apropiado. Los disolventes ensayados como reveladores fueron la acetona, isopropanol, etanol y butanol. Los ensayos se realizaron sumergiendo dos portaobjetos de vidrio, en los que previamente se había depositado fotorresina de HFP en butanol, uno de ellos expuesto a la luz UV y el otro sin exposición. La acetona y el butanol eliminaban tanto la fotorresina expuesta como la no expuesta rápidamente. El isopropanol no disolvía ninguno de los dos tipos. El etanol disolvía bien el film sin exponer y más lentamente el film expuesto. Esto llevó a la resolución de usar etanol como revelador para estas fotorresinas.

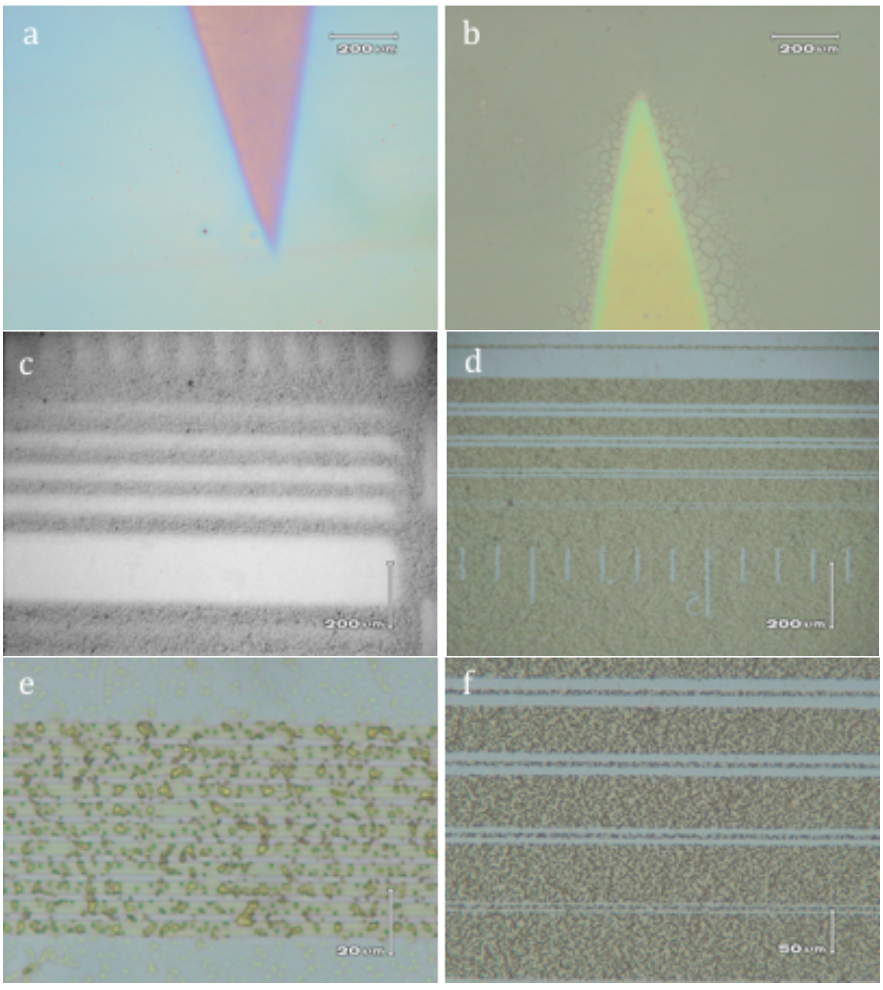


***Figura 62**.- Imágenes tomadas con microscopio óptico. Todas las iluminaciones se realizaron con la lámpara ultravioleta y se revelaron con EtOH a distintos intervalos de tiempo: a) Iluminación de 5 minutos y revelada en 5 segundos, b) iluminación de 2 horas y revelada en 30 segundos, c) iluminación de 1 hora y revelada en 60 segundos, d) iluminación de 90 minutos y revelada en 25 segundos, e) iluminación 90 minutos y revelada en 20 segundos, f) Iluminación de 90 minutos y revelado en 25 segundos.*

En la figura 62 se muestran algunos de los ensayos realizados empleando esta técnica. Estos mostraron como en tiempos de exposición muy cortos la diferencia de solubilidades de la fotorresina iluminada y la no iluminada no era lo suficientemente grande como para ajustar bien el tiempo de revelado y eliminar únicamente la parte de la no expuesta, de manera que incluso en tiempos muy

cortos de revelado se acababa eliminando toda la fotorresina del portaobjetos (figura 62.a). Tiempos excesivamente largos provocaba un efecto de agrietamiento en las zonas no iluminadas, de manera que no llegaba a eliminarse totalmente con el revelado (figura 62.b). Se observó como un tiempo de iluminación de 90 minutos y un revelado de 25 segundos en etanol proveía los mejores resultados. A pesar de que estos datos no son totalmente extrapolables a las otras técnicas litográficas empleadas sí mostraba que era necesario un tiempo de iluminación relativamente largo para obtener buenos resultados y que el tiempo de revelado entorno a 20 segundos, debía ser controlado cuidadosamente a fin de no eliminar totalmente la estructura obtenida.

4.4.1.2 Iluminación directa con láser y máscara

La iluminación directa con láser y máscara se llevó a cabo empleando la técnica descrita en el punto 4.2.4. El modelado de las fotorresinas se realizó utilizando varias máscaras para así ensayar los tiempos de iluminación y revelado, que variaban con respecto a lo ensayado con la lámpara ultravioleta. Estos se realizaron sobre fotorresina de HFP en acetona (relación molar TBT:HFP:acetona de 1:1:10). El procedimiento de revelado se ajustó con respecto a la técnica empleada con la fotorresina de butanol, observándose como tras el revelado con etanol un lavado sucesivo con isopropanol y agua destilada seguido de un secado con aire comprimido y seco proveía los mejores resultados. Fue necesario ajustar de nuevo los valores óptimos en el tiempo de iluminación, ya que no sólo se modifica la fotorresina sino que las longitudes de onda son distintas en ambos equipos, y la irradiancia con la que se ilumina la máscara con el láser no es la misma que con la lámpara ultravioleta. Entre otras, se emplearon la máscara utilizada también para la iluminación con la lámpara ultravioleta y mostrada en la figura 50, la máscara holográfica reflejada en el punto 4.3.2.1 y una máscara con la forma del Sigillum de la Universidad de Santiago de Compostela, mostrada en la figura 64. En la figura 63 se muestran algunos de los ensayos realizados empleando esta técnica para ajustar los tiempos de iluminación y revelado.

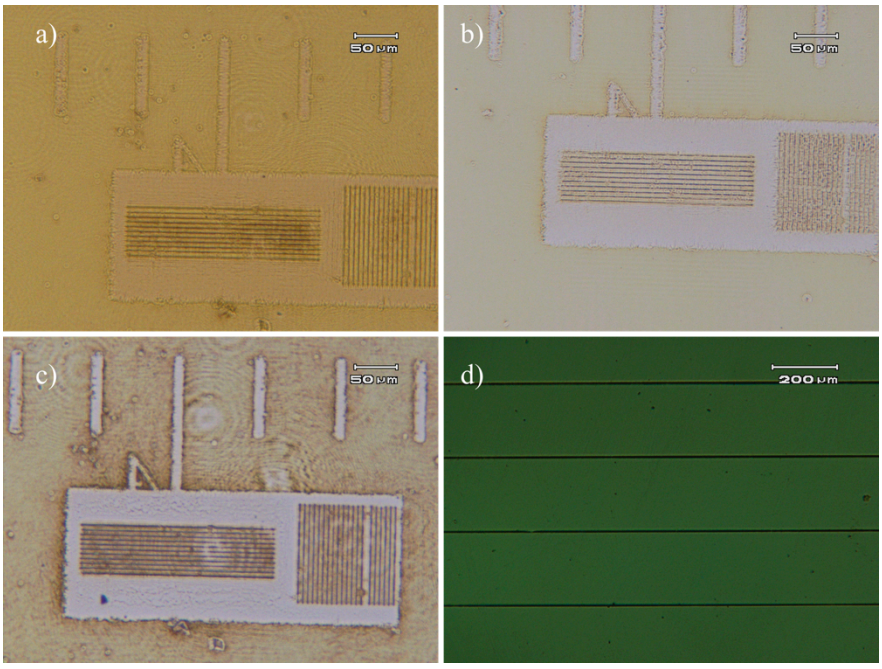


***Figura 63**.- Imágenes tomadas con el microscopio óptico de fotorresina de HFP e iluminada con láser y máscara y reveladas con etanol. a)Iluminación de 15 minutos y revelado de 10 segundos. b) Iluminación de 15 minutos y revelado de 15 segundos. c) Iluminación de 60 minutos y revelado de 20 segundos. d) Iluminación de 60 minutos y revelado de 20 segundos*

En la figura 63.a se observa como el tiempo de iluminación corto y revelado también corto no es suficiente para eliminar toda la fotorresina no sensibilizada. En la figura 63.b se observa como un tiempo de iluminación corto y un revelado durante unos segundos más, que en el caso de la figura 63.a, provoca que se elimine toda la fotorresina no iluminada, pero la capa de la sensibilizada queda extremadamente fina, por tanto el contraste de solubilidad alcanzado con este tiempo de exposición no es lo suficientemente bueno. En la figura 63.c se observa como el tiempo de iluminación y revelado es lo suficientemente óptimo como para que incluso queden marcadas en la fotorresina las finas líneas debidas a la difracción que provocan as partículas de suciedad presente en la máscara. Se encuentra que los mejores resultados en cuanto a la resolución obtenida, se alcanzaban con un tiempo de iluminación de 60 minutos y revelado de 20

segundos en etanol, realizando el lavado con isopropanol, agua destilada y secado descritos anteriormente.

Se empleó también una máscara con forma del Sigillum de la Universidad de Santiago de Compostela, realizada siguiendo exactamente el mismo procedimiento de escritura directa con láser, que el utilizado para la fabricación de la máscara holográfica descrito en el punto 4.3.2.1. La figura 64 muestra la imagen, del estereomicroscopio óptico, de esta máscara.

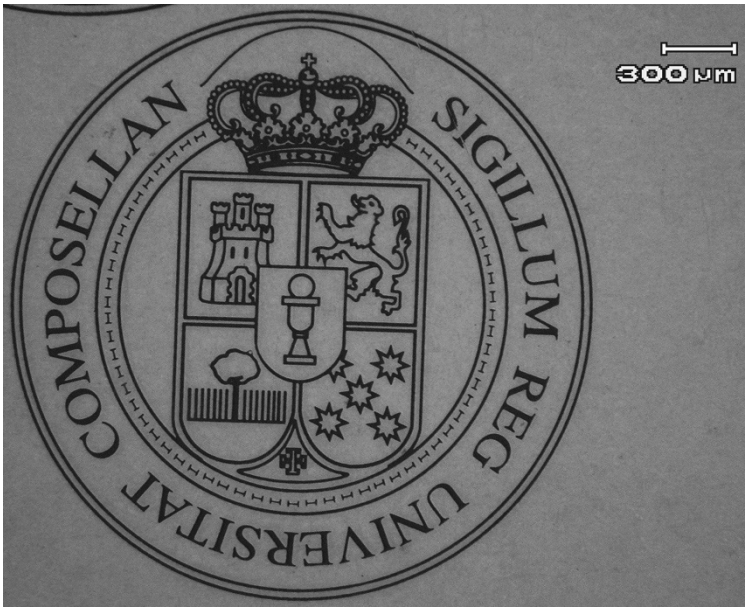


***Figura 63**.- Máscara de Sigillum de la Universidad de Santiago de Compostela realizada mediante escritura directa con láser.*

En la figura 65 se muestra el resultado obtenido utilizando esta máscara, tras iluminar y revelar la fotorresina de HFP. La iluminación se realizó durante 60 minutos, revelando con etanol durante 20 segundos. Como se puede observar la reproducción de la máscara con la fotorresina es de una gran calidad, no existen grietas o deformaciones, y aparecen bien definidos incluso los detalles más pequeños.

***Figura 65**.- Sigillum de la Universidad de Santiago de Compostela realizado con fotorresina de HFP mediante iluminación por láser con máscara.*

Tal y como se ha descrito anteriormente este método litográfico fue el empleado también realizar las iluminaciones con la mascara holográfica descrita en el punto 4.3.2.1. Se comprobó experimentalmente como efectivamente el holograma comenzaba a generarse a una distancia aproximada de 13 cm desde la máscara, tal y como se había previsto según lo reflejado en dicho punto. El holograma generado tiene una periodicidad de 2,67 mm, pero el grosor de la capa de fotorresina obtenida ronda los 400 nm (medido con perfilómetro) y por tanto no es posible obtener más de una capa de la estructura *woodpile.* El portaobjetos con la fotorresina depositada se colocó sobre una plataforma con un tornillo micrométrico para poder desplazarlo y observar los distintos planos que componían el holograma. En la figura 66 se muestran los resultados obtenidos tras iluminar en distintos planos, dos portaobjetos durante 60 minutos y revelar durante 50 segundos. La figura 66.a muestra el resultado de la iluminación situando la capa de fotorresina en el plano del holograma correspondiente a la

intersección las capas con columnas paralelas al eje *x,* con las columnas paralelas al eje *y* del holograma con forma *woodpile* generado. Este resultado también se muestra en la fotografía de la portada de este trabajo, imagen tomada con un microscopio interferométrico. La figura 66.b muestra el resultado de la iluminación situando la capa de fotorresina, del segundo portaobjetos, en el plano del holograma con únicamente líneas paralelas al eje y. Se aumentó el tiempo de revelado puesto que se comprobó que era necesario para eliminar la mayor cantidad de fotorresina en esta configuración de enrejado.

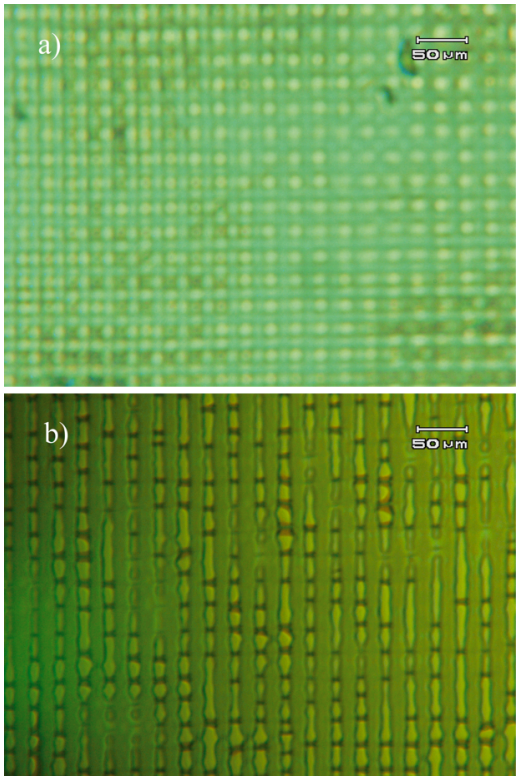


***Figura 66**.- Fotorresina de HFP e iluminada con láser y máscara holográfica y reveladas con etanol: a)Iluminación de 60 minutos y revelado de 50 segundos. b) Iluminación de 60 minutos y revelado de 50 segundos.*

A pesar de no ser posible realizar toda la estructura en un único film, se demuestra como efectivamente se genera el holograma previsto y es posible impresionar la fotorresina sintetizada con este.

4.4.1.3 Iluminación mediante escritura directa con láser

La posibilidad de modelar las fotorresinas por escritura directa con láser permite ampliar el rango de aplicación de estas, demostrando que puede ser empleada, en combinación con otras técnicas, también para la generación de defectos tal y como se describió en el punto 1.1.4. La técnica de escritura directa con láser, descrita en detalle en el punto 4.2.3, es la técnica litográfica, de las 3 empleadas para estructurar la fotorresina, que puede proporcionar líneas más finas por el hecho de trabajar con un haz de luz focalizado. Pero alcanzar una escritura lo más fina posible depende de múltiples factores como la sensibilidad de la fotorresina a la longitud de onda del láser, la potencia empleada, la velocidad de escritura o el tiempo de revelado. Todos estos parámetros están ligados entre sí y ninguno es independiente, de tal forma que alcanzar los parámetros óptimos para cada fotorresina entraña una especial dificultad. A fin de tener el menor número de variables posibles, se fijó la potencia de trabajo, asignando un valor fijo a la modulación del acusto-óptico, alcanzando un valor de irradiancia de 150 $\mu W/cm^2$ a la entrada del objetivo de microscopio con el que se realizó la escritura. Los ensayos se realizaron con las fotorresinas de HFP, HNP y HAP en acetona (relaciones molares de TBT:chalcona:acetona de 1:1:10 para el HFP y 1:1:150 para el HNP y HAP). Como se explicó en el punto 4.2.4 la plataforma debe alinearse para que se encuentre completamente horizontal, de lo contrario durante la escritura el foco deja de estar sobre la fotorresina y la imagen queda deformada. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 67.*a* donde se observa como unas de las líneas están enfocadas y en otra zona no lo están. Además de la inclinación de la plataforma debe tenerse en cuenta la finura del ajuste del enfoque, ya que debido a la baja reflectancia del portaobjetos, puede confundirse el enfoque sobre la superficie superior del portaobjetos con el enfoque sobre la superficie inferior, donde también se produce una reflexión. Un ejemplo de esto último se observa en la figura 67.*b* donde se muestra uno de los ensayos de escritura con forma de Sigillum totalmente deformado debido a este hecho. Depositando una capa de aluminio sobre una parte del portaobjetos en la misma superficie donde se deposita la fotorresina, y realizando los ajustes de

inclinación y enfoque en esta zona, la reflexión se realizará sobre la capa de aluminio y por tanto no será posible realizar el enfoque de forma incorrecta.

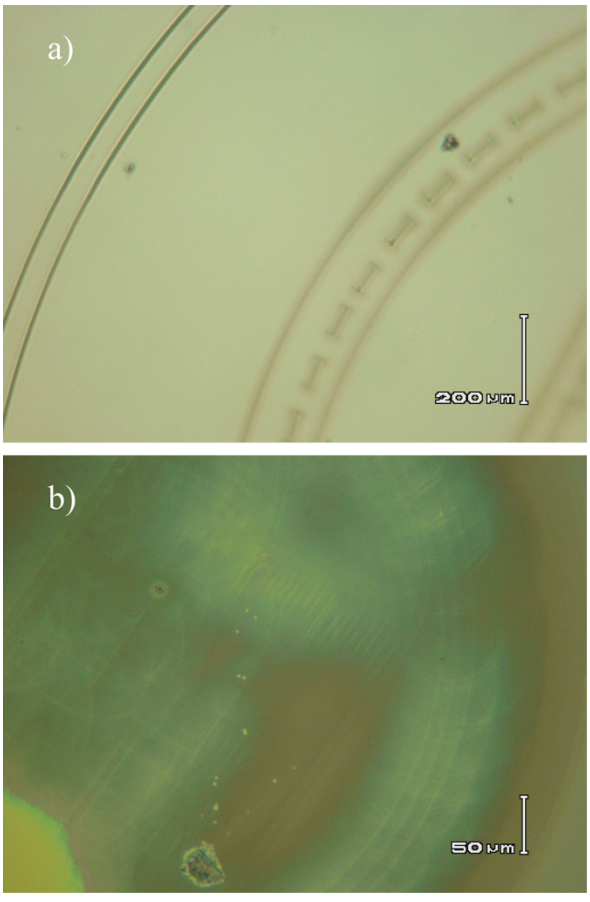


***Figura 67**.- Escrituras sobre fotorresina de HFP en acetona fallidas por: a) portaobjetos inclinado por mal alineamiento de la plataforma, b) fuera de foco.*

En la figura 68 se muestra la imagen obtenida mediante escritura directa sobre fotorresina de HFP, empleando en el programa de escritura un archivo pdf que contiene el Sigillum de la Universidad de Santiago de Compostela, y un factor de escala de 0,1, a una velocidad de escritura de 5 mm/s, y con un revelado posterior de 15 segundos con etanol seguido de un lavado con isopropanol, agua destilada y un secado con aire comprimido y seco.

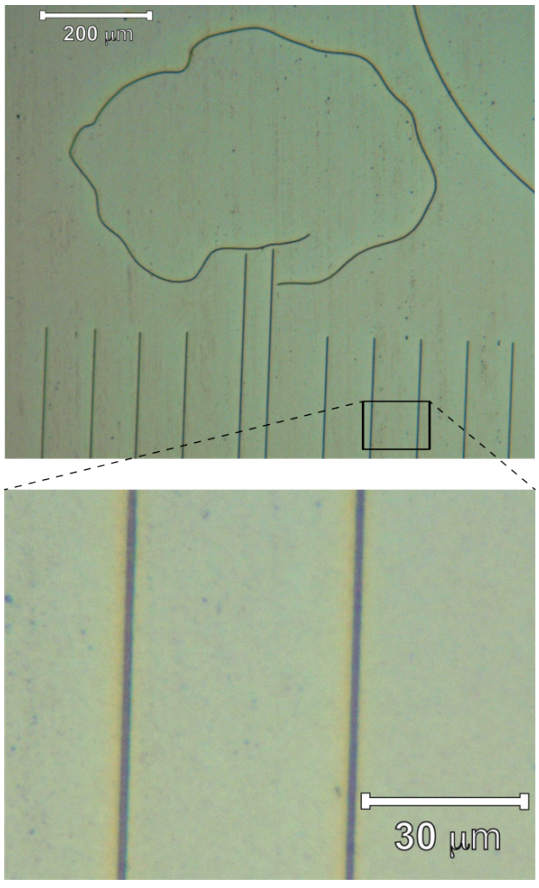


***Figura 68**.- Escritura directa realizada con láser azul sobre fotorresina de HFP en acetona.*

En la figura 68 se observa la perfección de las líneas, de 1,5 μm de grosor, obtenidas mediante la escritura directa sobre la fotorresina de HFP, mostrando gran uniformidad en los bordes de línea y ausencia de delaminaciones o roturas. La figura 69 muestra las imágenes obtenidas con el microscopio óptico del Sigillum, tras la escritura directa sobre fotorresina de *a)* HNP y *b)* HAP. En ambos casos la litografía se realizó con un factor de escala de 0,01, a una velocidad de escritura de 10 μm/s, y un tiempo de revelado de 12 segundos en etanol seguido del consiguiente lavado con isopropanol, agua destilada y secado con aire comprimido limpio y seco.

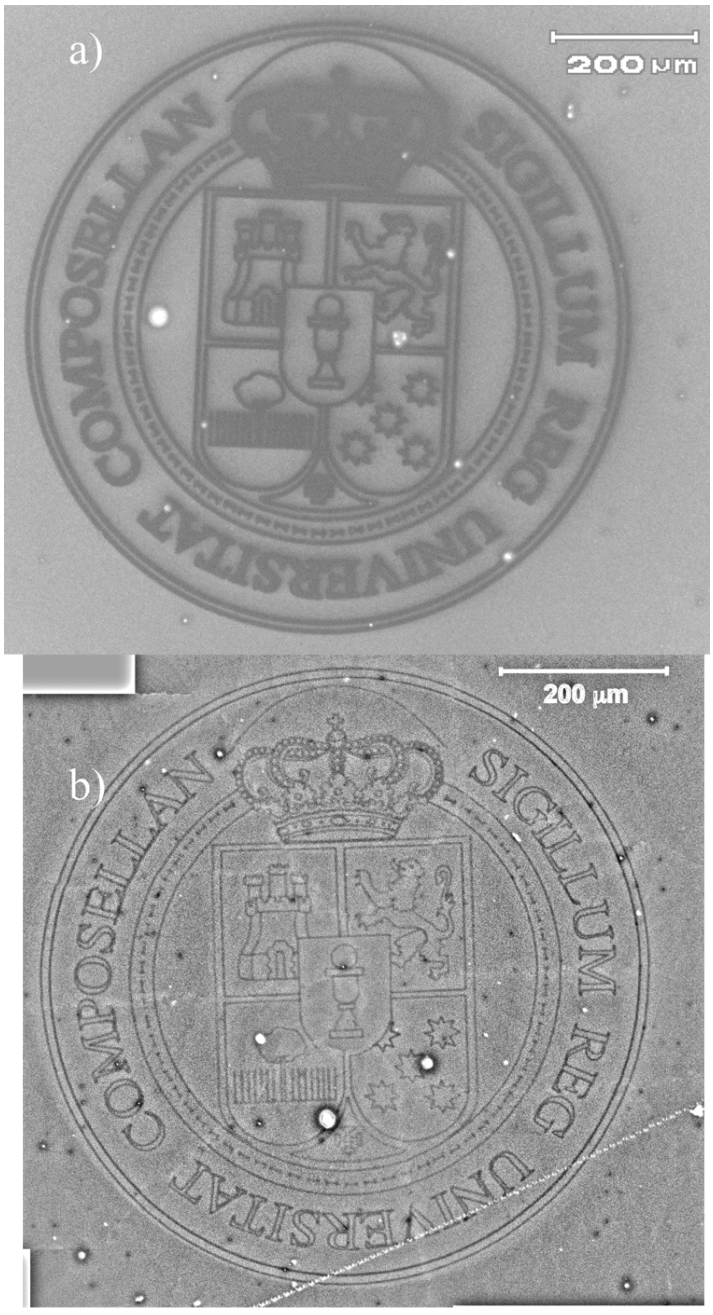


***Figura 69**.- Escritura directa realizada con láser azul sobre fotorresina de a)HNP, b) HAP.*

Se ha obtenido el mayor contraste posible teniendo en cuenta que las fotorresinas son prácticamente transparentes en el rango visible. En la figura 69 se observa como también en las fotorresinas de HNP y HAP se obtienen unos resultados muy buenos. Las tres fotorresinas fueron modeladas con el mismo láser lo que influye sin duda en la resolución obtenida, puesto que la sensibilidad de cada una a esta longitud de onda es distinta. Estos resultados muestran como efectivamente todas las fotorresinas sintetizadas pueden ser modeladas mediante con luz láser, de una forma simple.

4.4.2 Calcinado

En el capítulo 3 se mostró como la calcinación a 550 ºC de un film sin estructurar de fotorresina de HFP en acetona (en relación molar TBT:HFP:acetona 1:1:10) no generaba ninguna grieta en este, pero quedaba por comprobar si ocurría lo mismo con la fotorresina estructurada. La figura 70 muestra el resultado de calcinar la estructura con el Sigillum, obtenida con la técnica de iluminación por láser con máscara, antes (figura 70.a) y tras ser calcinado a 600 ºC (figura 70.b). La calcinación se llevó a cabo empleando una rampa de subida de 5 ºC/min hasta alcanzar los 600 ºC, a continuación se mantuvo esta temperatura durante 30 minutos, para luego continuar con una rampa descendente hasta alcanzar la temperatura ambiente. En la figura 71 se muestra la estructura realizada mediante iluminación por láser con la máscara holográfica, antes (figura 71.a) y después de ser calcinado a 600 ºC (figura 71.b). Para esta calcinación se empleó una rampa ascendente de 10 ºC/min hasta alcanzar los 600 ºC, temperatura que se mantuvo constante durante 120 minutos, procediéndose a continuación con una rampa descendente hasta alcanzar la temperatura ambiente.

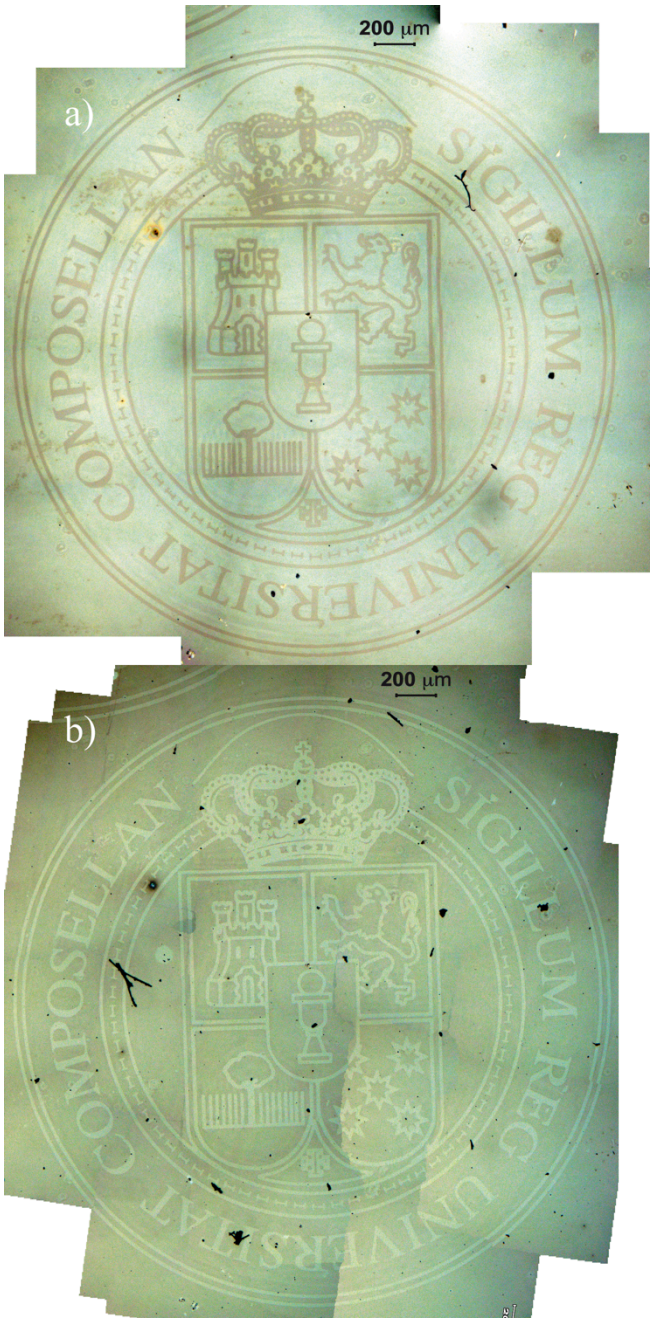


Figura 70.- *Sigillum de la Universidad de Santiago de Compostela realizado con fotorresina de HFP mediante iluminación por láser con máscara, a) antes de calcinar y b) tras calcinar a 600 ºC.*

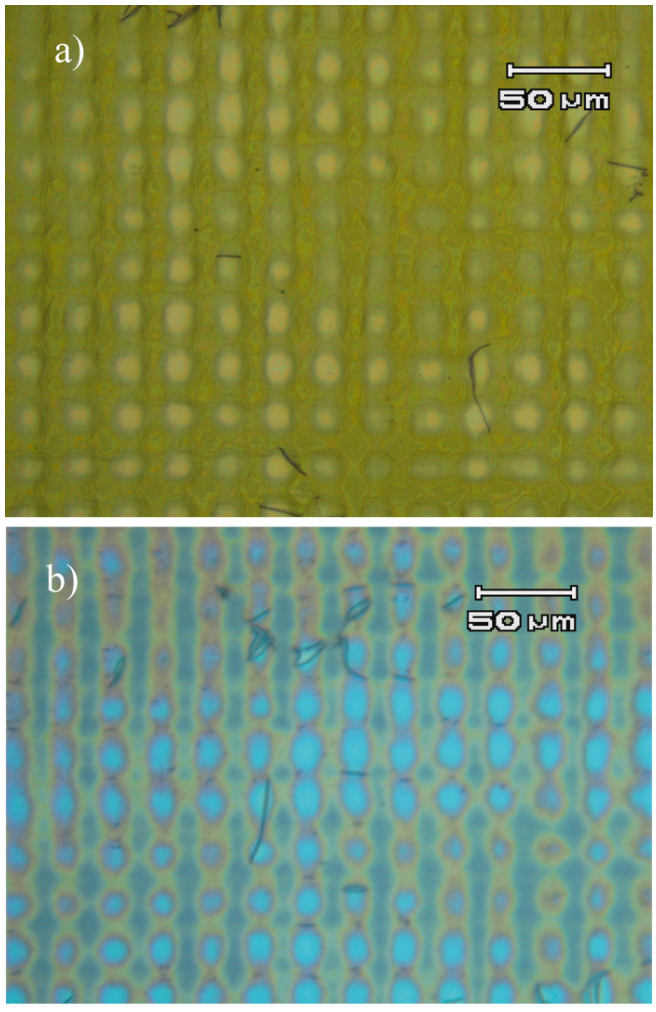


***Figura 341**.- Estructura realizada con fotorresina de HFP mediante iluminación por láser con máscara holográfica, a) antes de calcinar y b) tras la calcinación a 600 ºC*

Los resultados mostrados en las figuras 70 y 71, prueban como es posible la estructuración a escala micrométrica de las fotorresinas sintetizadas, y su calcinado posterior sin que se aprecie agrietamiento ni deformación de las estructuras. El resultado es muy satisfactorio, pues experimentos similares anteriores mostraban unas contracciones, grietas y deslaminación muy grandes para estructuras calcinadas únicamente a 400 ºC [37].

Se demuestra así que es posible impresionar la fotorresina con el holograma generado por la máscara holográfica y que una vez calcinada, la estructura no sufre ninguna deformación. Este resultado, junto con el elevado índice de refracción que se obtiene a partir de una calcinación de 350 ºC descrito en el punto 3.4.5, abre la puerta al empleo de estas fotorresinas para la fabricación en serie de cristales fotónicos mediante holografía, sin más que realizar un calcinado posterior a baja temperatura.

Resumen y conclusiones

En esta memoria se presenta, discute y evalúa una nueva técnica y material que permitan avanzar hacia la producción en serie de cristales fotónicos tridimensionales con *bandgap* en el infrarrojo. La revisión detallada de las técnicas empleadas hasta la actualidad para la fabricación de cristales fotónicos, llevó a determinar la holografía como la técnica más adecuada para realizar la fabricación de cristales fotónicos tridimensionales de forma masiva. Ello se debe principalmente a su capacidad para generar estas estructuras con una única exposición de luz, lo que redunda en la minimización de los defectos intrínsecos generados en la estructura, aunque también se ha tenido en cuenta la mínima degradación y mantenimiento de los componentes implicados en el proceso.

Se ha demostrado matemáticamente que la máscara holográfica diseñada en el presente trabajo permite la generación de un holograma en tres dimensiones, con forma de estructura *woodpile* tipo diamante. El empleo de esta como *master* facilitará el proceso de fabricación de las citadas estructuras, ya que su configuración permite simplificar el alineamiento preciso para generar el holograma. La máscara fue fabricada mediante dos técnicas litográficas: por escritura directa con láser y mediante escaneo láser, demostrándose posteriormente como genera un holograma con forma de estructura *woodpile*. En este trabajo se empleó por primera vez la litografía mediante escaneo láser para la fabricación de estructuras difraccionales como las que forman la máscara holográfica.

Tras un detallado análisis, se concluyó que el material más adecuado para emplear en holografía para la fabricación de las estructuras deseadas con *bandgap* en el infrarrojo, son las fotorresinas de titanio formadas a partir de la reacción entre el butóxido de titanio y una chalcona. Su elección se debió principalmente a su capacidad para transformarse en dióxido de titanio una vez calcinadas, por ser este transparente en el infrarrojo y poseer un índice de refracción elevado, ambas características necesarias para que un material pueda ser empleado en la fabricación de un cristal fotónico con *bandgap* en el infrarrojo. La elección también estuvo determinada por su fotosensibilidad en el

rango del visible, lo que permite emplear láseres con rango de emisión en el espectro visible, cuyo coste habitualmente es sensiblemente inferior a los ultravioleta o los de alta potencia.

Se sintetizaron tres chalconas con diferente sustituyente aromático para emplear como agente quelatante en la síntesis de las fotorresinas. Se obtuvieron cuatro fotorresinas empleando las tres chalconas sintetizadas y una comercial, mostrándose como la fotorresina obtenida con la reacción entre el tetrabutóxido de titanio y la (E)-1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-prop-2-en-1-ona (HFP), es la que permite alcanzar una mayor concentración de quelato. La inestabilidad de esta reacción motivó la realización de ensayos empleando distintos disolventes, comprobándose como la utilización de acetona seca, permite obtener la mayor concentración de quelato en la disolución, alcanzándose concentraciones cuatro veces superiores a las obtenidas hasta el momento con fotorresinas similares. Habitualmente este tipo de reacciones deben realizarse en condiciones controladas de humedad y temperatura para evitar la formación de un precipitado. Sin embargo se demostró que empleando acetona seca como disolvente, la reacción podía ser llevada a cabo en condiciones normales de humedad y temperatura con una gran reproducibilidad. Por lo que el empleo de la acetona seca en estas reacciones supone un hito en la síntesis de estas fotorresinas.

Los espectros UV-Vis realizados a las cuatro fotorresinas sintetizadas permitieron confirmar que la banda de absorción se desplaza hacia mayores longitudes de onda a medida que aumenta la conjugación en el agente quelatante empleado. Esto demostró como es posible sintetizar fotorresinas de este tipo que puedan ser sintonizadas en función del láser disponible, adaptando su banda de absorción a la radiación emitida por este. La sensibilidad de la fotorresina a la longitud de onda del láser empleado quedó probada al observarse como disminuye el máximo de absorción correspondiente al enlace del quelato, a medida que aumenta el tiempo de exposición a la radiación. Se demostró también como la sensibilidad de la fotorresina a la iluminación ambiental es prácticamente nula, lo que permite trabajar en condiciones menos restrictivas de iluminación.

Mediante análisis termogravimétrico se probó que el aumento de concentración de quelato en las fotorresinas implica una menor pérdida de masa respecto a fotorresinas similares, alcanzándose una pérdida de masa total del 76,5 % a 700 ºC. Esto repercutirá en una mayor integridad estructural y una menor deformación de las estructuras creadas. Se observó como a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, el índice de refracción de la fotorresina aumenta, pasando de un valor de 1,76 de la fotorresina sin calcinar a 1,92 tras calcinar a 350 ºC, índice de refracción suficientemente elevado como para generar un *bandgap* fotónico con una estructura tipo diamante. Esto demuestra que no es necesaria la calcinación a altas temperaturas para obtener un índice de refracción elevado, lo que aumenta las posibles aplicaciones de estas fotorresinas, no solamente como material para la fabricación de cristales fotónicos, sino para la fabricación de componentes en óptica integrada o recubrimiento de elevado índice de refracción en diodos o sensores.

La obtención de un film uniforme y sin grietas es imprescindible para cualquiera de las posibles aplicaciones descritas anteriormente. El método más comúnmente utilizado para la formación de films de fotorresinas, la deposición por *spin-coating*, se mostró como inviable en el caso de las fotorresinas que emplean acetona como disolvente, debido a la formación una gran cantidad de grietas en el film. Por lo que el método óptimo para la obtención de films completamente uniformes con estas fotorresinas resultó ser la deposición de *dip-coating* en varias capas. Demostrándose que tras el calcinado a 550 ºC se mantiene esta uniformidad y no se presentan grietas. Se probaron cuatro alcoholes como posibles disolventes para realizar el revelado, probándose como el etanol es el que permite un mayor contraste en el revelado entre las zonas iluminadas y las no iluminadas de la fotorresinas. Un proceso de revelado en cuatro etapas: revelado en etanol, limpieza con isopropanol, limpieza con agua destilada y secado con aire comprimido, demostró ser el que proporciona mejores resultados para revelar la fotorresina.

Se demostró que estas fotorresinas pueden ser modeladas mediante lámpara ultravioleta o luz láser, tanto en escritura directa como holografía. Se ha desarrollado la técnica litográfica de escritura directa con láser de tal forma que permite la creación de estructuras complejas con gran resolución, quedando esto probado tanto en las máscaras creadas empleando esta técnica como las estructuras generadas sobre las fotorresinas sintetizadas. Esto probó la gran resolución que es posible alcanzar en la estructuración de las fotorresinas empleando escritura directa con láser, lo que puede conducir a la posibilidad de emplear esta técnica y material para realizar sistemas de guiado óptico o cristales fotónicos bidimensionales entre otros.

Se demostró también que el holograma generado por la máscara holográfica se reproduce fielmente en la fotorresina sintetizada, probando así la posibilidad de usar esta como material para emplear con holografía. Las estructura creadas mediante iluminación con luz láser no presentan deformaciones, grietas ni delaminaciones tras ser calcinadas a 600 ºC. Este resultado junto con la posibilidad de crear estructuras complejas con una gran resolución y un índice de refracción elevado, deja la puerta abierta a la utilización de las fotorresinas sintonizables en un gran número de aplicaciones, desde la generación de cristales fotónicos tridimensionales con bandgap en el infrarrojo empleando la máscara holográfica aquí presentada, a sistemas de guiado en óptica integrada utilizando la técnica de escritura directa con láser desarrollada.

Bibliografía

1. Joannopoulos, J.D., et al., *Photonic Crystals, Molding the Flow of Light*2007: Princeton University Press.
2. Yablonovitch, E., *Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics.* Physical Review Letters, 1987. **58**(20): p. 2059-2062.
3. John, S., *Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices.* Physical Review Letters, 1987. **58**(23): p. 2486-2489.
4. Vukusic, P. and J.R. Sambles, *Photonic structures in biology.* Nature, 2003. **424**(6950): p. 852-855.
5. Joannopoulos, J.D., P.R. Villeneuve, and S. Fan, *Photonic Crystals: Putting a New Twist of Light.* Nature, 1997. **386**: p. 143-149; 143.
6. López, C., *Materials Aspects of Photonic Crystals.* Advanced Materials, 2003. **15**(20): p. 1679-1704.
7. Tang, Z., et al., *Negative refraction in a honeycomb-lattice photonic crystal.* Solid State Communications, 2007. **141**: p. 183-187.
8. Jang, J.-H., et al., *3D Micro- and Nanostructures via Interference Lithography.* Advanced Functional Materials, 2007. **17**: p. 3027-3041.
9. Maruo, S. and J.T. Fourkas, *Recent progress in multiphoton microfabrication.* Laser & Photonics Reviews, 2008. **2**(1-2): p. 100-111.
10. Yablonovitch, E., *Photonic band-gap structures.* Journal of The Optical Society of America B, 1993. **10**(2): p. 283-295.
11. Chan, Y.S., C.T. Chan, and Z.Y. Liu, *Photonic Band Gaps in Two Dimensional Photonic Quasicrystals.* Physical Review Letters, 1998. **80**(5): p. 956-959.
12. Man, W., et al., *Experimental measurement of the photonic properties of icosahedral quasicrystals.* Nature, 2005. **436**: p. 993-996.
13. Zoorob, M.E., et al., *Complete photonic bandgaps in 12-fold symmetric quasicrystals.* Nature, 2000. **404**(6779): p. 740-743.
14. Yablonovitch, E., *Photonic Crystals: Semiconductors of Light.* Scientific American, 2001. **285**(6): p. 46-53.
15. Kittel, C., *Introducción a la física del estado sólido*. Vol. 3. 2003: Reverté. 781.
16. Sözüer, H.S. and J.P. Dowling, *Photonic band calculation for woodpile structures.* Journal of Modern Optics, 1994. **41**(2): p. 231-239.
17. Pang, Y.K., et al., *Realization of woodpile structure using optical interference holography.* Optics Express, 2006. **14**(20): p. 9113-9119.
18. Norris, D.J., et al., *Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work?* Advanced Materials, 2004. **16**(16): p. 1393-1399.

19. Ozin, G.A. and S.M. Yang, *The Race for the Photonic Chip: Colloidal Crystal Assembly in Silicon Wafers.* Advanced Functional Materials, 2001. **11**(2): p. 95-104.

20. Xia, Y., et al., *Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications.* Advanced Materials, 2000. **12**(10): p. 693-713.

21. Gottardo, S., et al., *Resonance-driven random lasing.* Nature photonics, 2008. **2**(7): p. 429-432.

22. Piner, R.D., et al., *"Dip-Pen" Nanolithography.* Science, 1999. **283**(5402): p. 661-663.

23. Zhang, H., et al., *High-Throughput Dip-Pen-Nanolithography-Based Fabrication of Si Nanostructures.* Small, 2007. **3**(1): p. 81-85.

24. Ferrand, P., et al., *Direct electron-beam lithography on opal films for deterministic defect fabrication in three-dimensional photonic crystals.* Microelectronic Engineering, 2004. **73-74**: p. 362-366;.

25. Ferrand, P., et al., *Structuring of self-assembled three-simensional photonic crystals by direct electron-beam lithography.* Applied Physics Letters, 2003. **83**(25): p. 5289-5291.

26. Saifullah, M.S.M., et al., *Sub-10nm Electron Beam Nanolithography Using Spin-Coatable TiO2 Resists.* Nano Letters, 2003. **3**(11): p. 1587-1591.

27. Yao, J., et al., *Patterning Colloidal Crystals by Lift-up Soft Lithography.* Advanced Materials, 2004. **16**(1): p. 81-84.

28. Gratson, G.M., et al., *Direct-Write Assembly of Three-Dimensional Photonic Crystals: Conversion of Polymer Scaffolds to Silicon Hollow-Woodpile Structures.* Advanced Materials, 2006. **18**(4): p. 461-465.

29. Lewis, J.A. and G.M. Gratson, *Direct writing in three dimensions.* Materials Today, 2004. **7**(7-8): p. 32-39.

30. Duoss, E.B., M. Twardowski, and J.A. Lewis, *Sol-Gel Inks for Direct-Write Assembly of Functional Oxides.* Advanced Materials, 2007. **19**(21): p. 3485-3489.

31. Deubel, M., *Direct laser writing of three-dimensional photonic crystals templates for telecommunications.* Nature, 2004. **3**(Journal Article): p. 444-447.

32. Maruo, S., *Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization.* Optics Letters, 1997. **22**(2): p. 132-134.

33. LaFratta, C.N., et al., *Multiphoton Fabrication.* Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**: p. 6238-6258.

34. Guo, X.D., et al., *Femtosecond laser-induced periodic surface structure on ZnO.* Materials letters, 2008. **62**(Journal Article): p. 1769-1771.

35. Li, L. and J.T. Fourkas, *Multiphoton polymerization.* Materials Today, 2007. **10**(6): p. 30-37.

36. Wong, S., et al., *Direct Laser Writing of Three-Dimensional Photonic Crystals with a Complete Photonic Bandgap in Chalcogenide Glasses.* Advanced Materials, 2006. **18**: p. 265-269.

37. Passinger, S., et al., *Direct 3D Patterning of TiO2 Using Femtosecond Laser Pulses.* Advanced Materials, 2007. **19**: p. 1218-1221.

38. Seet, K.K., *Three- Dimensional Spiral-Architecture Photonic Crystals Obtained by Direct Laser Writing.* Advanced Materials, 2005. **17**(5): p. 541-545.

39. Gabor, D., *A New Microscopic Principle.* Nature, 1948. **161**(4098): p. 777-778.

40. Xu, J., et al., *Icosahedral quasicrystals for visible wavelengths by optical interference holography.* Optics Express, 2007. **15**(7): p. 4288-4295.

41. Campbell, M., *Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography.* Nature, 2000. **404**(6773): p. 53-56.

42. Toader, O., *Photonic Band Gap Architectures for Holographic Lithography.* Physical Review Letters, 2004. **92**(4): p. 043905.

43. Toader, O., T.Y.M. Chan, and S. John, *Diamond photonic band gap synthesis by umbrella holographic lithography.* Applied Physics Letters, 2006. **89**: p. 101117-1-3.

44. Tam, W.Y., *Woodpile and diamond structures by optical interference holography.* Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2007. **9**: p. 1076-1081.

45. Dong, G.Y., et al., *Holographic design and band gap evolution of photonic crystals formed with five-beam symmetric umbrella configuration.* Optics Express, 2006. **14**(18): p. 8096-8102.

46. Jeon, S., *Fabricating complex three-dimensional nanostructures with high-resolution conformable phase masks.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 2004. **101**(34): p. 12428-12433.

47. Chan, T.Y.M., O. Toader, and S. John, *Photonic band-gap formation by optical-phase-mask lithography.* Physical Review E, 2006. **73**: p. 046610.

48. Hecht, E. and A. Zajac, *Óptica*1989: Addison-Wesley. 585.

49. Berger, V., O. Gauthier-Lafaye, and E. Costard, *Fabrication of a 2D photonic bandgap by a holographic method.* Electronics Letters, 1997. **33**(5): p. 425-426.

50. Divliansky, I., et al., *Fabrication of three-dimensional polymer photonic crystal structures using single diffraction element interference lithography.* Applied Physics Letters, 2003. **82**(11): p. 1667-1669.

51. Divliansky, I., et al., *Fabrication of two-dimensional photonic crystal using interference lithography and electrodeposition of CdSe.* Applied Physics Letters, 2001. **79**(21): p. 3392-3394.

52. Klein-Wiele, J.H., J. Bekesi, and P. Simon, *Sub-micron patterning of solid materials with ultraviolet femtosecond pulses.* Applied Physics A, 2004. **79**: p. 775-778.

53. Kondo, T., *Holographic lithography of periodic two- and three-dimensional microstructures in photoresist SU-8.* Optics Express, 2006. **14**(17): p. 7943-7953.

54. Kondo, T., et al., *Femtosecond laser interference technique with diffractive beam splitter for fabrication of three-dimensional photonic crystals.* Applied Physics Letters, 2001. **79**(6): p. 725-727.

55. Tétreault, N., H. Míguez, and G.A. Ozin, *Silicon Inverse Opal - A Platform for Photonic Bandgap Research.* Advanced Materials, 2004. **16**(16): p. 1471-1476.

56. Blanco, A., et al., *Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5micrometres.* Nature, 2000. **405**(6785): p. 437-440.

57. Scrimgeour, J., *Three-Dimensional Optical Lithography for Photonic Microstructures.* Advanced Materials, 2006. **18**: p. 1557-1560.

58. Moon, J.H., et al., *Core-shell diamond-like silicon photonic crystals from 3D polymer templates created by holographic lithography.* Optics Express, 2006. **14**(13): p. 6297-6302.

59. Paivasaari, K., V.K. Tikhomirov, and J. Turunen, *High refractive index chalcogenide glass for photonic crystal applications.* Optics Express, 2007. **15**(5): p. 2336-2340.

60. Serbin, J., et al., *Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic–organic hybrid materials for applications in photonics.* Optics Letters, 2003. **28**(5): p. 301-303.

61. Kintaka, K., J. Nishii, and N. Tohge, *Diffraction gratings of photosensitive ZrO2 gel films fabricated with the two-ultraviolet-beam interference method.* Applied Optics, 2000. **39**(4): p. 489-493.

62. Imao, T., *Preparation of new photosensitive TiO2 gel films using chemical additives including nitrogen and their patterning.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2006. **39**: p. 119-122.

63. Tohge, N., *Effects of UV-Irradiation on the Formation of Oxide Thin Films from Chemically Modified Metal-Alkoxides.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1994. **2**: p. 581-585.

64. Segawa, H., *Fabrication of periodic Arrays of top-gathering Titania-organic hybrid pillars derived from multi-beam laser interference.* Journal of The Ceramic Society of Japan, 2008. **116**(Journal Article): p. 251-259.

65. Segawa, H., et al., *Fine Patterning of Hybrid Titania Films by Ultraviolet Irradiation.* Journal of The American Ceramic Society, 2003. **86**(5): p. 761-764.

66. Kikuta, K., *Photoreaction of Titanium-Based Metal-Organic Compounds for Ceramic Fine Patterning.* Journal of The American Ceramic Society, 1999. **82**(6): p. 1569-1572.

67. Blanchard, J., et al., *Investigation on hydrolysis-condensation reactions of titanium (IV) butoxide.* New Journal of Chemistry, 1995. **19**: p. 929-941.

68. Schubert, U., *Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing.* Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(Journal Article): p. 3701-3715.

69. Ponton, A., *Physico-chemical control of sol-gel transition of titanium alkoxide-based materials studied by rheology.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**: p. 45-53.

70. Ponton, A., *Rheology of titanium oxide based gels: determination of gelation time versus temperature.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **162**(Journal Article): p. 177-192.

71. Imao, T., et al., *Photopatterning of Titanium Oxide Gel Films Prepared from Titanium Alkoxide Modified with Hidroxyl-Substituted Aromatic Ketones.* Journal of The Ceramic Society of Japan, 2006. **114**(3): p. 238-240.

72. Tohge, N., *Characteristics of Diffraction Gratings Fabricated by the Two-Beam Interference Method Using Photosensitive Hybrid Gel Films.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000. **19**(Journal Article): p. 119-123.

73. Berlman, I.B., *Handbook of Fluorescence spectra of aromatic molecules*. 2 ed1971.

74. Tohge, N., *Fabrication of Two-Dimensional Gratings Using Photosensitive Gel Films and Their Characterization.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003. **26**(Journal Article): p. 903-907.

75. Noma, N., *Preparation of New Photosensitive ZrO2 Gel Films Using Hidroxyl-Substituted Aromatic Ketones as Chemical Modification Reagents and their Patterning.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004. **31**(Journal Article): p. 253-256.

76. Flaim, T., Y. Wang, and R. Mercad, *High Refractive Index Polymer Coatings for Optoelectronics Application.* Proceedings of SPIE, 2003. **5250**.

77. Braun, P.V., S.A. Rinne, and F. García-Santamaría, *Introducing Defects in 3D Photonic Crystals: State of the Art.* Advanced Materials, 2006. **18**(20): p. 2665-2678.

78. Born, M. and E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, intereference and diffraction of light*. Vol. 6. 1986: Oxford Pergamon Press. 808-808.

79. Lin, Y., et al., *Five beam holographic lithography for simultaneous fabrication of three dimensional photonic crystal templates and line defects using phase tunable diffractive optical element.* Optics Express, 2009. **17**(19): p. 16625-16631.

80. Muthukumar, M., et al., *Studies on ruthenium(III) chalcone thiosemicarbazone complexes as catalysts for carbon–carbon coupling.* Journal of Coordination Chemistry, 2010. **63**(2): p. 296-306.

81. Patterson, A.L., *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination.* Physical Review, 1939. **56**(10).

82. Miller, J.S., et al., *Laser-scanning lithography (LSL) for the soft lithographic patterning of cell-adhesive self-assembled monolayers.* Biotechnology and bioengineering, 2006. **93**(6): p. 1060-1068.

83. Salgueiro, J.R., *Diseño de dispositivos ópticos de modo separable y desarrollo de tecnologías de litografía láser para su integración*, in *Área de Óptica, Departamento de Física Aplicada*2001, Universidade de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela.

84. Maceira, P., et al., *Diffractive masks by confocal microscopy*. Proceedings of SPIE, 2011. **8001**: p. 80013L1-80013L4.

Anexo

Fotorresinas de titanio para la elaboración de cristales fotónicos con litografía holográfica

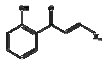
Paula Maceira Lema[1], Vicente Moreno de las Cuevas[2], José Ramón Salgueiro Piñeiro[3], Eddy Sotelo Pérez[4], Francisco Guitián Rivera[1] y Álvaro Gil González[1].

[1]*Instituto de Cerámica, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Sur, 15782 Santiago de Compostela, Spain.*
[2]*Departamento de Física Aplicada, Escola Universitaria de Óptica e Optometría, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Sur, 15782 Santiago de Compostela, Spain.*
[3]*Departamento de Física Aplicada, Facultade de Ciencias, Universidade de Vigo. Campus de As Lagoas, 32004 Ourense, Spain.*
[4]*Instituto de Farmacia Industrial, Universidade de Santiago de Compostela. Campus Sur, 15782 Santiago de Compostela, Spain.*

La aplicación de la litografía holográfica para elaborar estructuras microperiódicas en tres dimensiones, tales como cristales fotónicos, reduce el número de pasos implicados en la fabricación respecto a otras técnicas, lo que redunda en la disminución de defectos intrínsecos de la estructura creada. Trabajos recientes[1] han empleado escritura directa con pulsos láser de femtosegundo para fabricar estructuras sobre una fotorresina de un quelato formado por un alcóxido metálico ($Ti(OBu^n)_4$) que reacciona con una β-dicetona o una chalcona modificada. La ruptura de los enlaces $\pi-\pi^*$ del quelato, debido a la acción de la radiación ultravioleta, provoca el enriquecimiento de la componente inorgánica del material, así la región expuesta a la radiación se vuelve insoluble a disolventes orgánicos[2], pudiendo realizarse el revelado de esta fotorresina. El posterior tratamiento a altas temperaturas (600-800ºC) permite transformar el material en un óxido metálico de elevado índice de refracción. La posición de la banda de absorción de la fotorresina depende del metal del quelato, y de la modificación de la β-dicetona o chalcona empleada. Esto permite elaborar fotorresinas sintonizables a la longitud de onda deseada, puesto que cambiando los sustituyentes de la β-dicetona o chalcona empleados puede incrementarse la conjugación de los electrones π, y se desplaza así la banda de absorción hacia el rojo. En este trabajo se han empleado tres chalconas, una comercial y dos sintetizadas por nuestro grupo, que se han hecho con tetrabutóxido de titanio ($Ti(OBu^n)_4$)

1.

HFP) y (para elHNP y HAP).



R_1	1-(2-Hidroxifenil)-3-fenil-2-propen-1-ona (HFP)	
R_2	1-(2-Hidroxifenil)-3-(2-naftil)-2- propen-1-ona (HNP)	
R_3	1-(2-Hidroxifenil)-3-(9-antranil)-2-propen-1-ona (HAP)	

Tabla 1. Chalconas para la generación de quelatos .

2. Caracterización de la banda de absorción de los quelatos. Se observa en la figura 1 el desplazamiento de la banda de absorción, hacia longitudes de onda mayores, a medida que se aumenta el número de anillos de la chalcona implicada.

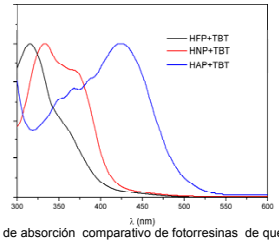


Figura 1. Espectro de absorción comparativo de fotorresinas de quelato.

3. Efecto de la radiación. En la figura 2 se demuestra como la banda de absorción de uno de los quelatos (HFP+TBT) disminuye en instensidad a medida que aumenta el tiempo de exposición a la radiación de los films de fotorresina. Esta disminución se debe a la degradación del quelato por efecto de la exposición a la radiación.

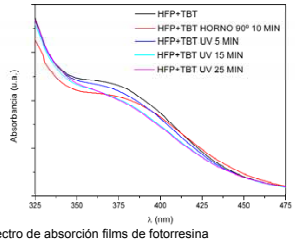


Figura 2. Espectro de absorción films de fotorresina

La iluminación de los films de fotorresina se realizó con una lámpara UV durante 90 min y se revelaron con EtOH durante 25 s. En la Figura 3 se muestran dos ejemplos de films litografiados.

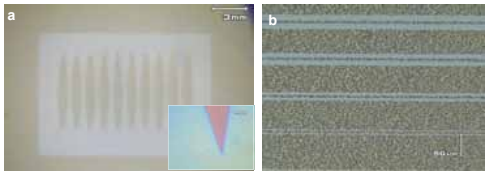


Figura 3. a) Imagen de estereomicroscopio. b) Imagen de microscopio.

CONCLUSIONES

Se demuestra experimentalmente la posibilidad de realizar fotorresinas sintonizables a distintas longitudes de onda. Se prueba también que tras la iluminación y revelado del film de estas fotorresinas, se reproduce fielmente la máscara empleada. También se observa como la exposición de la fotorresina al calor moderado provoca el mismo efecto que la radiación ultravioleta.

REFERENCIAS

1. S. Passinger, M. S. M. Saifullah, C. Reinhardt, K. R. V. Subramanian, B. N. Chichkov, M. E. Ewlland, Advanced Materials **19**, 1218-1221 (2007).
2. T. Imao, D. Hazama, N. Noma, S. Ito, Journal of The Ceramic Society of Japan **114**(3), 238-240 (2006)

Financiado por: Consellería de Industria, Xunta de Galicia, PGIDIT06PXIB239155PR.

Diffractive masks by confocal microscopy

Paula Maceira,[1] Vicente Moreno,[2] José Ramón Salgueiro,[3] Francisco Guitián,[1] Álvaro Gil[1]
[1]Instituto de Cerámica de Galicia, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782, Santiago de Compostela, Spain;
[2]Escola de Óptica e Optometría, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782, Santiago de Compostela, Spain;
[3]Departamento de Física Aplicada, Universidade de Vigo, Campus As Lagoas, 32004, Ourense, Spain.

INTRODUCTION

In recent years, an intensive effort has been devoted to develop techniques to obtain three dimensional photonic bandgap materials (PBG) in a single fabrication step. PBG materials are dielectric structures that exhibit bandgaps or spectral regions for which propagation of electromagnetic waves is forbidden.[1,2] Among the various structures that support full photonic bandgaps, the diamond structure and some other related ones like the woodpile structure stand out presenting wide and robust bandgaps even with a moderate dielectric contrast.[3] To fabricate such structures, holographic lithography has been showed as an excellent technology. The woodpile structure can be fabricated using a 5-beams interference pattern using a simple exposure. The first attempt was carried out generating the five beams using a four-sided truncated pyramid,[4] however, the fabrication of the truncated pyramid is delicate and costly. Another choice to get three-dimensional structures by holographic interference lithography in a photosensitive polymer involves the composition of several diffraction gratings in a diffractive element mask. Interference lithography using diffractive masks to fabricate two-dimensional PBG structures in a photosensitive polymer was first proposed by Berger *et al.*[5] This approach showed that a single optical element consisting of three diffraction gratings oriented 120º relative to one another can produce a two-dimensional interference pattern with hexagonal symmetry. Divilianshy *et al.* have improved this element introducing a central opening surrounded by the three diffraction gratings to create a four-beams interference pattern in order to fabricate three-dimensional periodic structures.[6] The resulted implementation was also a structure with a hexagonal lattice. More recently a single optical diffractive element composed by four diffraction gratings and a central hole has been demonstrated as a suitable holographic mask that allows the creation of a three-dimensional periodic pattern to fabricate a woodpile diamond-like structure on the photoresist.[7] In this work we show how to use a laser-scanning lithography set up,[8] which employs a laser-scanning confocal microscope, to pattern photoresists, resulting a fast and flexible technique for the fabrication of multiple diffractive masks on a single plate. These masks are useful to make photonic crystals with full PBG materials in a single illumination step. The high versatility of the confocal microscope software allows to define the illumination area and codify the features of the diffractive mask in a simple an straightforward way. The period of the diffraction grating can be easily changed by modifying the illumination area. This allows to control the dimensions of the woodpile structures and consequently the wavelenght of the PBG of the fabricated structures. This technique also facilitates writing and analyzing the mask quality using the same device, avoiding additional equipment. Finally, the technique also provides the possibility of using photoresists sensitive to diffrerent wavelengths.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of Aluminum-Coated Microscope slide

The multiple diffractive mask element was lithographically patterned in a microscope slide substrate (Menzel-Glaser, soda-lime glass, 76 x 26 x 1 mm).[9] The substrate is first coated with a 368 nm-thick aluminum film by vacuum evaporation using a Balzers BAE 250 vacuum chamber system (see fig. 1). In a second step a 3 μm thick film of photoresist (Shirpley Microposit S1813) was spin-coated on the aluminum surface, spinning at 5500 rpm during 30 seconds. Finally, a soft backing process (90 ºC during 30 minutes) contributes to evaporate the solvent and make the substrate ready for the exposure process.

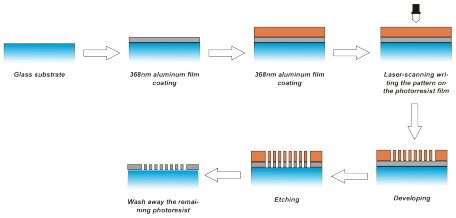


Figure 1. Diagram of the Photoresist/Aluminum-Coated Micrscope slide fabrication.

After the exposure, using the confocal microscope, the photoresist was developed during 25s using the developer Microposit MF-321 followed by a stop wash with deionized water. The substrate is further etched to remove the aluminum in the exposed regions. The etching process is visually supervised since the high darkness of the metals allows to detect very easily when the film was completely removed. After aditional etching time of few seconds to assure a complete film removal, the substrate is again washed in deionized water to stop the etching process. Finally, to complete the mask fabrication process, the residual photoresist is removed using acetone.

Laser-Scanning Lithography

The diffractive mask was fabricated in a Leica TCS SP2 confocal microscope (Leica Microsystems, Germany) with LC software. To define a virtual mask, shapes were drawn using the "Region of Interest" (ROI) function of the TCS SP2 Software. In our case, we defined a circle and square ROIs. Square ROIs were patterned with a grid. The number and width of lines in the grid defines the width and period of the diffraction gratings in the mask. This number is limited by the scanning resolution. The time required for optimal exposure of the photoresist is dependent of the scan speed and the scan resolution. Exposures were performed with a 405 nm blue diode laser at a pixel to μm conversion factor of 0.46 pixels/μm² (1024 x 1024 pixel = 1500 x 1500 μm) and an objetive lens of 10X. The scan speed was 400 Hz for 1 min 30s. The confocal microscope uses and Acousto-Optical Tunable Filter (AOTF) to vary the intensity of irradiated light. These elements restrict the width of the lines in the scan direction. As a consequence is not possible to write thin vertical lines. To avoid this restriction it is necessary to carry out a second exposure using the scan field rotation function of the LC software to rotate de scan field. In the first exposure the circle and horizontal gratings ROIs are pattern with the scan field rotation set at 0º. The second exposure is made using only the horizontal gratings ROIs and the scan field rotation is set at 90º.

RESULTS

Figures 2 a) and b) shows optical microscope images of the diffraction mask. The diffraction element consisted of a mask with a 0.34 mm diameter central opening surrounded by four 0.45 x 0.45 mm diffraction gratings with periods of 10 μm oriented 90º relative to one another. The image reproduce with high precision the model defined with the LC software. The resulting mask dimensions were measured by optical microscopy. Figure 2.b shows the resolution, the high reproducibility and fidelity of the grid lines in the mask obtained by laser-scanning lithography.

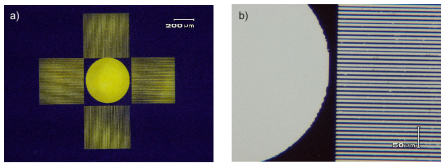


Figure 2. Optical microscope images of the fabricated diffraction mask on glass microscope slide, a) full mask b) high magnification detail of the diffraction mask.

The interference pattern on the photoresist surface of a woodpile diamond-like structure is made by illuminating the diffraction mask with a plane wave.

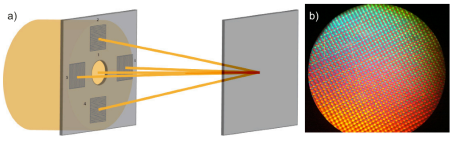


Figure 3. a) Experimental setup of holographic fabrication using a diffraction mask element, b) Optical microscope image of a interference pattern in a photoresist polymer.

CONCLUSIONS

We demonstrate how Laser-Scanning Lithography is a rapid, easy and suitable technique to fabricate diffractive mask elements. The mask is formed by four diffraction gratings surrounding the opening center oriented 90º to one another. Future studies will be oriented to fabricate a diffractive mask element with the grating period suitable to obtain PBG materials in the range of Vis/IR.

REFERENCES

[1] Yablonovitch, E., Phys. Rev. Lett. 58, 2059 (1987).
[2] John, S., Phys. Rev. Lett. 58, 2486 (1987).
[3] Maldovan, M., Thomas E. L., Nature Materials 3, 593 (2004).
[4] Pang, Y. K., Lee, J. C. W., Ho, C. T. and Tam, W. Y., Opt. Express 14(20), 9113 (2006).
[5] Berger, B., Gauthier-Lafaye, Costard, E., Electronics Letters 33(5), 425 (1997)
[6] Divliansky, I. and Mayer, T. S., Applied Physics Letters 82 (11), 1667 (2003).
[7] Lin, Y., Harb, A., Lozano, K., Xu, D. and Chen, K. P., Opt. Express 17(19), 16625 (2009).
[8] Miller, J. S., Béthencourt, M. I., Hahn, M., Lee, T. R. and West, J. L., Biotechnol. Bioeng. 93(6), 1060 (2006).
[9] Salgueiro, J. R., Román, J. F. and Moreno, V., Opt. Eng. 37(4), 1115–1123 (1998).

FUNDING: Ministry of Science and Innovation, MAT2008-06870-C02/MAT

Fotorresinas de titanio para litografía con luz láser

P. Maceira[1], V. Moreno de las Cuevas[2], F. Guitián[1] and A. Gil[1]

[1]Instituto de Cerámica, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782, Santiago de Compostela, España paula.maceira@usc.es

[2]Escola de óptica e optometría, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782, Santiago de Compostela, España

vicente.moreno@usc.es francisco.guitian@usc.es alvaro.gil@usc.es

La obtención de materiales con elevado índice de refracción que puedan ser modelados mediante luz presentan una gran demanda en campos como la óptica integrada. Una de las aplicaciones más relevantes de estos materiales son los cristales fotónicos. Estas estructuras de dimensiones micrométricas, permiten el control de las propiedades ópticas del medio, abriendo así la posibilidad de fabricar microcircuitos que funcionan con luz. Sin embargo, la obtención de estas estructuras con elevado índice de refracción resulta compleja. En general se realizan con materiales con índices de refracción bajos por lo que resulta necesario infiltrarlas con materiales de índice más elevado. Recientemente se han realizado estudios con fotorresinas que contienen titanio, que permiten obtener estructuras micrométricas de TiO_2 con elevado índice de refracción una vez calcinadas por encima de los 400 ºC. En este proceso se elimina la parte polimérica de la fotorresina y la estructura resultante de TiO_2 presenta un índice de refracción superior a 2. El empleo de estas fotorresinas no está todavía generalizado debido a su baja estabilidad, lo que impide obtener fotorresinas con elevada concentración de titanio.

En el presente trabajo se obtienen fotorresinas estables con elevada concentración de titanio, lo que facilita sus empleo para elaborar cristales fotónicos como en aplicaciones que requieren materiales micro o nanoestructurados con elevado índice de refracción. La síntesis de las fotorresinas se realizó por un proceso sol-gel mediante la obtención de un quelato formado por tetrabutoxido de titanio con una hidroxichalcona, lográndose cuadriplicar la concentración de titanio respecto a los valores alcanzados hasta el momento. Se muestra como esta fotorresina depositada por *dip coating* puede ser modelada con gran resolución mediante litografía con luz láser. También se demuestra la estabilidad de las estructuras modeladas sobre la fotorresina una vez transformadas en estructuras de TiO_2 al ser calcinadas a 600 ºC.

Agradecimientos: Proyecto financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, MAT2008-06870-C02-02

Keywords: método sol-gel, TiO_2, fotorresinas, cristales fotónicos

Comunicación Oral, IV Portuguese-Spanish Congress on Ceramics and Glasses (IV CLECV), 16-18 de Noviembre de 2011, Aveiro, Portugal.

Diffractive masks by confocal microscopy

P. Maceira[a], V. Moreno[b], J. R. Salgueiro[c], F. Guitian[a], A. Gil*[a]
[a]Instituto de Cerámica, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain;
[b]Escola de Óptica e Optometría, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida, s/n, 15782, Santiago de Compostela, Spain;
[3]Departamento de Física Aplicada, Universidade de Vigo, Campus As Lagoas, 32004, Ourense, Spain

ABSTRACT

We show how confocal microscopy can be used as a simple, fast and flexible technique to fabricate multiple diffractive masks on a single plate. These masks are useful to make full bandgap photonic crystals with a woodpile structure in a single illumination step. The versatility for the control of the confocal microscope allows to define the illumination area and codify the features of the diffractive mask in a simple and straightforward way. The period of the diffraction grating can be easily established by modifying the illumination area. This allows to control the dimensions of the woodpile structures and consequently the bandgap spectral range of the fabricated structures.

Keywords: Diffractive masks, confocal microscopy, photonic crystals

1. INTRODUCTION

In recent years, an intensive effort has been devoted to develop techniques to obtain three dimensional photonic bandgap materials (PBG) in a single fabrication step. PGB materials are dielectric structures that exhibit bandgaps or spectral regions for which propagation of electromagnetic waves is forbidden.[1,2] This specific feature is central for the control of the trajectory of photons at the scale of their wavelength and make functional devices to guide and process optical signals. Among the various structures that support full photonic bandgaps, the diamond structure and some other related ones like the woodpile structure stand out presenting wide and robust bandgaps even with a moderate dielectric contrast.[3] To fabricate such structures, holographic lithography, a method combining the techniques of multiple beam interference and photolithography to record a periodic pattern on a photoresist, has been showed as an excellent technology. This is a low cost method compared with electron beam lithography and results potentially useful for photonic microstructure fabrication. The woodpile structure can be fabricated using a 5-beam interference pattern using a single exposure. The first attempt was carried out generating the five beans using a four-sided truncated pyramid.[4] Each of the faces of the pyramid deflected a portion of the incident plane wavefront with the adequate angle that overlapped together with the direct beam generation the woodpile structure. However, the fabrication of the pyramid is delicate and costly.

Another choice to get three-dimensional structures by holographic interference lithography in a photosensitive polymer involves the composition of several diffraction gratings in a diffractive element mask. Interference lithography using diffractive masks was first proposed by Berger *et al.* to fabricate two-dimensional PBG structures in a photosensitive polymer.[5,6] This approach showed that a single optical element consisting of three diffraction gratings oriented 120º relative to one another can produced a two-dimensional interference pattern with hexagonal symmetry. Diviliansky *et al.* improve this element introducing a central opening surrounded by the three diffraction gratings to create a four-beam interference pattern in order to fabricate three-dimensional periodic structures.[7] The resulted of this implementation was also a structure with a hexagonal lattice. More recently a single optical diffractive element composed by four diffraction gratings and a central hole has been demonstrated as a suitable holographic mask that allows the creation of a three-dimensional periodic pattern to fabricate a woodpile diamond-like structure on the photoresist.[8]

In this work we show how to use a laser-scanning lithography set up,[9] which employs a laser-scanning confocal microscope, to pattern photoresists, resulting a fast and flexible technique for the fabrication of multiple diffractive masks on a single plate. These masks are useful to make photonic crystals with full PBG materials in a single illumination step. The high versatility of the confocal microscope software allows to define the illumination area and

International Conference on Applications of Optics and Photonics, edited by Manuel F. M. Costa,
Proc. of SPIE Vol. 8001, 80013L · © 2011 SPIE · CCC code: 0277-786X/11/$18 · doi: 10.1117/12.892177

codify the features of the diffractive mask in a simple and straightforward way. The period of the diffraction grating can be easily changed by modifying the illumination area. This allows to control the dimensions of the woodpile structures and consequently the wavelength of the PBG of the fabricated structures. This technique also facilitates writing and analyzing the mask quality using the same device, avoiding additional equipment. Finally, the technique also provides the possibility of using photoresists sensitive to different wavelengths.

2. MATERIALS AND METHODS

1.1. Preparation of Aluminum-Coated Coverslips

The multiple diffractive mask element was lithographically patterned in a microscope slide substrate (Menzel-Glaser, soda-lime glass, 76×26×1 mm).[10] The substrate is first coated with a 368nm-thick aluminum film by vacuum evaporation using a Balzers BAE 250 vacuum chamber system (see fig. 1). In a second step a 3µm thick film of photoresist (Shipley Microposit S1813) was spin-coated on the aluminum surface, spinning at 5500 rpm during 30 seconds. Finally, a soft backing process (90 ºC during 30 minutes) contributes to evaporate the solvent and make the substrate ready for the exposure process.

After the exposure, using the confocal microscope (see section 1.2), the photoresist was developed during 25s using the developer Microposit MF-321 followed by a stop wash with deionized water. The substrate is further etched to remove the aluminum in the exposed regions. The etching process is visually supervised since the high darkness of the metals allows to detect very easily when the film was completely removed. After an additional etching time of few seconds to assure a complete film removal the substrate is again washed in deionized water to stop the etching process. Finally the residual photoresist is removed using acetone. This completes the mask fabrication process.

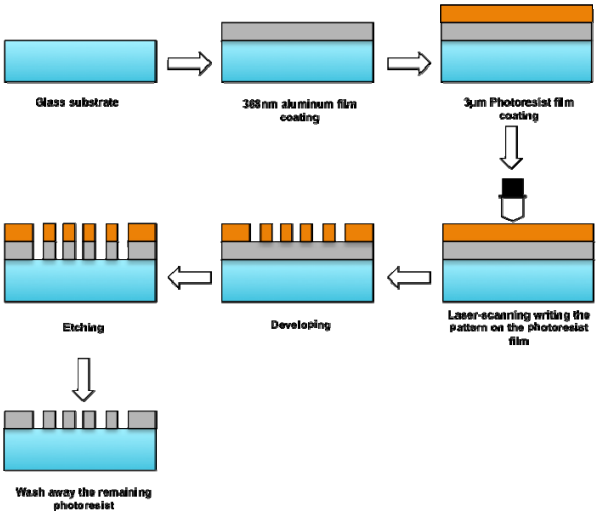


Figure 1. Diagram of the Photoresist/Aluminun-Coated Coverslip fabrication

1.2. Laser-Scanning Lithography

The diffractive mask was fabricated in a Leica TCS SP2 confocal microscope (Leica microsystems, Germany) with the LC software. To define a virtual mask, shapes were drawn using the "Region of Interest" (ROI) function of the TCS SP2 Software. In our case, we defined a circle and square ROIs. Square ROIs were patterned with a grid. The number and width of lines in the grid defines the width and period of the grid. This number is limited by the scanning resolution. The time required for optimal exposure of the photoresist is dependent of the scan speed and the scan resolution. Exposures were performed with a 405nm blue diode laser at a pixel to µm conversion factor of 0.46 pixels^2/µm^2 (1024 × 1024

pixels = 1500 × 1500 µm) and an objective lens of 10X. The scan speed was 400 Hz for 1 min 30 s. The confocal microscope uses an Acousto-Optical Tunable Filter (AOTF) to vary the intensity of irradiated light. This element restricts the width of the lines in the scan direction. In consequence is not possible to write thin vertical lines. To avoid this restriction it is necessary to carry out a second exposure using the scan field rotation function of the LC software to rotate de scan field. In the first exposure the circle and horizontal gratings ROIs are patterned. They are illuminated with the scan field rotation set at 0º. The second exposure is made using only the horizontal gratins ROIs and the scan field rotation is set at 90º. This avoids to move the slide during the exposure of the vertical gratings.

3. RESULTS

Figures 2 and 3 shows optical microscope images of the diffraction mask. The diffraction element consisted of a mask with a 0.34 mm diameter central opening surrounded by four 0.45×0.45 mm^2 diffraction gratings with periods of 10 µm oriented 90º relative to one another. The image reproduce with high precision the model defined with the LC software. The resulting mask dimensions were measured by optical microscopy.

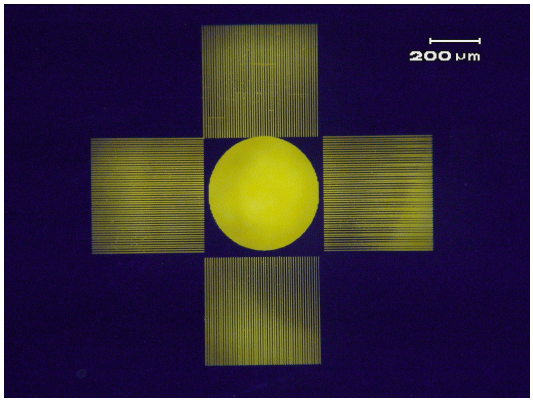


Figure 2. Optical microscope image of the fabricated diffraction mask element on the glass coverslip

Figure 3 shows the resolution, the high reproducibility and fidelity of the grid lines in the mask obtained by laser-scanning lithography.

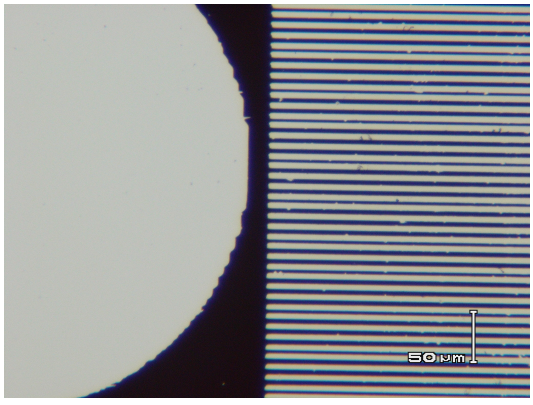


Figure 3. Optical microscope image magnification of the diffraction mask

4. CONCLUSIONS

We demonstrate how Laser-Scanning Lithography is a rapid, easy and suitable technique to fabricate diffractive mask elements. The mask is fabricated in a coverslip coated with aluminum and a negative photoresist. It is formed by four diffraction gratings surrounding the opening center oriented 90º to one another. Future studies will be oriented to fabricate a diffractive mask element with the grating period suitable to obtain PBG materials in the range of Vis/IR.

REFERENCES

[1] Yablonovitch, E., " Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics," Phys. Rev. Lett. 58, 2059-2062 (1987).

[2] John, S., "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices," Phys. Rev. Lett. 58, 2486-2489(1987).

[3] Maldovan, M., Thomas E. L., "Diamond-structured photonic crystals," Nature Materials 3, 593-600 (2004).

[4] Pang, Y. K., Lee, J. C. W., Ho, C. T. and Tam, W. Y., "Realization of woodpile structure using optical interference holography," Opt. Express 14(20), 9113-9119 (2006).

[5] Berger, B., Gauthier-Lafaye, Costard, E., "Fabrication of a 2D photonic bandgap by a holographic method," Electronics Letters 33(5), 425-426 (1997)

[6] Divliansky, I. and Mayer, T. S., "Fabrication on three-dimensional polymer photonic crystal structures using single diffraction element interference lithography," Applied Physics Letters 82 (11), 1667-1669 (2003).

[7] Lin, Y., Harb, A., Lozano, K., Xu, D. and Chen, K. P., "Five beam holographic lithography for simultaneous fabrication of three dimensional photonic crystal templates and line defects using phase tunable diffractive optical element," Opt.Express 17(19), 16625-16631 (2009).

[8] Miller, J. S., Béthencourt, M. I., Hahn, M., Lee, T. R. and West, J. L., "Laser-scanning lithography (LSL) for the soft lithographic patterning of cell-adhesive self-assembled monolayers," Biotechnol. Bioeng. 93(6), 1060-1068 (2006).

[9] Salgueiro, J. R., Román, J. F. and Moreno, V., "System for laser writing to lithograph masks for integrated optics," Opt. Eng. 37(4), 1115–1123 (1998).