
Fenómenos de acoplamiento fuerte colectivo entre semiconductores con estructura perovskita y modos de cavidad óptica

Hilario Espinós Martínez

supervisado por

Hernán Ruy Míguez García

Felipe Gutiérrez Mora

Universidad de Sevilla

Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla

Junio, 2020



Agradecimientos

Quiero aprovechar la ocasión para agradecer el esfuerzo de mis compañeras de grupo, Laura Calió y Victoria Estesó, a quienes debo casi todo lo aprendido durante estos últimos meses, por su profesionalidad y por estar siempre dispuestas a ayudar y enseñar de una forma tan agradable.

A Hernán Míguez, líder del grupo de Materiales Ópticos Multifuncionales, y a quién verdaderamente admiro, por darme la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos, por permitirme participar de forma activa en la investigación, y por todos los consejos que me ha dado en este tiempo.

A todo el grupo de Materiales Ópticos Multifuncionales, por su compañerismo e por su inmejorable trato, que me han hecho sentirme uno más.

Y por último, no puedo olvidar a mi familia y amigos, que me han animado y apoyado en todo momento a lo largo de estos últimos 4 años.

Abstract

The coherent coupling of light and matter gives rise to the so-called strong coupling phenomenon, resulting in new hybrid light-matter states called polaritons. A simple structure to observe strong coupling consists of two plane-parallel mirrors with an absorbing material in between, forming an optical cavity resonant with the emission wavelength of the emitting material inside the cavity.

Hybrid halide perovskites are now considered a promising material for optoelectronics, due to their superior absorption, emission and charge transport properties. On this point, low dimensional perovskite single crystals displaying size confinement show great potential. Strong coupling has been recently studied for bulk hybrid inorganic-organic perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) and all-inorganic perovskite (CsPbBr_3) in the plane-parallel configuration. However, low dimensional perovskite single crystals have been less explored.

In this work, a newly developed simple method is used to theoretically analyze the effect of enclosing perovskite quantum dots inside Fabry-Pérot cavities. Strong coupling with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanocrystals grown inside a porous silica matrix is predicted from simulation using Transfer Matrix Method. A Rabi splitting of 79 meV is anticipated for concentrations of quantum dots above 30% of the active material inside the matrix. Finally, we try to experimentally reproduce the calculated conditions, obtaining high quality cavities, but failing to recreate active films with the desired characteristics.

Índice

1. Introducción	4
1.1. Interacción entre radiación electromagnética y materia	6
1.2. Regímenes de acoplamiento	9
1.3. Fuerza de acoplamiento	16
1.4. Semiconductores con estructura perovskita	18
2. Objetivos	21
3. Métodos	22
3.1. Instrumental	22
3.2. Métodos de simulación	26
3.2.1. Tratamiento clásico	26
3.2.2. Ecuaciones de dispersión en semiconductores amorfos, Forouhi-Bloomer . .	30
3.2.3. Aproximaciones de índice efectivo	31
3.3. Métodos experimentales	33
4. Resultados	35
4.1. Análisis teórico del acoplamiento fuerte en NCs de perovskita	35
4.2. Optimización del fenómeno de acoplamiento fuerte de NCs de MAPB en matrices de SiO ₂	40
4.3. Diseño de cavidades ópticas para observar acoplamiento fuerte	43
4.4. Realización experimental del sistema diseñado	45
5. Conclusiones y perspectivas	49
Referencias	49

1. Introducción

En las últimas décadas, gracias al avance y sofisticación en las técnicas experimentales, tales como la nanolitografía[1] o la microscopía de alta resolución[2], se ha logrado la fabricación de estructuras que permiten controlar la interacción entre luz y materia en la escala nanométrica[3]. Así es como nace la nanofotónica, un campo con importantes perspectivas en la investigación de una nueva generación de dispositivos más eficientes que los actuales[4].

Uno de los fenómenos que pueden ocurrir al confinar el campo electromagnético y hacerlo interactuar con la materia es lo que se conoce como acoplamiento fuerte luz-materia[5]. Cuando esta interacción se produce, los niveles energéticos individuales correspondientes al campo confinado y al sistema material quedan profundamente entrelazados. El resultado del acoplamiento son nuevos niveles energéticos, que pueden entenderse como cuasipartículas híbridas llamadas polaritones, mezclas de luz y de materia, con propiedades de ambas.

El paradigma del acoplamiento fuerte es el mismo que el de dos osciladores armónicos acoplados (dos péndulos unidos por un resorte, por ejemplo). La dinámica del sistema acoplado no depende únicamente de las frecuencias originales de los dos osciladores, sino también del proceso de intercambio de energía entre ellos producido por el acoplamiento. En otras palabras, las frecuencias de oscilación del sistema completo son diferentes a las frecuencias originales. Este fenómeno aparece en muchas ramas de la física. En el caso de la interacción luz-materia, el campo electromagnético a una frecuencia dada es uno de los osciladores, y los átomos o moléculas que conforman un material con una transición óptica bien definida constituyen el otro oscilador.

Desde la primera observación experimental de polaritones en una microcavidad en 1992 por Weisbuch et al.[6], el acoplamiento fuerte ha supuesto un fenómeno de gran atractivo tanto en el estudio de aspectos fundamentales como en sus aplicaciones, llegando a conformar su propio campo: la polaritónica[7]. Gracias a la naturaleza híbrida de los polaritones, se ha logrado, entre otros avances, la observación experimental del condensado de Bose-Einstein a temperatura ambiente[8], el estudio de propiedades de superfluides [9], la manipulación de reacciones fotoquímicas[10] y el diseño de láseres con umbrales de corriente muy reducidos[11], transistores[12] o puertas lógicas[12].

Para que un material pueda acoplar fuertemente con el campo electromagnético, este debe presentar una absorción intensa y bien definida espectralmente. En este trabajo, nos centraremos

en el estudio del acoplamiento fuerte cuando el material absorbente son nanocristales (NCs) de dos semiconductores con estructura perovskita (PVK): $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Este tipo de perovskitas son consideradas actualmente un material muy prometedor en la industria tecnológica por sus interesantes propiedades optoelectrónicas[13]. Recientemente, se han reportado fenómenos de acoplamiento fuerte a temperatura ambiente con diferentes estructuras hechas con perovskita, como micro/nanohilos de CsPbCl_3 [14] y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ [15], nanoplacas de CsPbBr_3 [16], estructuras 2D de $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ [17] y láminas compactas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ [18]. En la figura 1 se pueden ver las estructuras utilizadas respectivamente en cada uno de los trabajos mencionados.

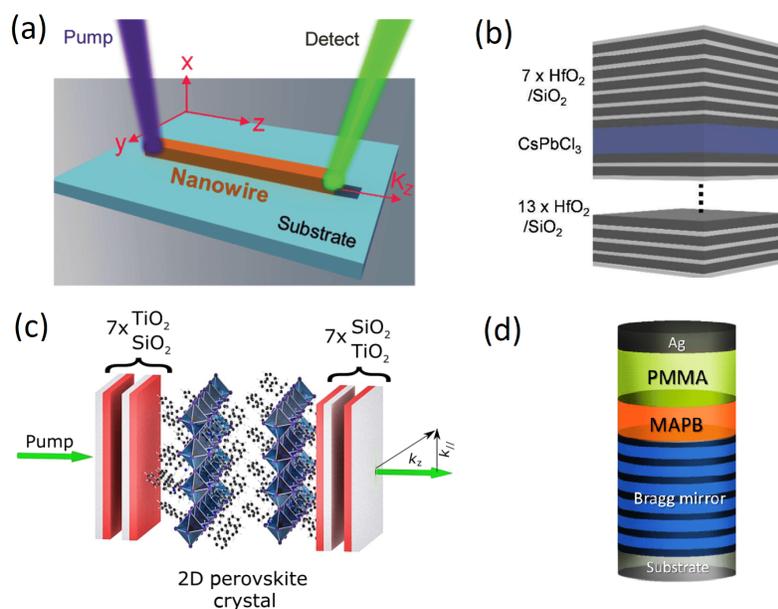


Figura 1: Representaciones conceptuales de los sistemas con los que se ha obtenido acoplamiento fuerte en perovskita. (a) Micro/nanohilos. Extraído de [15]. (b) Nanoplacas de CsPbBr_3 encerradas entre espejos de Bragg. Extraído de [16]. (c) Láminas 2D entre espejos de Bragg. Extraído de [17]. (d) Lámina de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPB) encerrada entre un espejo de Bragg y un espejo metálico. Extraído de [18].

La estructura del sistema estudiado en este trabajo estará compuesta por una lámina delgada de una matriz porosa formada a partir de nanopartículas esféricas de un óxido metálico con estructura MO_2 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}$). Las nanopartículas se apilan, formando láminas homogéneas y transparentes. Los nanoporos formados por las nanopartículas del óxido metálico actúan como nanoreactores, promoviendo la formación de cristales de perovskita de tamaño nanométrico (con diámetro menor a 10 nm). Para confinar el campo electromagnético, lámina delgada de matriz

porosa se encerrará entre dos láminas metálicas nanométricas plano-paralelas como se puede ver en el esquema de la figura 2.

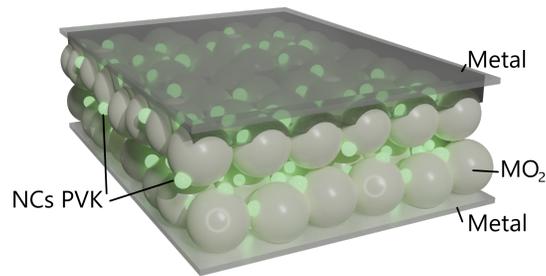


Figura 2: Estructura del sistema estudiado en este trabajo: nanocristales de perovskita (NCs PVK) en una matriz porosa formada por esferas transparentes de óxido metálico (MO_2) dentro de una cavidad formada por dos espejos metálicos paralelos.

1.1. Interacción entre radiación electromagnética y materia

El desarrollo de los conceptos cuánticos vino ligado a la capacidad de hacer interaccionar a los sistemas cuánticos (átomos, moléculas...) con la radiación electromagnética. Desde principios del siglo XX, se consideró que la emisión (o absorción) de dicha radiación estaba relacionada con la conservación de la energía en una transición de estados.

En 1917, A. Einstein describió, de forma semiclásica y usando un modelo de dos niveles, tres procesos conocidos en aquel momento: la emisión espontánea, la absorción inducida y la emisión inducida de radiación electromagnética por un material.[19]

- **Absorción inducida:** el sistema cuántico pasa de un estado de menor energía, 1, a otro de mayor energía, 2, por medio de la absorción de un fotón (cuanto de energía electromagnética) cuya energía es precisamente la diferencia de energía entre los dos niveles. El sistema se excita.
- **Emisión espontánea:** el sistema pasa del estado excitado, 2, al de menor energía, 1, de forma espontánea, emitiendo un fotón con energía $E_\gamma = E_2 - E_1$.
- **Emisión inducida:** un fotón de energía $E_\gamma = E_2 - E_1$ induce la desexcitación del sistema al estado de más baja energía. El resultado son dos fotones con energía E_γ .

Cada uno de estos tres procesos se representa por separado en la figura 3.

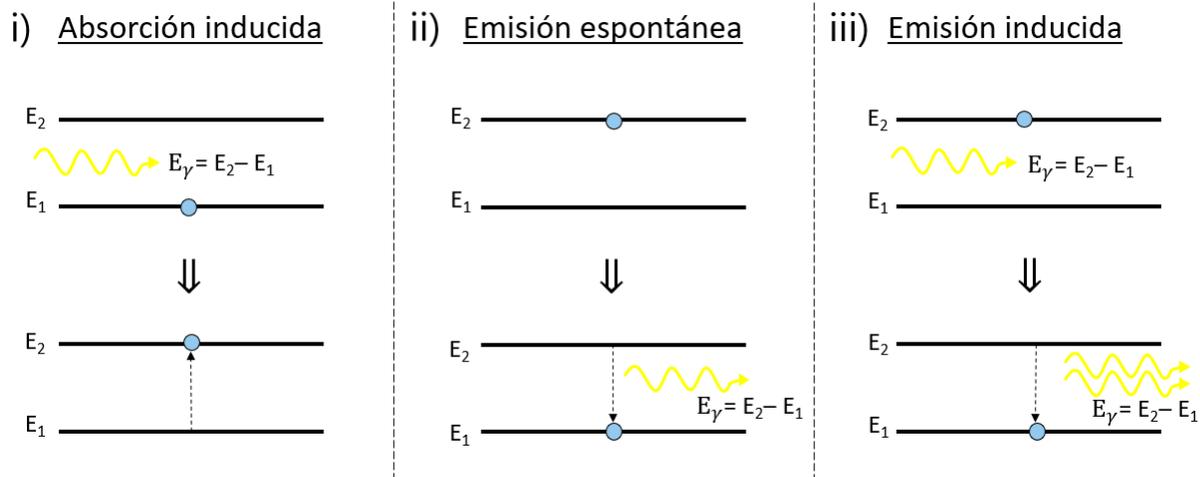


Figura 3: Representación de los procesos de i) absorción inducida, ii) emisión espontánea y iii) emisión inducida de radiación electromagnética por un sistema formado por un electrón que transiciona entre dos niveles energéticos, el fundamental de menor energía (E_1) y el excitado de mayor energía (E_2).

La energía del fotón está relacionada con la frecuencia, ν , (así como longitud de onda, λ) de la onda electromagnética asociada a dicho fotón, por medio de las siguientes relaciones:

$$E_\gamma = h\nu = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \hbar ck \quad (1)$$

donde E_γ es la energía del fotón, h la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), $\hbar = h/2\pi$ la constante de Planck reducida, $\omega = 2\pi\nu$ la frecuencia angular, $k = 2\pi/\lambda$ el número de onda y c la velocidad de la luz en el vacío ($c = 2,998 \cdot 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

En los tres procesos descritos, la interacción entre luz y materia es relativamente débil. Para estos casos, la probabilidad por unidad de tiempo de que uno de ellos se produzca viene determinada por la regla de oro de Fermi[20]:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(\omega) \quad (2)$$

donde $\Gamma_{i \rightarrow f}$ es la tasa de probabilidad de transición del estado inicial $|i\rangle$ al final $|f\rangle$, $\langle f | H' | i \rangle$ es, empleando la notación bra-ket, el elemento de matriz de la perturbación (representada por el hamiltoniano H') que produce la transición entre los estados inicial y final, y $\rho(\omega)$ es la densidad local de estados ópticos (LDOS, del inglés "local density of states"), es decir, el número de estados finales por unidad de energía para una frecuencia ω particular.

La ecuación (2) implica que la tasa de desexcitación ($\Gamma_{E_2 \rightarrow E_1}$) aumenta si se incrementa la densidad local de estados ópticos, mejorando así la emisión del sistema cuántico. Una estrategia

para modificar la LDOS del sistema es introducir el emisor en una cavidad óptica. Una cavidad óptica consiste en dos espejos enfrentados, de forma que se producen fenómenos de interferencia óptica, que dan lugar a una discretización de los modos permitidos en la cavidad (modos propios del sistema). Cuando los espejos son planos y están colocados paralelos entre sí, como se representa en la figura 4a, la cavidad se denomina interferómetro de Fabry-Pérot. Dado un rayo luminoso con longitud de onda λ y con un ángulo de incidencia con respecto a la cavidad θ , la fase que recorre la onda de dicho rayo en el interior del interferómetro en una ida y vuelta entre los espejos es:

$$2 \cdot \phi = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot D_{cav} \cdot n_{ef} \cdot \cos\theta \quad (3)$$

donde ϕ representa la fase recorrida entre un espejo y el otro, D_{cav} es el grosor geométrico de la cavidad y n_{ef} el índice de refracción efectivo del material encerrado entre los espejos. La onda reflejada puede entonces interferir con la onda original. Esta interferencia es constructiva cuando la diferencia entre sus fases un múltiplo de 2π , es decir:

$$2 \cdot \phi = 2m\pi \quad \Leftrightarrow \quad D_{cav} \cdot n_{ef} \cdot \cos\theta = \frac{m \cdot \lambda}{2} \quad m \in \mathbb{N} \quad (4)$$

Un ejemplo visual se representa en la figura 4b, para un ángulo de incidencia $\theta = 0^\circ$. Las ondas que interfieren de forma constructiva son aquellas que pueden anularse en ambas superficies de los espejos, y para ello la distancia óptica, $D_{opt} = D_{cav} \cdot n_{ef}$, recorrida por la onda debe ser un múltiplo de medias longitudes de onda.

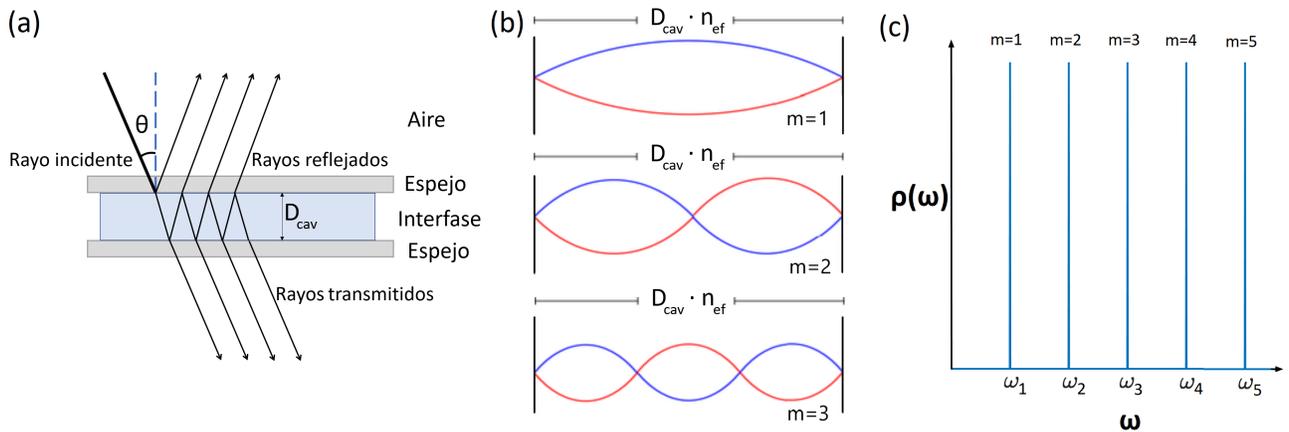


Figura 4: Interferómetro de Fabry Pérot. (a) Esquema de la cavidad formada por dos espejos paralelos. (b) Representación de los tres primeros modos resonantes de la cavidad para un ángulo de incidencia $\theta = 0^\circ$. (c) Densidad de estados en función de ω en el caso de espejos ideales.

De este manera, una cavidad conforma un entorno en el que solo algunas frecuencias, y sus ondas asociadas, se propagan de forma estacionaria. A estas ondas se les denomina modos de resonancia, y al factor m , orden del modo.

En el caso de que la cavidad estuviera formada por espejos ideales, capaces de reflejar una onda incidente al completo, la densidad de estados finales en función de la frecuencia sería una serie de *deltas de Dirac* para las frecuencias permitidas, y nula para el resto de frecuencias. Esta densidad de estados se representa en la figura 4c. En una cavidad real, los espejos no son perfectos: parte de la luz que les llega se transmite a través de ellos, y parte se absorbe. De hecho, para poder estudiar la respuesta de una cavidad ante una onda incidente, es necesario que al menos uno de los espejos sea semitransparente, para que dicha onda penetre al interior. En la densidad de estados, esto se traduce en que los picos correspondientes a los modos de resonancia tienen una cierta anchura, γ . La anchura da una medida de la energía que se pierde a través de las paredes de la cavidad.

1.2. Regímenes de acoplamiento

El acoplamiento entre un campo electromagnético confinado y un sistema cuántico que puede absorber o emitir fotones, al que por simplicidad nos referiremos como *emisor*, se puede describir de forma simple usando el modelo de Jaynes-Cummings[21]. Este modelo considera un sistema formado por un emisor con dos niveles energéticos (fundamental y excitado) interactuando con un solo fotón. El hamiltoniano del sistema consiste en la suma de tres hamiltonianos:

$$\hat{H} = \hat{H}_{emisor} + \hat{H}_{campo} + \hat{H}_{interacción} \quad (5)$$

El hamiltoniano total puede actuar únicamente sobre dos estados, que se muestran en la figura 5: o bien el emisor está en su estado fundamental y hay un fotón dentro de la cavidad ($|f, 1\rangle$), o bien el emisor absorbe el fotón, quedando este excitado y ningún fotón en la cavidad ($|e, 0\rangle$). Por lo tanto, en la base $\{|e, 0\rangle, |f, 1\rangle\}$, el hamiltoniano puede representarse con una matriz 2x2. Para deducir la forma de esta matriz, hay que considerar cómo actúa cada uno de los hamiltonianos individuales sobre la base de estados:

- \hat{H}_{emisor} actúa sobre la parte referente al emisor, y define sus niveles energéticos. Usando los estados de la base:

$$\hat{H}_{emisor}|f, 1\rangle = E_f|f, 1\rangle \quad \hat{H}_{emisor}|e, 0\rangle = E_e|e, 0\rangle \quad (6)$$

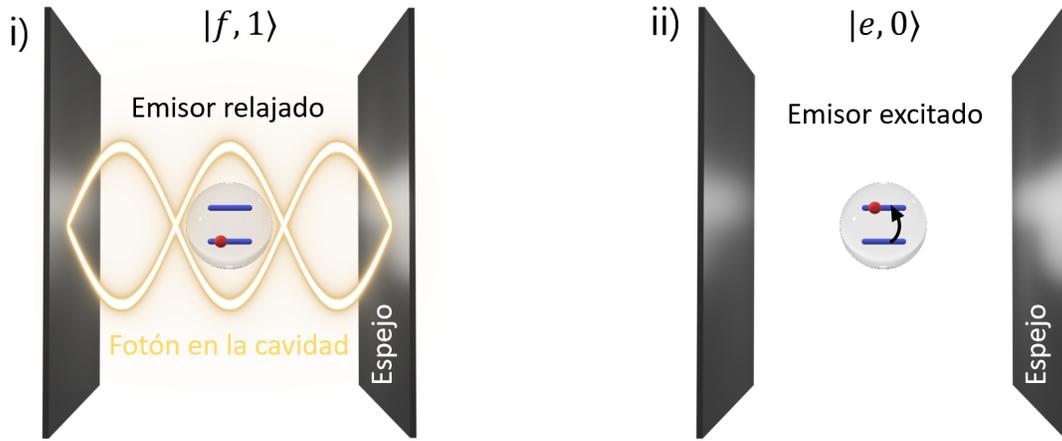


Figura 5: Posibles estados del sistema formado por un emisor y un fotón dentro de la cavidad: i) emisor en estado fundamental y 1 fotón, y ii) emisor excitado y ningún fotón.

donde E_f y E_e son las energías del nivel fundamental y excitado del emisor, respectivamente. Por simplicidad, podemos tomar como referencia $E_f = 0$.

- \hat{H}_{campo} actúa sobre la parte referente a los fotones, describiendo la energía del fotón dentro de la cavidad. En la base de estados:

$$\hat{H}_{campo}|f, 1\rangle = E_{cav}|f, 1\rangle \quad \hat{H}_{campo}|e, 0\rangle = 0|e, 0\rangle \quad (7)$$

donde E_{cav} es la energía del fotón, la cual viene determinada por el modo resonante de la cavidad.

- $\hat{H}_{interacción}$ introduce el acoplamiento entre el fotón y el emisor. Este término es el que permite pasar de un estado de la base al otro:

$$\hat{H}_{interacción}|f, 1\rangle = \hbar g|e, 0\rangle \quad \hat{H}_{interacción}|e, 0\rangle = \hbar g|f, 1\rangle \quad (8)$$

donde g es la fuerza de acoplamiento. El operador $\hat{H}_{interacción}$ describe los procesos de absorción y emisión.

Teniendo esto en cuenta, el hamiltoniano de Jaynes-Cummings puede escribirse, en forma matricial, como:

$$H = \begin{pmatrix} E_e & \hbar g \\ \hbar g & E_{cav} \end{pmatrix} \quad (9)$$

con

$$|f, 1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |e, 0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

En un sistema más realista, las energías tanto del emisor como del fotón no están perfectamente definidas. Como se ha dicho anteriormente, en el caso de la cavidad, parte de la energía acaba perdiéndose a través de los espejos. Por otro lado, un emisor real no es un sistema de dos niveles. El emisor puede ganar o perder parte de su energía por agitación térmica, por lo que, en lugar de niveles, es más correcto utilizar el concepto de bandas energéticas, con una cierta incertidumbre asociada a la energía de cada banda. Para tener en cuenta estos aspectos, las energías E_{cav} y E_e se describen con un término real, que dé cuenta de las energías medias, y un término complejo, que introduzca el efecto de las pérdidas e incertidumbres.

$$E_{cav} = \hbar(\omega_{cav} - i\gamma_{cav}) \quad E_e = \hbar(\omega_e - i\gamma_e) \quad (10)$$

Los valores de ω_{cav} y γ_{cav} pueden medirse en un espectro de transmitancia, en el que se mida la porción de intensidad de luz que atraviesa la cavidad en función de su frecuencia. La frecuencia a la que se produce un máximo de transmitancia es ω_{cav} , y la anchura a media altura de dicho máximo es γ_{cav} . En un espectro de absorptancia (porción de la intensidad de luz absorbida en función de la frecuencia), puede medirse ω_e como la frecuencia a la que se produce el máximo de absorptancia, y γ_e como su anchura a media altura.

En la diagonalización del hamiltoniano de la ecuación (9), se buscan las soluciones en las que la interacción entre el fotón y el emisor es máxima, lo cual se produce cuando ambos están en resonancia, es decir, $\omega_{cav} = \omega_e \equiv \omega_0$. En estas condiciones, los estados propios del sistema son una combinación lineal de los estados $|f, 1\rangle$ y $|e, 0\rangle$, y se denominan estados polaritónicos $|P^\pm\rangle$. Las energías propias de dichos estados son:

$$E_\pm = \hbar \left(\omega_0 - i \frac{\gamma_e + \gamma_{cav}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{4g^2 - (\gamma_e - \gamma_{cav})^2} \right) \quad (11)$$

La ecuación (11) sugiere que, debido al término complejo de las energías, se pueden obtener valores tanto positivos como negativos dentro de la raíz cuadrada. Esto permite distinguir entre dos casos:

- **Acoplamiento débil:** $g < \frac{|\gamma_e - \gamma_{cav}|}{2}$ – El tercer sumando de la ecuación (11) es imaginario puro. Los dos autovalores tienen parte real idéntica, es decir, misma energía, y esta coincide con

la energía de los elementos originales (emisor y fotón). Sin embargo, el acoplamiento sí modifica el término de las pérdidas, relacionado la anchura del máximo de absorción. Este caso se denomina acoplamiento débil. En la figura 6a se representa cómo variaría un espectro de absorción en función de la fuerza de acoplamiento. Los dos primeros espectros (líneas azul y roja) corresponden al acoplamiento débil. Se observa un ensanchamiento del máximo a medida que incrementa la fuerza de acoplamiento, g .

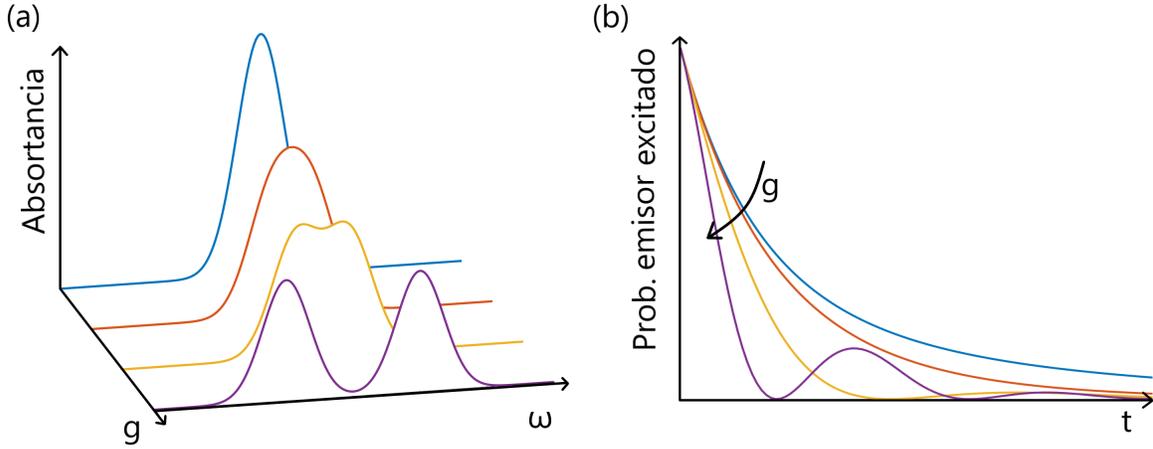


Figura 6: (a) Espectros de absorción para diferentes valores de la fuerza de acoplamiento. Los espectros en línea amarilla y morada presentan un desdoblamiento del máximo de absorción, asociado al acoplamiento fuerte. (b) Probabilidad de encontrar el emisor excitado en función del tiempo. En las curvas amarilla y morada, se observan oscilaciones de Rabi.

También se puede analizar la dinámica temporal del sistema. Partiendo de un estado inicial en el que el emisor está excitado, este acabará decayendo al nivel fundamental por efecto de las pérdidas, emitiendo un fotón. Esta evolución puede describirse a través de los estados polaritónicos. Inicialmente, el estado del sistema, $|\Psi\rangle$, es:

$$|\Psi(t=0)\rangle = |e, 0\rangle = \alpha|P^+\rangle + \beta|P^-\rangle \quad (12)$$

donde α y β son unos coeficientes tales que $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. De acuerdo con la ecuación de Schrödinger, en un instante de tiempo t , el estado del sistema es:

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \alpha \cdot e^{-iE_+t/\hbar}|P^+\rangle + \beta \cdot e^{-iE_-t/\hbar}|P^-\rangle \\ &= [\alpha \cdot e^{-\gamma_+t}|P^+\rangle + \beta \cdot e^{-\gamma_-t}|P^-\rangle] e^{-i\omega_0t} \end{aligned} \quad (13)$$

donde $\hbar\gamma_+$ y $\hbar\gamma_-$ son el opuesto de la parte imaginaria de E_+ y E_- , respectivamente.

La probabilidad de que el emisor siga excitado en dicho instante puede calcularse como:

$$P_{|e,0\rangle}(t) = |\langle e, 0 | \Psi(t) \rangle|^2 = (|\alpha|^2 e^{-2\gamma_+ t} + |\beta|^2 e^{-2\gamma_- t})^2 \quad (14)$$

Se observa que la probabilidad decae exponencialmente con el tiempo, hasta hacerse nula cuando $t \rightarrow \infty$. En la figura 6b se representa este decaimiento de la probabilidad para distintos valores de la fuerza de acoplamiento para el caso $|\alpha|^2 = |\beta|^2 = 1/2$. Las líneas azul y roja corresponden a acoplamiento débil. Se observa que, al incrementar g , la tasa de decaimiento es mayor. Este comportamiento es consistente con un fenómeno experimental, conocido como efecto Purcell[22]. Este fenómeno consiste en el aumento de la emisión espontánea de un sistema cuántico al hacer coincidir un modo electromagnético bien definido con su energía de emisión. Es una consecuencia directa de la regla de oro de Fermi (ecuación (2)): la cavidad provoca una remodelación de la densidad de estados finales, aumentando la tasa de desexcitación.

- **Acoplamiento fuerte:** $g > \frac{|\gamma_e - \gamma_{cav}|}{2}$ – Cuando la fuerza de acoplamiento es suficientemente grande como para que el término dentro de la raíz de la ecuación (11) sea positivo, los dos autovalores solución del hamiltoniano (9) tienen parte real distinta. Este caso se denomina acoplamiento fuerte. La diferencia de energía entre los dos autoestados es lo que se conoce como energía de separación de Rabi, relacionada con una frecuencia característica Ω_R :

$$\hbar\Omega_R = \hbar\sqrt{4g^2 - (\gamma_e - \gamma_{cav})^2} \quad (15)$$

En la figura 6a se representan en línea amarilla y morada los espectros de absorción de un sistema fuertemente acoplado. Se aprecian dos máximos de absorción, cada uno de ellos asociado a un estado polaritónico. La separación entre los máximos crece con la fuerza de acoplamiento. Según la ecuación (11), ambos máximos tienen la misma anchura, independientemente de la fuerza de acoplamiento. Generalmente, la detección experimental del acoplamiento fuerte conlleva poder distinguir entre ambos máximos, por lo que se debe cumplir que la separación entre ellos sea mayor que sus anchuras, es decir:

$$\Omega_R > \frac{\gamma_e + \gamma_{cav}}{2} \quad (16)$$

Por otro lado, la dinámica temporal del sistema también cambia. Partiendo de nuevo en un estado en el que el emisor está excitado, descrito por la ecuación (12), el estado evoluciona a lo

largo del tiempo siguiendo la ecuación:

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \alpha \cdot e^{-iE_+t/\hbar} |P^+\rangle + \beta \cdot e^{-iE_-t/\hbar} |P^-\rangle \\ &= [\alpha \cdot e^{-i\Omega_R t/2} |P^+\rangle + \beta \cdot e^{i\Omega_R t/2} |P^-\rangle] e^{-i\omega_0 t} e^{-(\gamma_e + \gamma_{cav})t/2} \end{aligned} \quad (17)$$

A partir de la ecuación (18), se puede volver a calcular la probabilidad de encontrar el emisor excitado en un instante de tiempo t :

$$P_{|e,0\rangle}(t) = |\langle e, 0 | \Psi(t) \rangle|^2 = e^{-(\gamma_e + \gamma_{cav})t} \left[|\alpha|^2 e^{-i\Omega_R t/2} + |\beta|^2 e^{i\Omega_R t/2} \right]^2 \quad (18)$$

Esta probabilidad tiene un término exponencial, y otro oscilatorio. Las gráficas en línea amarilla y morada de la figura 6b obedecen esta ecuación cuando $|\alpha|^2 = |\beta|^2 = 1/2$, con distintos valores de la fuerza de acoplamiento. La componente oscilatoria de la evolución temporal se conoce como oscilaciones de Rabi. La frecuencia de las mismas es precisamente Ω_R . Estas oscilaciones pueden interpretarse como una serie de rápidas emisiones y reabsorciones del fotón por parte del emisor. Esto implica que la energía está pasando del emisor a la cavidad, y viceversa, de forma coherente.

Los estados polaritónicos pueden entenderse como cuasipartículas - polaritones - híbridas de luz y de materia, capaces de absorber y emitir radiación electromagnética, pero con energía distinta a la de sus componentes originales. Un aspecto fundamental de los polaritones es que ambos presentan una dispersión característica $E = E(\theta)$, es decir, que la energía a la que absorben luz depende del ángulo que forma la dirección de propagación de dicha luz con respecto a dirección normal a la superficie de la cavidad. Esto no está explícito en la ecuación (11), ya que esa ecuación se obtiene al considerar que el emisor y la cavidad están en perfecta resonancia ($\omega_{cav} = \omega_e \equiv \omega_0$), pero este no es siempre el caso. Cada uno de los elementos presenta una relación de dispersión, por lo que la resonancia solo se produce para un ángulo concreto.

En la cavidad:

$$E_{cav} = \hbar c k = \hbar c \sqrt{(k \cdot \cos\theta)^2 + (k \cdot \sin\theta)^2} = \hbar c \sqrt{k_\perp^2 + k_\parallel^2} \quad (19)$$

donde hemos descompuesto el vector de onda k de la luz dentro de la cavidad en sus componentes perpendicular a los espejos, $k_\perp = k \cdot \cos\theta$, y paralela a los espejos, $k_\parallel = k \cdot \sin\theta$. La componente perpendicular, debido al confinamiento de la luz, solo puede tomar valores discretos, como puede deducirse de la ecuación (4). Por esta razón, suele ser más cómodo estudiar la dependencia $E = E(k_\parallel)$:

$$E_{cav} = \hbar c \sqrt{\left(\frac{m \cdot \pi}{D_{cav} n_{ef}} \right)^2 + k_\parallel^2} \quad (20)$$

Por otra parte, en la componente paralela, $k_{\parallel} = (2\pi/\lambda) \sin \theta$, tanto la longitud de onda, λ , como el ángulo que forma la dirección de propagación con la normal a la superficie de la cavidad, θ , dependen del medio en el que se está propagando la onda. Sin embargo, se puede verificar a partir de la ley de Snell[23] que k_{\parallel} es independiente del medio:

$$k_{\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sin \theta_0 \quad (21)$$

donde λ_0 y θ_0 son la longitud de onda y el ángulo que forma la dirección de propagación con la normal a los espejos cuando la luz se está propagando fuera de la cavidad.

Experimentalmente, variando los parámetros λ_0 y θ_0 , se puede calcular la absorptancia de la cavidad para cada valor de k_{\parallel} y energía incidente, $E = hc/\lambda_0$. Se obtiene una gráfica como la que se representa en la figura 7a. La curva de dispersión corresponde a la línea trazada por el máximo de absorptancia en el plano $\{k_{\parallel}, E\}$. La curva observada coincide con la que se describe en la expresión matemática de la ecuación (21).

Por el otro lado, en la mayoría de los casos, el emisor absorbe solamente la luz con frecuencia ω_e , independientemente del ángulo de incidencia de dicha luz. Su relación de dispersión es una línea horizontal en el espacio $\{k_{\parallel}, E\}$, como se representa en la figura 7b.

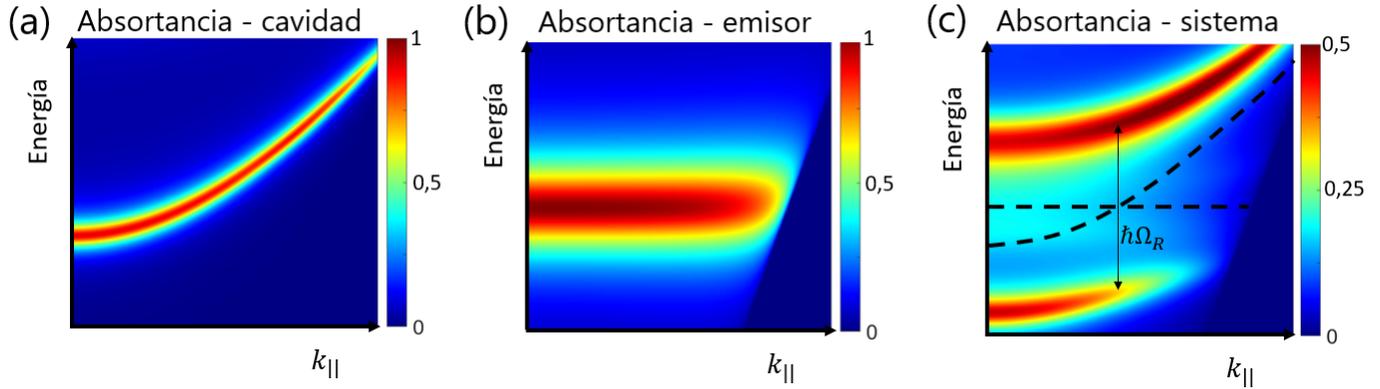


Figura 7: Simulaciones de mapas de absorptancia en función de la energía incidente y k_{\parallel} ; relaciones de dispersión. (a) Cavidad sin materia entre los espejos reflectantes. (b) Emisor simple, con una única transición posible. (c) Sistema acoplado emisor-modo de cavidad. En línea discontinua se representan relaciones de dispersión de la cavidad (curva) y del emisor (horizontal). Con una flecha se señala la energía de separación de Rabi, calculada en el punto de corte de las dos relaciones de dispersión originales.

La relación de dispersión del sistema acoplado (emisor interaccionando con el modo de cavidad) puede hallarse introduciendo las relaciones de dispersión de la cavidad y el emisor en el hamiltoniano de la ecuación (9). En la figura 7c se muestra una simulación del mapa de absortancia que se obtendría. Se observa que no coincide con la superposición de los dos primeros gráficos. En su lugar, aparecen dos ramas de dispersión *polaritónicas*: una de las ramas presenta siempre mayor energía (E_+) que la otra (E_-). Las dispersiones de los elementos originales, marcadas en la figura con línea discontinua negra, sirven de asíntotas para ambas ramas. La principal característica de las dos ramas polaritónicas es que no se cruzan en ningún punto. La separación entre ellas se mantiene incluso cuando la cavidad y el emisor no están en perfecta resonancia (la resonancia se produce en el punto de corte entre la relación de dispersión del emisor y de la cavidad). La separación de Rabi, calculada como la diferencia de energía cuando $\omega_e = \omega_{cav}$ (ver flecha vertical en la figura 7c), es la mínima distancia entre ambas ramas.

En el caso que se estudia en este trabajo, el emisor es algo más complejo que el simulado en la figura 7b: se trata de puntos cuánticos de un semiconductor. Esto quiere decir que, en lugar de absorber la luz de una energía determinada, el emisor absorbe toda la luz cuya energía supere la de su *band gap*. A pesar de ello, los mapas de absortancia del sistema acoplado serán muy similares a los de la figura 7c cuando el acoplamiento sea fuerte.

1.3. Fuerza de acoplamiento

Único emisor en la cavidad

La fuerza de acoplamiento (g), que describe la intensidad con la que interaccionan el campo electromagnético confinado y el emisor, juega un papel fundamental en la definición de los regímenes de acoplamiento. La interacción más importante es la dipolar eléctrica, definida como:

$$g = |\langle \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} \rangle| \quad (22)$$

siendo \mathbf{d} es el momento dipolar asociado a la transición energética del emisor y \mathbf{E} el campo eléctrico correspondiente al fotón. Cada uno de ellos puede expresarse en función de variables más elementales[25]:

$$|\mathbf{d}| = \sqrt{\frac{e^2 \hbar f}{2m_e \omega_e}} \quad (23)$$

donde m_e es la masa del electrón y f es la fuerza de oscilador, una cantidad sin dimensión cuyo valor está entre 0 y 1 y describe cómo de probable es que se produzca la absorción o emisión de un fotón. Por otro lado,

$$\mathbf{E} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{cav}}{2\varepsilon_r\varepsilon_0V_m}}\mathbf{e}_{\mathbf{E}} \quad (24)$$

donde $\mathbf{e}_{\mathbf{E}}$ es el vector de polarización, ε_r la permitividad relativa en la cavidad, ε_0 la permitividad eléctrica del vacío y V_m el volumen modal, una magnitud que describe cuánto de confinado espacialmente está el campo electromagnético, y se define como:

$$V_m = \frac{\int d^3\mathbf{r}\varepsilon_r(\mathbf{r})|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2}{\varepsilon_r(\mathbf{r})|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2} \quad (25)$$

A partir de las ecuaciones (22), (23) y (24), la fuerza de acoplamiento puede reescribirse como:

$$g = \sqrt{\frac{1}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \frac{\pi e^2 f}{m_e V_m}} \quad (26)$$

De esta última expresión, se puede deducir que existen principalmente dos formas de incrementar la fuerza de acoplamiento. La primera es elegir un emisor con momento dipolar de transición alto, o equivalentemente, gran fuerza de oscilador, es decir, buscamos un material que absorba y emita luz con mucha eficiencia. La alternativa es diseñar cavidades en la escala nanométrica, donde el campo electromagnético esté confinado con un volumen modal muy reducido.

Múltiples emisores en la cavidad

El caso en el que, en lugar de un solo emisor colocado dentro de la cavidad, existan N emisores, el problema puede resolverse considerando que los emisores son idénticos e independientes entre sí, y que además cada emisor puede interaccionar como máximo con un único fotón a la vez. Este modelo fue desarrollado por Tavis-Cummings[26], aplicando la transformación de Holstein-Primakoff[27].

Bajo estas consideraciones, el conjunto de los N emisores actúa como un *dipolo gigante* que puede acoplarse con el campo electromagnético confinado en la cavidad, con una fuerza de acoplamiento colectiva, g_C :

$$g_C = \sqrt{\frac{1}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \frac{\pi e^2 (Nf)}{m_e V_m}} = \sqrt{N}g \quad (27)$$

donde g es la fuerza de acoplamiento de un solo emisor.

De la ecuación (27) se puede deducir que la fuerza de acoplamiento colectiva es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de emisores dentro de la cavidad, N/V_m . En consecuencia, la separación de Rabi aumenta con la concentración. La mayoría de observaciones experimentales de acoplamiento fuerte en microcavidades, especialmente a temperatura ambiente, se consiguen gracias al acoplamiento colectivo[28, 29, 30], ya que la separación de Rabi producida por un solo emisor suele ser demasiado pequeña para ser detectada sin que las pérdidas energéticas la enmascaren.

1.4. Semiconductores con estructura perovskita

Durante la última década, las perovskitas mixtas orgánico-inorgánicas de haluros han surgido como un material revolucionario en el campo de la energía fotovoltaica. Los primeros trabajos sobre celdas solares usando este tipo de perovskitas se publicaron en 2009[31], y a día de hoy se han alcanzado gracias a ellas eficiencias superiores al 25 %, comparables a las celdas solares basadas en silicio[32]. La ventaja principal de las perovskitas es su fácil deposición en solución a bajas temperaturas, frente a las caras técnicas a altas temperaturas requeridas para el silicio. Su baja estabilidad y su toxicidad por la presencia de plomo son dos obstáculos en el desarrollo de dispositivos comerciales. Sin embargo, se está realizando un gran esfuerzo por parte de la comunidad científica para lidiar con estos inconvenientes[33].

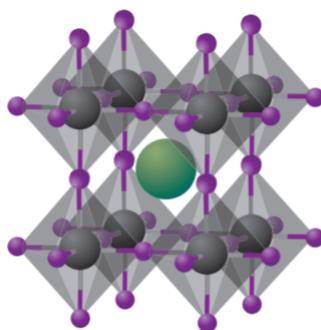


Figura 8: Estructura cristalina de una perovskita con fórmula ABX_3 . El catión A se representa en verde, el B en gris, y los haluros X, en morado. Extraído de [34].

Una perovskita es un material con una estructura cristalina ABX_3 , como la que se muestra en la figura 8. El catión A puede ser orgánico, normalmente metilamonio $CH_3NH_3^+$ (MA) o formamidinio

$\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA), o inorgánico, generalmente cesio (Cs). B es un catión metálico, principalmente plomo (Pb), aunque también se estudian las perovskitas de estaño (Sn), menos tóxicas. X es un haluro entre bromo (Br), cloro (Cl) o yodo (I).

Una propiedad muy importante de las perovskitas es la posibilidad de ajustar el *band gap* del semiconductor y, en consecuencia, la longitud de onda de emisión o absorción, mediante sustitución química del haluro. En la figura 9 se muestra un ejemplo de perovskitas de cesio, en el que varía la estequiometría entre cloro, bromo y yodo.

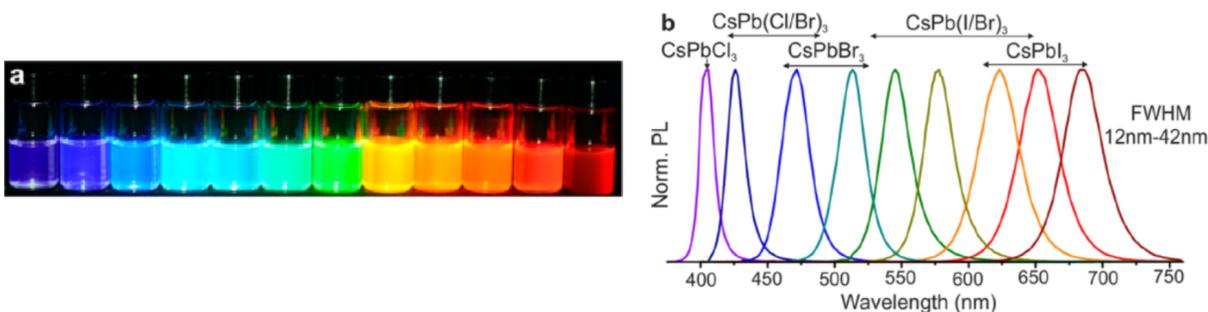


Figura 9: Modificación de la longitud de onda de emisión en perovskitas de Cesio a través de la sustitución del haluro. Extraído de [35].

Además de tener una emisión regulable, las perovskitas presentan un coeficiente de absorción alto en el visible gracias a su *band gap* directo[36], y una movilidad de carga relativamente buena[37]. Esto explica el buen rendimiento de las perovskitas en celdas solares y LEDs[38], y las convierte en un interesante material en el que probar los fenómenos de acoplamiento fuerte y con el que diseñar dispositivos polaritónicos.

Las perovskitas de baja dimensionalidad actúan como pozos cuánticos naturales, haciendo que aparezcan efectos de confinamiento. El principal de ellos es un corrimiento hacia el azul del *band gap*, lo que indica que el electrón y el hueco se encuentran más cerca el uno del otro, habiendo una mayor energía de interacción entre ellos. De este modo, a menor tamaño de los puntos cuánticos, es de esperar una mayor energía de unión del excitón (haciendo que este tenga más estabilidad a temperatura ambiente) y una fuerza de oscilador mayor (ya que aumenta el momento dipolar).

En este trabajo, se aprovechan los avances realizados por el grupo de Materiales Ópticos Multifuncionales en la síntesis de estructuras nanoporosas que permiten la infiltración de puntos cuánticos de perovskita en ellas a través de una solución precursora[39, 40]. Esto nos permite

diseñar un sistema óptico en el que estudiar los fenómenos de acoplamiento fuerte con nanocristales de dos perovskitas diferentes: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPB).

Las estructuras porosas empleadas en este trabajo están formadas por nanopartículas de SiO_2 de diámetro $d \simeq 30\text{nm}$ con una gran capacidad para apilarse en forma de láminas delgadas[42]. La figura 10 muestra una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de una lámina formada por estas nanopartículas en vista superior (fig. 10a) y transversal (fig. 10b).

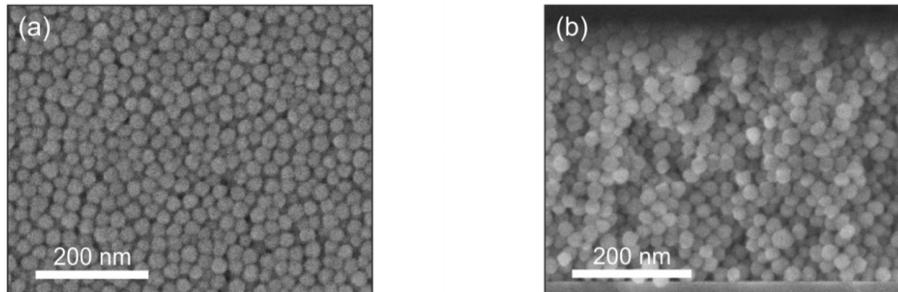


Figura 10: Micrografías de una lámina de nanopartículas de SiO_2 en vista superior (a) y transversal (b). Extraído de [41].

Además de homogéneas, las láminas son transparentes gracias a que el tamaño de las nanopartículas se encuentra por debajo de la longitud de onda del visible, evitando la dispersión difusa. El espacio entre las nanopartículas constituye un 40-50% del volumen total y es accesible desde la parte superior de la lámina, permitiendo así la posterior infiltración tras percolación de las disoluciones precursoras de perovskita y la consiguiente síntesis de los nanocristales.

2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es el de estudiar de forma teórica y experimental los efectos de acoplamiento fuerte colectivo entre puntos cuánticos (nanocristales) de perovskita y un campo electromagnético confinado en una cavidad óptica de espejos plano-paralelos, haciendo uso de las láminas porosas formadas por apilamiento de esferas de óxido metálico en cuyos poros se forman los nanocristales.

Para alcanzar dicho objetivo, se realizará en primer lugar un estudio teórico, apoyado en la descripción clásica del acoplamiento fuerte, con el fin de predecir qué tipo de perovskita es más adecuada para observar el fenómeno de acoplamiento fuerte. Con este propósito, se realizarán simulaciones utilizando el método de la matriz de transferencia. Seguidamente, usando estos mismos métodos, se realizará un análisis de las condiciones necesarias en el diseño del sistema para que sea posible la observación del acoplamiento fuerte en el laboratorio.

Posteriormente, se tratarán de reproducir experimentalmente las condiciones calculadas. Para ello, será necesario obtener una cavidad con modos ópticos bien definidos, ya que esta representa una de las condiciones necesarias para alcanzar el régimen de acoplamiento fuerte. Por este motivo, una parte de este trabajo se centrará en la elaboración y caracterización de dichas cavidades. También se llevará a cabo un proceso de síntesis y caracterización óptica de láminas porosas infiltradas con nanocristales, que permitirá completar el análisis experimental y comparar los resultados con los predichos teóricamente.

3. Métodos

Este trabajo tiene tanto carga experimental como de simulación. A continuación, se explican el instrumental, los métodos de simulación y los métodos experimentales.

3.1. Instrumental

Plasma de oxígeno

Previo a la deposición de las nanopartículas de SiO_2 para formar las estructuras porosas, es importante tratar el sustrato con plasma de oxígeno. El gas ionizado se introduce a baja presión en una cámara de vacío donde se encuentra el sustrato. La superficie del sustrato se limpia por el bombardeo de dichos iones, y las impurezas se aspiran fuera de la cámara.

La superficie queda totalmente limpia y, además, activada, haciendo que las soluciones líquidas que se depositen en ella se distribuyan uniformemente por toda la superficie.

Dip coater

El *dip coating* (recubrimiento por inmersión) es una de las técnicas usadas para crear capas delgadas. El proceso cuenta con tres etapas:

1. Inmersión. El sustrato se introduce en una disolución o dispersión con el material de recubrimiento.
2. Elevación. El sustrato se extrae de la disolución/dispersión a velocidad constante. La velocidad de extracción afecta al espesor de una capa (a mayor velocidad, más grosor).
3. Evaporación. El solvente, preferiblemente volátil, se evapora, dejando el soluto depositado en el sustrato. La concentración de la dispersión precursora también influye en el grosor de la capa, ya que cuanto mayor sea esta, más cantidad de soluto queda depositado.

En el caso de que el material de recubrimiento se encuentre en suspensión en un fluido que no disuelva al propio material (es decir, en una dispersión), el proceso se puede repetir de forma cíclica. El grosor total de la lámina se controla con el número de ciclos realizados. Una vez depositada toda la lámina, se realiza un proceso de calentado para eliminar todo resto de disolvente.

Spin coater

Otra técnica para crear láminas delgadas es el *spin coating* (recubrimiento por rotación). En esta técnica, la disolución con el material de recubrimiento se deposita con el sustrato completamente horizontal. Posteriormente, se hace rotar el sustrato con la disolución encima, haciendo que esta se distribuya sobre la superficie por acción de la fuerza centrífuga y eliminando la cantidad sobrante de disolvente por evaporación. El producto es una lámina homogénea.

El grosor de la lámina se controla mediante la velocidad de rotación (a mayor velocidad, menor grosor), con la concentración de la dispersión o disolución del material y, si se trata de una dispersión, con el número de capas, ya que el proceso puede repetirse tantas veces como se desee. Al igual que en la técnica anterior, es necesario un proceso posterior de calentamiento para eliminar el disolvente remanente.

Además de para crear láminas, el *spin coating* también sirve para la infiltración de los nanocristales en la matriz nanoporosa.

Evaporadora de oro/plata

Para crear cavidades, el sistema tiene que estar encerrado entre dos espejos. Dichos espejos se consiguen depositando láminas metálicas finas (para que no sean completamente opacas y podamos medir la respuesta óptica ante una excitación) mediante una técnica de deposición en fase vapor.

El metal (plata u oro) se calienta hasta la evaporación dentro de una cámara de vacío donde se encuentran las muestras a recubrir. El vapor condensa sobre la muestra, creando una capa muy fina, cuyo grosor puede controlarse con gran precisión.

Espectrofotómetro UV-Vis-IR (Cary 5000)

La caracterización óptica se realiza con el espectrofotómetro Cary 5000, capaz de excitar en el rango de longitudes de onda desde 175nm hasta 3300 nm. Se utilizan dos montajes:

- **Esfera integradora.** Se trata de una esfera hueca recubierta en su interior con un material muy blanco y altamente reflectante, con un orificio de entrada de luz y otro de salida. La esfera, a su vez, tiene dos posiciones, que permiten escoger entre incidencia de luz normal sobre la muestra, o con un ligero ángulo. Con este montaje pueden obtenerse 4 tipos de

medida:

- Reflectancia total (R_t). Es la suma de la reflectancia especular (en la que el ángulo que forma el rayo reflejado con la normal es igual al ángulo de incidencia) y la reflectancia difusa (dispersada en muchas direcciones). Para medirla, se coloca la muestra en el orificio de salida de la esfera, en la posición en la que la dirección normal a la muestra forma un cierto ángulo con la luz incidente (figura 11a). Tanto la luz reflejada de forma especular como la difusa son recogidas en la esfera integradora.
- Reflectancia difusa (R_d). La muestra se coloca la muestra en el orificio de salida de la esfera, en la posición en la que la incidencia es normal a la muestra (figura 11b). De esta forma, la luz que se refleja especularmente vuelve a salir por el orificio de entrada y queda excluido de la medida.

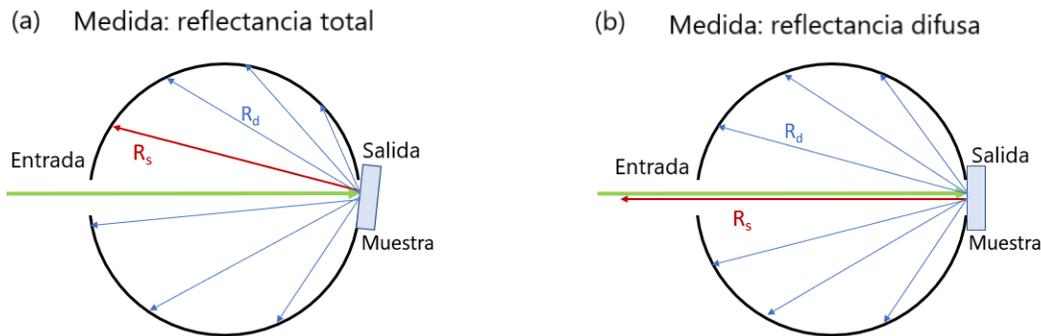


Figura 11: Esquema de las medidas de (a) reflectancia total y (b) reflectancia difusa en la esfera integradora.

- Transmitancia total (T_t). Es la suma de la transmitancia balística (atraviesa la muestra sin desviarse) y la transmitancia difusa (dispersada en muchas direcciones). La muestra se coloca en el orificio de entrada de la esfera, con un spectralon en el orificio de la salida. El spectralon refleja prácticamente toda la luz que recibe de forma difusa. Para que la medida sea óptima, el spectralon se coloca formando un cierto ángulo con el rayo incidente (figura 12a)
- Transmitancia difusa (T_d). La muestra se coloca en el orificio de entrada de la esfera, sin spectralon (figura 12b). La luz transmitida de forma balística abandona la esfera por el orificio de la salida, quedando excluido de la medida.

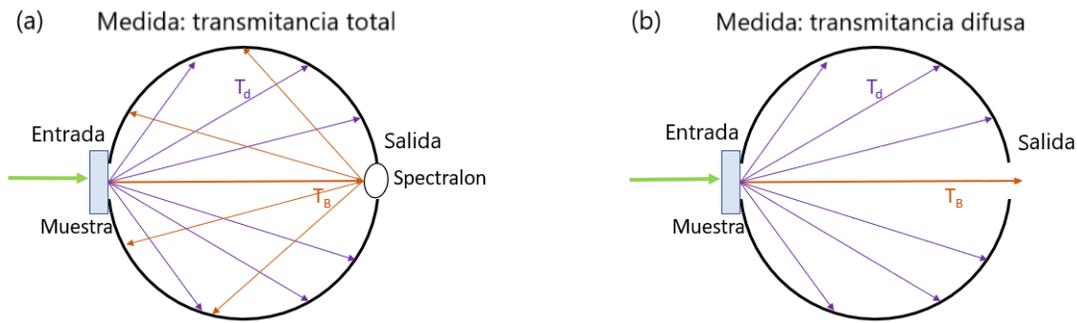


Figura 12: Esquema de las medidas de (a) transmitancia total y (b) transmitancia difusa en la esfera integradora.

A partir de estas medidas, podemos calcular los espectros de reflectancia especular ($R_S = R_t - R_d$), transmitancia balística ($T_B = T_t - T_d$) y absortancia ($A = 1 - R_t - T_t$).

- Universal Measurement Accesory (UMA).** Este montaje contiene unas piezas rotatorias que permiten ajustar el ángulo de incidencia de la luz con la muestra y controlar la posición del detector de manera automática. Se pueden obtener de esta forma los espectros de reflectancia especular y transmitancia balística. Además, se le pueden añadir polarizadores, para distinguir entre medidas con polarización lineal s (campo eléctrico en el plano paralelo a la muestra) y polarización lineal p (campo magnético en el plano paralelo a la muestra).

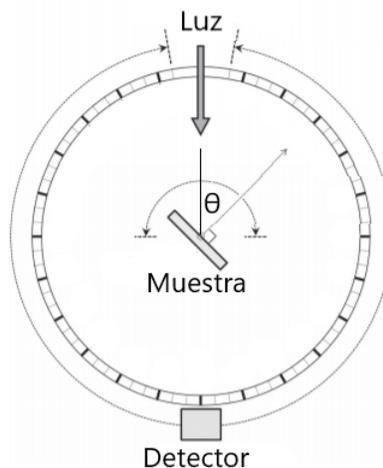


Figura 13: Esquema del UMA. θ es el ángulo de incidencia.

3.2. Métodos de simulación

3.2.1. Tratamiento clásico

En las secciones anteriores, se ha hecho un estudio del acoplamiento fuerte desde el punto de vista de la mecánica cuántica. Este enfoque da una explicación satisfactoria del origen de los polaritones, sus energías y su evolución temporal. Sin embargo, el desdoblamiento de los picos de absorción y la observación de dos ramas de dispersión en un sistema acoplado puede explicarse también desde un punto de vista clásico, usando la óptica lineal.

En base a trabajos anteriores[43], se ha desarrollado un método simple que nos permite determinar si el material activo presenta una absorción suficientemente intensa como para producir acoplamiento fuerte con el campo electromagnético. Este método se basa en el análisis del índice de refracción complejo del material y su dependencia con la longitud de onda. En el modelo que se utiliza, el papel de los espejos metálicos de la cavidad está simplificado, reduciéndolos a una lámina infinitamente delgada caracterizada por un coeficiente de reflexión, r , y otro de transmisión, t , de la onda electromagnética, tal y como se muestra en la figura 14.

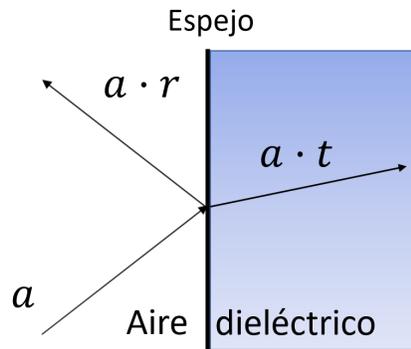


Figura 14: Reflexión y transmisión de una onda electromagnética de amplitud \mathbf{a} al incidir sobre uno de los espejos de la cavidad.

Se está ignorando el efecto de atenuación que puede producir el metal en la onda electromagnética. Por conservación de la energía, debe cumplirse que

$$r^2 + t^2 = 1 \quad (28)$$

Con estas consignas, puede demostrarse mediante un análisis de interferencia de múltiples rayos luminosos[23] que las expresiones de la reflectancia (R), transmitancia (T) y absortancia (A) total

de la cavidad completa, con un material dieléctrico en su interior, toman la forma:

$$R = \frac{r^2 [(1 - e^{2\beta})^2 + 4e^{-2\beta} \sin^2\phi]}{(1 - r^2 e^{-2\beta})^2 + 4r^2 e^{-2\beta} \sin^2\phi} \quad (29)$$

$$T = \frac{(1 - r^2)^2 e^{-2\beta}}{(1 - r^2 e^{-2\beta})^2 + 4r^2 e^{-2\beta} \sin^2\phi} \quad (30)$$

$$A = \frac{(1 - r^4 e^{-2\beta})(1 - e^{-2\beta}) - r^2(1 - e^{-2\beta})}{(1 - r^2 e^{-2\beta})^2 + 4r^2 e^{-2\beta} \sin^2\phi} \quad (31)$$

donde

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n \cdot D_{cav} \cdot \cos\theta \quad (32)$$

y

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot k \cdot D_{cav} \cdot \cos\theta \quad (33)$$

son, respectivamente, el desfase y la atenuación producidos en la onda durante un recorrido entre los dos espejos; n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción del dieléctrico dentro de la cavidad, D_{cav} es el grosor de la misma y θ el ángulo que forma la dirección de propagación de la onda con respecto a la dirección normal a los espejos.

Si se considera un material no absorbente, es decir, cuyo coeficiente de extinción k vale 0 para cualquier longitud de onda, se puede deducir a partir de la ecuación (31) que $A = 0$. Por otra parte, el máximo espectral de T (que coincide con el mínimo de R , ya que $R + T + A = 1$) se produce cuando el denominador de la ecuación (30) es mínimo, es decir, cuando $\sin^2\phi = 0$. Se recupera la ecuación (4): $\phi = m\pi$; la cual se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{2 \cdot D_{cav} \cdot \cos\theta}{m} = \frac{\lambda}{n} \quad (34)$$

Si el índice de refracción variase en un cierto rango de longitudes de onda, como el simulado que se muestra en la figura 15a, podría suceder que se produjesen varios máximos de transmitancia en ese rango espectral, lo cual podría interpretarse como un desdoblamiento. Basta con que la ecuación (34) se cumpla para distintos valores de λ , pero mismo m . Para comprobar si esto es posible, es muy útil representar $\lambda/n(\lambda)$ frente a λ (ver figura 15b). Si la gráfica presenta máximos y mínimos relativos, como es en el caso de estudio, la ecuación (34) se satisface para varias longitudes

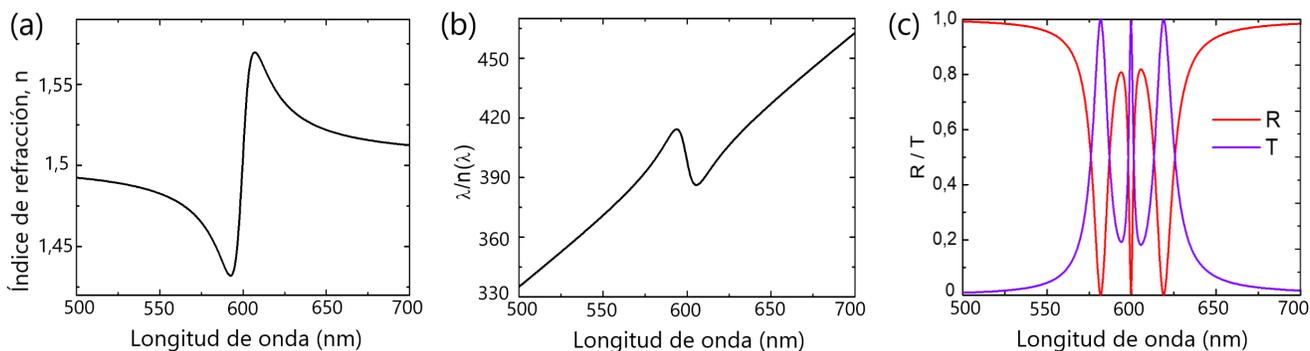


Figura 15: (a) Índice de refracción simulado, con valor medio espectral igual a 1,5 y una modulación en torno a $\lambda = 600nm$. (b) Representación de $\lambda/n(\lambda)$ frente a λ . (c) Espectros de reflectancia y transmitancia calculados a partir de las ecuaciones (30) y (31), con el índice de refracción simulado, $k = 0$, $D_{cav} = 200nm$, $\theta = 0^\circ$ y $r = 0.9$.

de onda. Para el índice de refracción simulado, se representan en la figura 15c la reflectancia y transmitancia de una cavidad de grosor $D_{cav} = 200nm$, con un ángulo de incidencia $\theta = 0^\circ$ y unos espejos con coeficiente de reflexión $r = 0.9$. Hay 3 máximos de transmitancia separados espectralmente.

La situación planteada, en la que $k = 0$ y el índice de refracción presenta una cierta variación espectral, es físicamente imposible. Ambos coeficientes están ligados por las relaciones de Kramers-Kronig[24]. Una variación del índice de refracción está asociada a una absorción intensa (un pico en el coeficiente de extinción). El coeficiente de extinción correspondiente al índice de refracción supuesto está representado en la figura 16a. La absorción se produce alrededor de $\lambda = 600nm$. El efecto que tiene añadir este coeficiente en las ecuaciones se observa en los espectros de reflectancia, transmitancia y absortancia calculados con los mismos parámetros de la cavidad ($D_{cav} = 200nm$, $\theta = 0^\circ$, $r = 0.9$), representados en la figura 16b. El máximo central de transmitancia se atenúa hasta el punto de desaparecer. Como se absorbe mayor cantidad de luz en la zona del espectro más cercana al pico del coeficiente de extinción, la separación entre los otros dos máximos aumenta ligeramente. Por el mismo motivo, en la curva de absortancia, los máximos están más cercanos entre sí que los de transmitancia en el caso $k = 0$.

Si la cavidad estuviera vacía, el modo resonante se situaría en $\lambda = 600nm$. El material que se considera en la simulación, aislado, absorbería solo a $\lambda = 600nm$. Es al unir los dos elementos que aparecen múltiples máximos de absortancia. Esta explicación del desdoblamiento es compatible

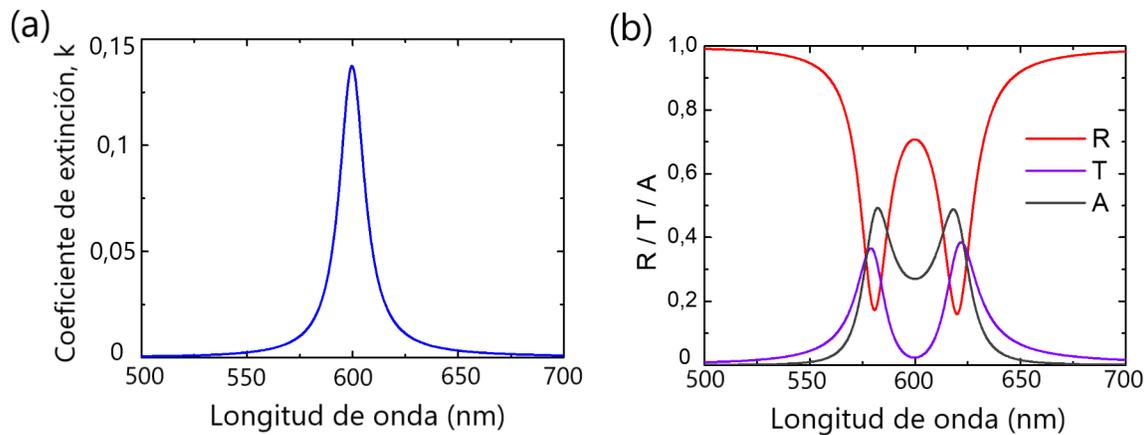


Figura 16: (a) Coeficiente de extinción asociado al índice de refracción de la *figura 14a* (b) Espectros de reflectancia, transmitancia y absortancia calculados con las ecuaciones (29), (30) y (31) con los índices ópticos (n y k) simulados, $D_{cav} = 200nm$, $\theta = 0^\circ$ y $r = 0.9$.

con la que se daba desde el punto de vista de la mecánica cuántica. La fuerza de acoplamiento es, según la ecuación (27) proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza de oscilador y la concentración de emisores. Estos parámetros afectan al coeficiente de extinción: una mayor fuerza de oscilador implica absorción más intensa, y una mayor concentración de emisores hace que la absorción sea más probable. Es decir, un incremento de ambos producen un aumento de la altura del pico de k , lo cual implica una mayor variación del índice de refracción.

Con este estudio, se puede concluir que la primera condición necesaria para ver un desdoblamiento de los picos de absortancia es que exista una variación del índice de refracción suficiente para que, dado un grosor de cavidad de terminado, la ecuación (34) se satisfaga en diferentes longitudes de onda pero mismo orden del modo. Esto simplifica en gran medida la tarea de encontrar un material capaz de sentir el acoplamiento fuerte, ya que, en lugar de tener que confeccionar la cavidad completa y caracterizarla, basta con extraer el índice de refracción y hacer un estudio de la gráfica $\lambda/n(\lambda)$.

Para completar el estudio, se realiza un análisis más exhaustivo usando el método de la matriz de transferencia[44], que representa un método ampliamente utilizado en óptica para analizar la propagación de ondas electromagnéticas en un medio estratificado. El método permite detectar la respuesta óptica de la cavidad teniendo en cuenta el efecto absorbente de los espejos metálicos, y además permite el cálculo de la intensidad de campo electromagnético en cada capa de la muestra.

3.2.2. Ecuaciones de dispersión en semiconductores amorfos, Forouhi-Bloomer

La mayor parte de este trabajo se basa en el estudio de los índices de refracción de nanocristales de perovskita (o de las láminas porosas que los contienen). Para obtenerlos, se utiliza la formulación de Forouhi-Bloomer[45]. Esta formulación es aplicable en semiconductores y dieléctricos amorfos, y está basada en la teoría mecanocuántica de la absorción. Las ecuaciones se establecen para dar una forma Lorentziana al coeficiente de extinción y al índice de refracción, pero teniendo en cuenta que la absorción está prohibida a energías por debajo del *gap*. Para ello se suponen una serie de osciladores, cada uno responsable de un pico de absorción. Las ecuaciones para $k(\omega)$ y $n(\omega)$ con N osciladores son:

- Coeficiente de extinción:

$$k(\omega) = \begin{cases} \sum_{j=1}^N \frac{f_j \cdot (\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} & \text{si } \omega > \omega_g \\ 0 & \text{si } \omega < \omega_g \end{cases} \quad (35)$$

- Índice de refracción:

$$n(\omega) = n_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{B_j \cdot (\omega - \omega_j) + C_j}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (36)$$

donde

$$B_j = \frac{f_j}{\Gamma_j} \cdot (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2) \quad (37)$$

$$C_j = 2 \cdot f_j \cdot \Gamma_j \cdot (\omega_j - \omega_g) \quad (38)$$

Existen, por cada oscilador, 3 parámetros (f_j , ω_j y Γ_j), además de dos parámetros adicionales (n_∞ y ω_g). El significado de cada uno de ellos es el siguiente:

- f_j es la fuerza de oscilador. Está relacionado con la amplitud del j-ésimo pico en el coeficiente de absorción.
- ω_j (en eV) es, aproximadamente, la energía a la que se encuentra el j-ésimo pico de absorción.
- Γ_j (en eV) está relacionado con la anchura del j-ésimo pico de absorción.
- n_∞ es un parámetro mayor que 1 igual al valor del índice de refracción cuando $\omega \rightarrow \infty$.

- ω_g (en eV) es la energía del *band gap*.

Para calcular los índices ópticos de una muestra, primero se obtienen los espectros experimentales de reflectancia y transmitancia (total y difusa) en la esfera integradora, así como los de reflectancia especular y transmitancia balística, medidos en el UMA. Se debe comprobar que las medidas experimentales coinciden ($R_t = R_S + R_d$; $T_t = T_B + T_d$) para comprobar que las muestras no se han deteriorado entre las medidas. Posteriormente, se generan de forma aleatoria una serie de parámetros con los que calcular n y k a partir de las ecuaciones (35) y (36). Con esos índices ópticos, usando el método de la matriz de transferencia, se calculan los espectros de reflectancia y transmitancia total y se comparan con los experimentales. Con un algoritmo genético, se optimizan los parámetros de los osciladores hasta ajustar los espectros experimentales con los calculados.

3.2.3. Aproximaciones de índice efectivo

En muchos de los casos que se estudian en el presente trabajo, una lámina no está formada por un único material, sino que puede describirse como una mezcla aproximadamente homogénea de varias sustancias.

En esta situación, existen principalmente dos aproximaciones de índice de refracción efectivo. Ambas están sustentadas en el cálculo de la constante dieléctrica ($\varepsilon = \tilde{n}^2$) a partir de la polarizabilidad de las partículas involucradas. Sin embargo, cada una de las aproximaciones toma un punto de vista distinto respecto a cómo ha de obtenerse la constante dieléctrica efectiva del sistema según la naturaleza de los componentes.

- **Aproximación de Maxwell Garnett.** Esta aproximación[46] considera un medio que actúa de *anfitrión* u *hospedador*, con permitividad ϵ_h y ocupando una fracción de volumen f_h , y N inclusiones, con permitividades ϵ_n ($n = 1, 2, \dots, N$). Cada una de estas inclusiones ocupa una fracción de volumen f_n tal que

$$\sum_{n=1}^N f_n = 1 - f_h \quad (39)$$

Partiendo de la teoría de la polarización molecular de Lorentz[47], se obtiene que la constante

dieléctrica efectiva, ε_{MG} , debe cumplir la relación:

$$\frac{\varepsilon_{MG} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{MG} + 2\varepsilon_h} = \sum_{n=1}^N f_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_h}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_h} \quad (40)$$

Esta relación se conoce como fórmula de mezcla de Maxwell Garnett. Es importante remarcar que los parámetros de las inclusiones (f_n, ε_n) son intercambiables entre sí sin que cambie la ecuación (40), pero no ocurre lo mismo ante un intercambio con los parámetros del hospedador (f_h, ε_h). Por consiguiente, esta fórmula carece de sentido físico si no pueden distinguirse claramente los papeles del *hospedador* y de sus inclusiones. Si tenemos una mezcla de varias sustancias en la que no existe ningún argumento para distinguir entre ellas, es conveniente usar la aproximación de Bruggeman.

- **Aproximación de Bruggeman.** La fórmula de Bruggeman[48], como se muestra a continuación, trata a todos los componentes por igual; es simétrica. Para ello, dados N medios, cada uno con permitividad ε_n y ocupando una fracción de volumen f_n ($n = 1, 2, \dots, N$) tal que

$$\sum_{n=1}^N f_n = 1 \quad (41)$$

la constante dieléctrica efectiva, según la aproximación de Bruggeman, cumple:

$$\sum_{n=1}^N f_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{BG}}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_{BG}} = 0 \quad (42)$$

Se puede comprobar que esta fórmula corresponde al caso particular de la ecuación (40) en el que la permitividad efectiva coincide con la permitividad del *anfitrión*. Es posible interpretarlo como que la mezcla al completo está jugando el papel de *anfitrión* de cada uno de sus componentes.

Ninguna de las aproximaciones puede considerarse como válida para todas las situaciones. Según el sistema físico que estudiemos, es más conveniente el uso de una u otra aproximación. El criterio general es, en caso de que las fracciones de volumen de los componentes sean del mismo orden, usar la fórmula de Bruggeman, mientras que si hay un material ocupando la mayor parte del volumen, utilizar la de Maxwell Garnett.

Nota: De la ecuación (40) puede despejarse analíticamente ε_{MG} y calcularlo a partir de los parámetros de las inclusiones. Sin embargo, no es posible hacer lo mismo con ε_{BG} de la ecuación (42). En su lugar, el resultado debe hallarse numéricamente.

3.3. Métodos experimentales

En este trabajo, se examinan los índices de refracción efectivos de láminas compuestas por una matriz porosa infiltrada con nanocristales de dos perovskitas distintas. Los índices ópticos de calculan a partir de medidas experimentales, y ello implica la preparación de dichas láminas. El proceso puede dividirse en diferentes pasos:

1. **Elección del sustrato.** Es importante que el sustrato no interfiera en la respuesta óptica. Por ello, se utilizan láminas de cuarzo, material óptimo debido a su alta transparencia, de 1 mm de grosor, cortados en piezas cuadradas de unos 2.2 cm de lado.
2. **Limpieza y activación del sustrato.** Es necesario eliminar cualquier impureza en la superficie del sustrato para que la deposición de las nanopartículas que forman la matriz porosa se realice de forma homogénea. El primer paso es introducir los sustratos en una solución detergente (Hellmanex®) al 2 %, a la cual se aplican ultrasonidos durante 15 minutos. Después, las muestras se enjuagan con acetona, y se sonicán en esta disolución durante otros 15 minutos. Posteriormente, se repite el proceso una tercera vez, sustituyendo la acetona por isopropanol. Finalmente, se limpian los restos orgánicos y se activa la superficie de los sustratos con el plasma de oxígeno.
3. **Preparación de la suspensión de nanopartículas.** Una suspensión comercial de nanopartículas esféricas de 30 nm de diámetro de SiO₂ (LUDOX®TMA, Sigma-Aldrich) al 34 % en peso en agua se diluye a baja concentración en metanol (1-5 %). La dispersión se introduce en un baño de ultrasonidos para asegurar su homogeneización.
4. **Deposición de la matriz porosa.** La deposición de las matrices usadas para este TFG se realiza por *dip coating*. La suspensión de nanopartículas se vierte en un vaso de precipitados, del cual un brazo mecánico se encarga de introducir y extraer la muestra.
5. **Preparación de la solución precursora de nanocristales.** Las soluciones con los nanocristales de fórmula estequiométrica MAPbX₃ (X = Br, I) se obtienen disolviendo sales de MAX y PbX en dimetilformamida (DMF). La concentración de la solución determina la cantidad de perovskita que se infiltra dentro de las matrices. A mayor concentración de la solución precursora, se infiltra una mayor cantidad de material y los nanocristales que se forman tienen mayor tamaño.

Las soluciones precursoras deben utilizarse y mantenerse en todo momento dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada, ya que las perovskitas son muy sensibles al oxígeno y a la humedad.

- 6. Infiltración de los nanocristales.** La solución precursora se esparce con una pipeta sobre la matriz porosa, a la cual se ha aplicado previamente un proceso de calentamiento a 100°C para eliminar cualquier rastro de humedad. La evaporación del disolvente se realiza dentro de la caja de guantes mediante *spin coating*, a 5000 rpm durante 1 minuto, haciendo que crezcan los nanocristales. Se aplica un segundo proceso de calentado para eliminar el resto de disolvente y favorecer la formación de los nanocristales en los nanoporos de la matriz.

Para realizar las cavidades completas se han utilizados los mismos materiales y procedimientos mencionados, excepto por el sustrato. En ese caso se empleará un sustrato de vidrio recubierto por una lámina metálica (aluminio o cobre) proporcionado por el fabricante *Fraunhofer FEP Institute*. Estos sustratos consisten en capas de 215 nm recubiertos con una capa de Si_3N_4 de 7 nm que previene su degradación y mejora la adherencia del sustrato con las nanopartículas de SiO_2 . El espejo superior de la cavidad consiste en una capa de plata de 30nm depositada por evaporación térmica en vacío.

4. Resultados

4.1. Análisis teórico del acoplamiento fuerte en NCs de perovskita

En este apartado se aplica el tratamiento explicado en la sección 3.2.1 de Métodos a los nanocristales de las perovskitas MAPI y MAPB. La caracterización óptica de los nanocristales ya había sido realizada con anterioridad en el grupo de Materiales Ópticos Multifuncionales. Usando una muestra de nanocristales infiltrados en una matriz porosa, y conociendo la concentración exacta de perovskita en ella, puede obtenerse el índice de refracción complejo del nanocrystal puro, es decir, el que tendría una lámina formada solamente por nanocristales, aplicando los procedimientos de cálculo de índices efectivos explicados en el apartado 3.2.3 de Métodos. En este trabajo, se usan estos datos para realizar simulaciones que permitan predecir si se producirá un desdoblamiento en el espectro de absorción.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

El índice de refracción complejo de los nanocristales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) se representa en la figura 17a. Este índice se obtiene a partir de una lámina porosa de nanopartículas de SiO_2 con nanocristales de MAPI infiltrados ocupando una fracción $f_{MAPI} = 0.414$ del volumen total. El *gap* del semiconductor es de 1.58 eV ($\lambda = 784$ nm), lo que implica que el material absorbe a todas las longitudes de onda por debajo de este valor. Si observamos el espectro del coeficiente de extinción (línea discontinua), el máximo de absorción situado en $\lambda = 730$ nm corresponde a la formación de un excitón (estado ligado electrón-hueco). Sobre esta absorción es sobre la que pretendemos ver efectos de acoplamiento fuerte.

La gráfica de $\lambda/n(\lambda)$, representada en la figura 17b, es monótona creciente, sin máximos ni mínimos relativos. Según lo expuesto en la sección de Métodos, esto implica que el único régimen accesible en microcavidad para este tipo de nanocristales es el de acoplamiento débil; es imposible detectar un desdoblamiento del máximo de absorción, ya que dados un grosor de cavidad y un orden de modo fijos, solo existe una longitud de onda que satisfaga la ecuación (34). El análisis se complementa utilizando el método de la matriz de transferencia, simulando los mapas de absorción en función de la energía y $k_{||}$ en tres casos distintos: una lámina formada únicamente por nanocristales, una cavidad con un material no absorbente entre sus espejos y la combinación de los dos anteriores. Esto permitirá estudiar el comportamiento de la relación de dispersión de cada uno de los sistemas.

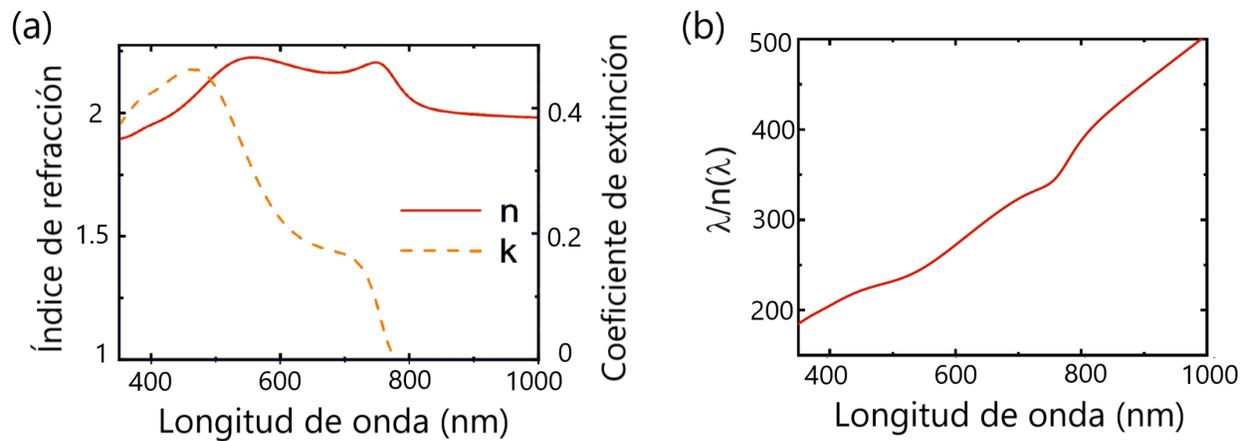


Figura 17: (a) Representación del índice de refracción complejo de los nanocrsiales de MAPI donde la línea continua indica la parte real, n , y la discontinua la parte imaginaria, k . (b) Representación de $\lambda/n(\lambda)$ utilizando el índice de refracción de los nanocrsiales de MAPI.

- Primero se simula una lámina semitransparente de 60 nm de grosor con el índice de refracción complejo de los nanocrsiales de MAPI. Experimentalmente, no podemos depositar una lámina con estas características, formada únicamente por nanocrsiales, ya que la capa resultante no es una capa homogénea con calidad óptica. Sin embargo, este mapa de absorción, representado en la figura 18a permite observar el comportamiento de la relación de dispersión de la absorción excitónica. El material simulado absorbe a cualquier energía por encima de 1.58 eV, de forma aproximadamente igual para cualquier $k_{||}$, lo que indica que la relación de dispersión es aproximadamente plana. Como la absorción no se produce a una única longitud de onda, como las que se presentaban en el fundamento teórico para un sistema de dos niveles, sino que existe un solapamiento de absorciones a diferentes longitudes de onda, el valor de las pérdidas energéticas $\hbar\gamma_{MAPI}$ no puede estimarse como la anchura del pico de absorción. En su lugar, se considera la diferencia en energía entre el máximo de absorción correspondiente al excitón y la energía para la cual la absorción se reduce al 50%. Esto deja un valor estimado de $\hbar\gamma_{MAPI} = 0.11$ eV, que supone un 6.4% de la energía a la que se produce el máximo.

- El segundo caso es una cavidad formada por dos espejos de plata de 30nm que contiene entre ellos una lámina dieléctrica de 60 nm de grosor con parte real del índice de refracción constante, igual al promedio del índice de los nanocrsiales de MAPI en el rango de longitudes de onda aquí estudiado, y parte imaginaria nula (es decir, se considera un material similar a la lámina de nanocrsiales, pero no absorbente). Esto permite visualizar la relación de dispersión del modo de cavidad. Según

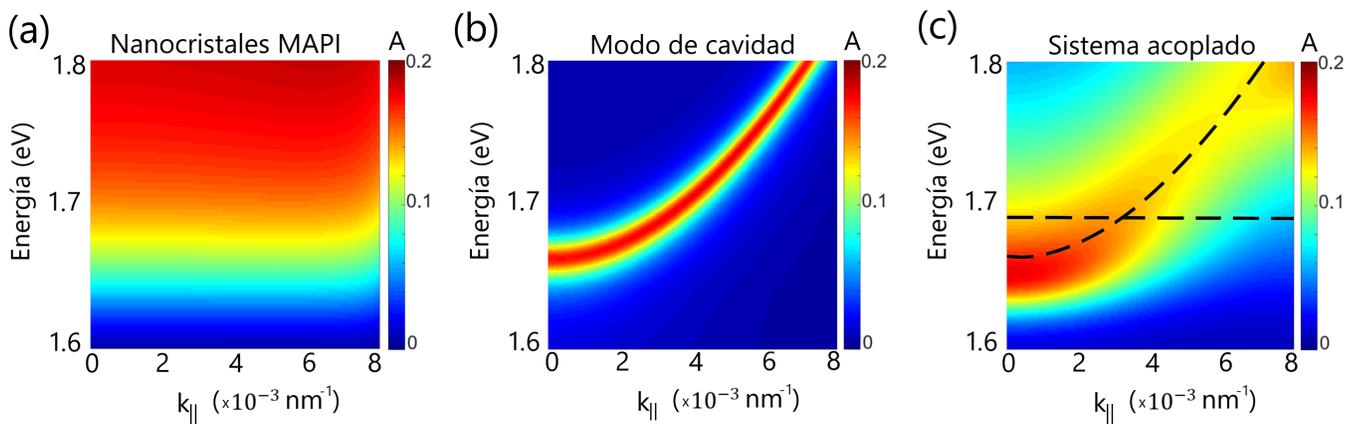


Figura 18: Mapas de absorción en función de la energía y k_{\parallel} de: (a) Lámina de nanocristales de MAPI, (b) Cavidad con un material dieléctrico de índice de refracción constante igual al promedio del índice de refracción de los nanocristales de MAPI, (c) Cavidad con nanocristales de MAPI; en línea negra discontinua se representan las relaciones de dispersión de la lámina de nanocristales (horizontal) y cavidad (curva).

la ecuación (20), se puede variar la energía de esta relación de dispersión modificando el grosor de la cavidad. Para que coincida en energía con la absorción del excitón, se añade una lámina transparente de 105 nm, con índice de refracción $n = 1.5$, simulando un material tipo metacrilato o poliestireno. El mapa se representa en la figura 18b.

- El tercer caso es el de una lámina de 60 nm con el índice de refracción complejo de los nanocristales de MAPI, junto con una lámina transparente de 105 nm e índice de refracción $n = 1.5$, encerradas entre los espejos de plata de 30 nm de espesor. El resultado se presenta en la figura 18c. La razón de usar una lámina transparente auxiliar para ajustar el modo de cavidad es que los nanocristales son tan absorbentes que, si en lugar de hacerlo de esta forma se aumentase el grosor de la lámina de nanocristales, la lámina se volvería opaca, impidiendo que se produjese interferencia de la luz en los espejos para formar el modo de cavidad. Por lo tanto, no se habría acoplamiento entre ambos modos de absorción, ya que solo se observaría el correspondiente al semiconductor.

Tal y como se esperaba, a pesar de que las relaciones de dispersión del excitón (línea horizontal discontinua en la figura 18c) y del modo de cavidad (curva discontinua) se cruzan en un punto, únicamente se observa, en tonos rojos y anaranjados, una rama de dispersión, ya que al no producirse acoplamiento fuerte, no hay un desdoblamiento en ramas polaritónicas. Esta es una

característica del acoplamiento débil, en el que se potencia la absorción en la curva trazada por el modo de cavidad, y disminuye para el resto de energías y k_{\parallel} . Un efecto secundario observado en la simulación es que, a k_{\parallel} alto, o equivalentemente, a ángulos de incidencia de la luz sobre la muestra altos ($k_{\parallel} = k \sin \theta$), la absorción es menos intensa. Esto es debido a que los espejos de la cavidad reflejan una mayor porción de la luz recibida cuando esta luz llega formando un cierto ángulo con la dirección normal a su superficie, haciendo que no pueda penetrar a la cavidad, donde se encuentra el material absorbente. Por lo tanto, para obtener una mayor interacción entre los modos de absorción, conviene ajustar el modo de la cavidad para que el corte espectral entre ambos se produzca a k_{\parallel} pequeño.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

El índice de refracción complejo de los nanocristales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPB) se representa en la figura 19a. Esta vez, el índice de obtiene a partir de una lámina porosa de SiO_2 con una fracción del volumen total ocupada por los nanocristales $f_{\text{MAPB}} = 0.0505$. El *gap* de esta perovskita es de 2.32 eV, es decir, absorbe a longitudes de onda menores a $\lambda = 535$ nm. El máximo de absorción correspondiente a la formación de un excitón se encuentra en $\lambda = 515$ nm.

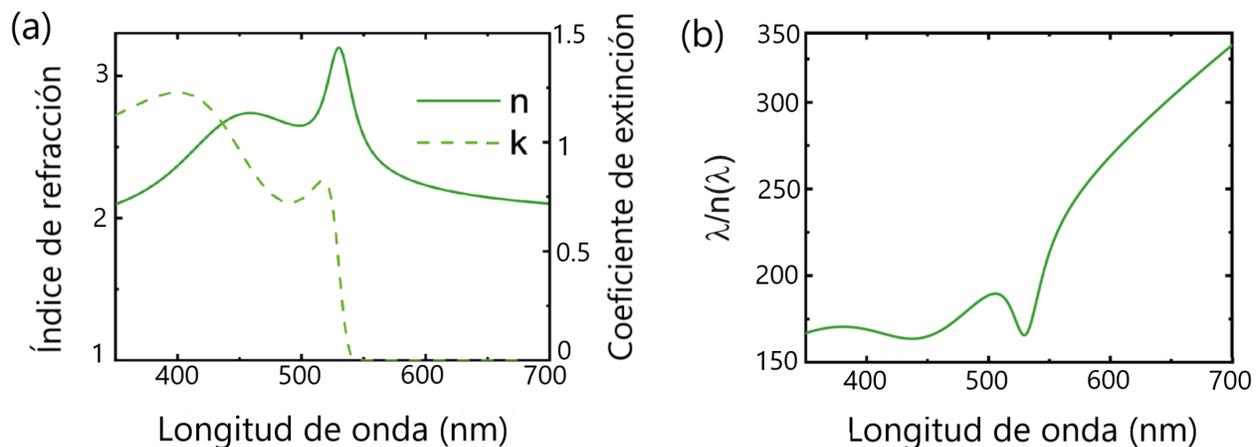


Figura 19: (a) Representación del índice de refracción complejo de los nanocrsitaes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbB}_3$ (MAPB) donde la línea continua indica la parte real, n , y la discontinua la parte imaginaria, k . (b) Representación de $\lambda/n(\lambda)$ utilizando el índice de refracción de los nanocristales de MAPB.

Si se compara el coeficientes de extinción de estos nanocristales con el correspondiente al MAPI (fig. 17a), se observa que el de MAPB es del orden de 5 veces mayor en la longitud de onda de las respectivas formaciones del excitón. Esto quiere decir que la absorción de este material es mucho

más intensa que la del anterior. Además, también es una absorción visiblemente mejor definida, ya que se puede distinguir claramente el máximo correspondiente al excitón. En la figura 19b se representa la gráfica de $\lambda/n(\lambda)$. La curva presenta una gran variación, con un máximo y un mínimo en torno a $\lambda = 515$ nm, lo cual, según el estudio realizado en este trabajo, implica la posible existencia de dos máximos en el espectro de absorción de los nanocristales dentro de una cavidad.

Para simular los mapas de absorción con el método de la matriz de transferencia, se supone una lámina de 55 nm con el índice del MAPB con otra lámina transparente encima de 150 nm e índice de refracción $n = 1.5$ para ajustar la energía del modo de cavidad. Se realiza un estudio análogo al del apartado anterior, utilizando esta vez los índices ópticos del MAPB. Los resultados se plasman en la figura 20.

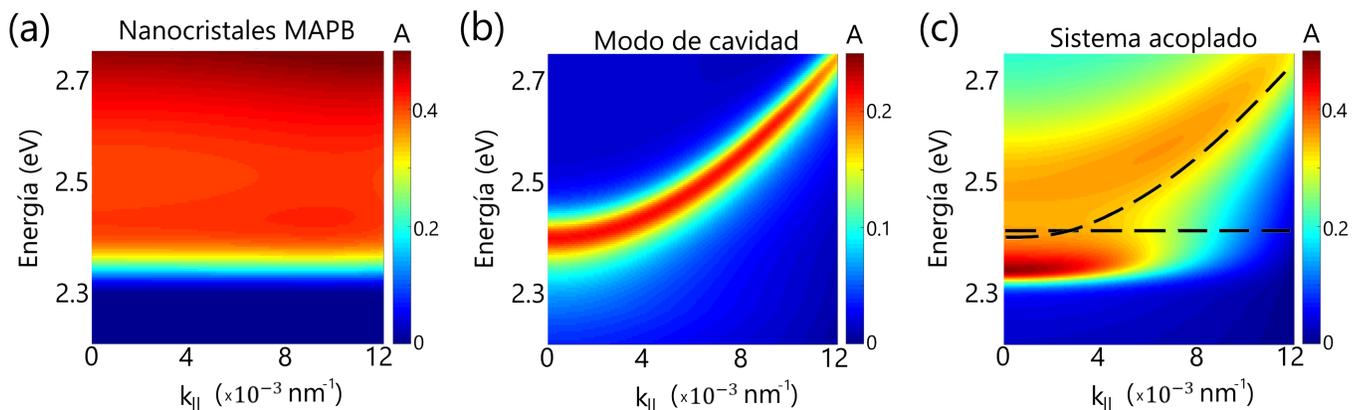


Figura 20: Mapas de absorción en función de la energía y $k_{||}$ de: (a) Lámina de nanocristales de MAPB, (b) Cavidad con un material dieléctrico no absorbente de índice de refracción constante igual al promedio del índice de refracción de los nanocristales de MAPB, (c) Cavidad con nanocristales de MAPB; en línea negra discontinua se representan las relaciones de dispersión de los dos casos anteriores.

Con los cálculos teóricos de la absorción de la lámina de nanocristales, representados en la figura 20a, se estima un valor de las pérdidas energéticas del emisor $\hbar\gamma_{MAPB} = 0.14$ eV (5.8% de la energía del máximo). Se comprueba además, como puede observarse en la figura 20b, que con los grosores escogidos, el modo de cavidad coincide con la absorción del excitón para un cierto valor de $k_{||}$, habiendo un punto de corte entre ambas relaciones de dispersión. En acuerdo con lo que se esperaba tras el análisis de la gráfica $\lambda/n(\lambda)$, en la figura 20c aparecen dos ramas de dispersión que no se cruzan y que no coinciden con las relaciones de dispersión de los elementos

por separado; se pueden asociar a los estados polaritónicos. Con este análisis teórico, se predice que, siendo capaces de reproducir experimentalmente el sistema descrito, se podrían observar los efectos del acoplamiento fuerte entre un modo de cavidad y los nanocristales de MAPB. A partir de este punto, este trabajo se centrará únicamente en estos nanocristales, descartando los de MAPI por no ser aptos para acoplar fuertemente con el campo electromagnético.

4.2. Optimización del fenómeno de acoplamiento fuerte de NCs de MAPB en matrices de SiO₂

En el diseño de cavidad propuesto para este trabajo, los nanocristales están necesariamente dentro de los poros de una matriz de SiO₂; no es posible crear una lámina formada puramente por nanocristales. Como puede resultar evidente, el índice de refracción efectivo de la lámina completa depende de los índices de refracción del SiO₂ y los nanocristales por sí mismos, así como de la porción de volumen ocupada por cada uno de los materiales.

El índice de refracción del SiO₂ puede considerarse aproximadamente constante en el espectro visible (se trata de un material transparente). Para los cálculos, se utiliza un índice de refracción extraído de una base de datos[49] ($n_{SiO_2} \approx 1.48$ en el rango visible). Se considera que la matriz de nanopartículas tiene un 50% de porosidad, es decir, la mitad del volumen total está ocupado por SiO₂, $f_{SiO_2} = 0.5$. El resto del volumen está ocupado en una parte por nanocristales y en otra por aire.

Para decidir qué aproximación de índice efectivo es más adecuado utilizar, se ha razonado que la matriz porosa juega claramente el papel de *anfitrión*, mientras que los nanocristales juegan el de inclusión. Por ello, es conveniente usar la fórmula de Maxwell Garnett con los índices de la matriz porosa y del MAPB. Sin embargo, para calcular el índice efectivo de la matriz, se ha creído oportuno usar la fórmula de Bruggeman, dado que la naturaleza del SiO₂ y del aire es parecida (ambos son transparentes, electricamente aislantes y ocupan una fracción de volumen comparable). Se calculan los índices de refracción efectivos de 5 láminas, suponiendo que las fracciones de volumen ocupadas por los nanocristales son, en cada caso, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5. Estos resultados se presentan en la figura 21a. Cuanta mayor es la porción del volumen total ocupada por los nanocristales, mayor es el índice de refracción en promedio, y también aumenta la variación del índice alrededor de $\lambda = 515$ nm.

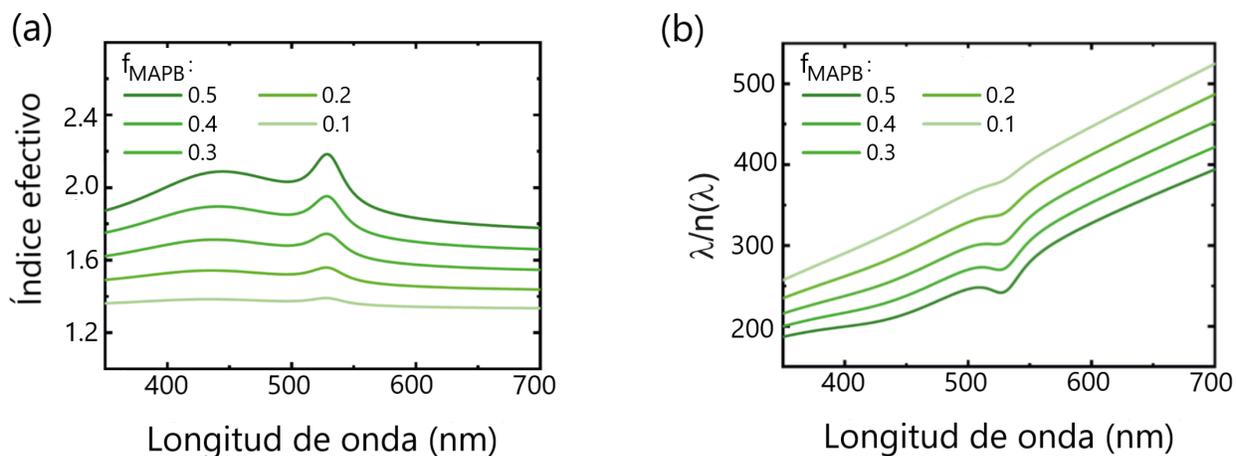


Figura 21: (a) Parte real de los índices de refracción efectivos de los nanocristales de MAPB en una matriz de SiO_2 calculados para diferentes fracciones del volumen total ocupado por dicha perovskita. (b) Representación de $\lambda/n(\lambda)$ utilizando los índices de refracción efectivos calculados.

Con los índices calculados, se aplica el procedimiento de observar la tendencia de las gráficas $\lambda/n(\lambda)$ en función de la longitud de onda, representadas en la figura 21b. Se observa que, para fracciones de volumen ocupadas por los nanocristales menores a 0.3, la curva es monótona, no presenta extremos relativos. No debería esperarse que se produjese un desdoblamiento en el máximo de absorción con estas condiciones de volumen ocupado. Sin embargo, a partir de este valor, se pueden distinguir un máximo y un mínimo relativos en cada gráfica de $\lambda/n(\lambda)$. En principio, esta es la situación adecuada para ver un fenómeno de acoplamiento fuerte. Con el método de la matriz de transferencia, se calculan los mapas de absorción en función de la energía y k_{\parallel} utilizando los índices de refracción efectivos de las láminas con $f_{MAPB} = 0.3$ y $f_{MAPB} = 0.4$. Es poco realista suponer que podemos ocupar la totalidad de los poros de la matriz de SiO_2 utilizando nanocristales, sin dejar nada de espacio de aire. Por esa razón, se descartan los cálculos con el índice calculado para $f_{MAPB} = 0.5$. En los paneles (a) y (c) de la figura 22, se representan los mapas de absorción de una lámina de SiO_2 porosa con NCs de MAPB entre dos espejos de plata de 30 nm, considerando los índices efectivos para $f_{MAPB} = 0.3$ y $f_{MAPB} = 0.4$, respectivamente. Los espesores de las láminas son 250 y 220 nm en cada caso, y se escogen de esta manera para que el modo de cavidad coincida con la absorción del excitón.

Se trata de un desdoblamiento muy pequeño, por lo que es complicado discernir a simple vista entre dos ramas de dispersión en el mapa de absorción, especialmente en el caso de $f_{MAPB} = 0.3$.

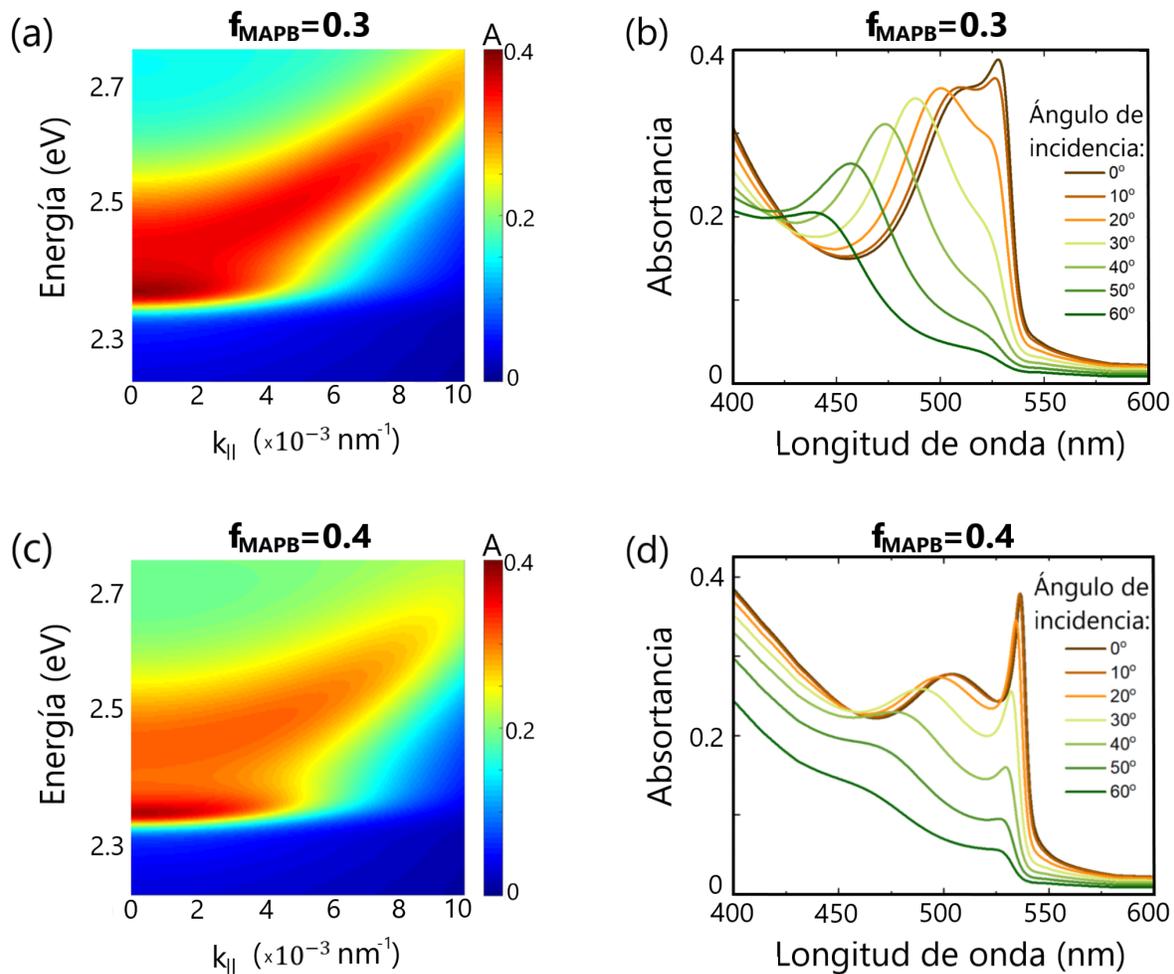


Figura 22: (a) Mapa de absorptancia en función de la energía y $k_{||}$ simulado para una lámina de 250 nm compuesta por 50 % de SiO_2 , 30 % de nanocristales de MAPB y 20 % de aire, entre dos espejos de plata. (b) Espectros de absorptancia calculados a varios ángulos para el mismo sistema. (c) Mapa de absorptancia simulado de una lámina de 220 nm compuesta por 50 % de SiO_2 , 30 % de nanocristales de MAPB y 20 % de aire, entre dos espejos de plata. (d) Espectros de absorptancia a varios ángulos para el mismo sistema.

Este caso se encuentra cerca del límite en el que las anchuras espectrales de las ramas impiden distinguir la una de la otra. Por ello, se acompaña cada uno de los mapas de absorptancia con las figuras 22b y 22d, respectivamente, donde se muestran los espectros de absorptancia de sendas láminas a varios ángulos de incidencia de la luz sobre la cavidad, desde $\theta = 0^\circ$ hasta $\theta = 70^\circ$. Dado que $k_{||} = k \sin \theta$, la información que podemos extraer de este tipo de gráfica es muy similar a la del mapa de absorptancia. Sin embargo, ahora se pueden visualizar mejor los máximos de absorptancia. Tanto para $f_{MAPB} = 0.3$ como para $f_{MAPB} = 0.4$ se observan dos máximos, para cualquier ángulo

de incidencia. La posición de ambos picos varía ligeramente con el ángulo, sin llegar a producirse en ningún momento una coincidencia espectral entre ellos. Estos resultados sugieren que, con estas fracciones de volumen, se podría observar experimentalmente el acoplamiento fuerte con este tipo de nanocristales en el sistema ideado.

Midiendo la separación mínima en energía entre las dos ramas polaritónicas, para un $k_{||}$ fijo, se predice el valor teórico de la separación de Rabi que se obtendría con cada una de las composiciones:

$$\hbar\Omega_R(f_{MAPB} = 0.3) = 79 \text{ meV}$$

$$\hbar\Omega_R(f_{MAPB} = 0.4) = 129 \text{ meV}$$

4.3. Diseño de cavidades ópticas para observar acoplamiento fuerte

Una vez se ha realizado el análisis teórico y se conocen las condiciones necesarias para observar acoplamiento fuerte, se tratan de reproducir experimentalmente. El primer requisito es obtener modos de cavidad con buena calidad óptica. Los nanocristales de perovskita crecen dentro de los poros de la matriz formada por nanopartículas de SiO_2 , y sobre las superficies de esta matriz deben depositarse los espejos que formen la cavidad.

Se utilizan sustratos comerciales de cobre, que presentan una reflectancia alta en prácticamente todo el rango visible del espectro. Un recubrimiento cerámico de 7 nm de Si_3N_4 ayuda a evitar la degradación del metal y a que las nanopartículas se depositen de forma homogénea. El grosor de estos sustratos (215 nm, sin contar el recubrimiento) los convierte en completamente opacos, es decir, su transmitancia es nula. Esto no supone ningún inconveniente, ya que solo se necesita que uno de los espejos sea semitransparente para poder excitar el material dentro de la cavidad y medir la respuesta óptica. La suspensión de nanopartículas de SiO_2 se prepara al 3% en peso en metanol. Se deposita encima del sustrato por *dip coating* en 12 ciclos consecutivos de inmersión, formándose una lámina homogénea de unos 950 nm de grosor, con un tamaño de grano, o dispersión en grosor de la lámina, de 40 nm. Para analizar la calidad óptica de los modos de cavidad de este sistema, finalmente se cierra la cavidad depositando una capa de 30 nm de plata, sin haber infiltrado los nanocristales.

La reflectancia de la cavidad medida experimentalmente a incidencia normal ($\theta = 0^\circ$) se presenta en la figura 23a (línea continua). Cada valle en la reflectancia corresponde a un modo de

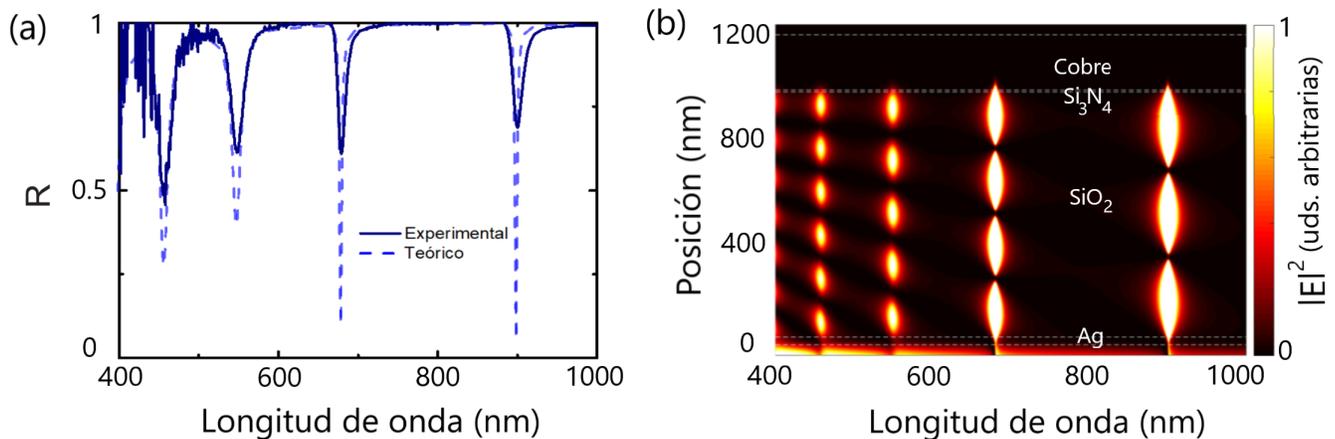


Figura 23: (a) Espectro de reflectancia experimental de una cavidad de Cu/Si₃N₄/SiO₂/Ag de grosor 215/7/950/30 nm (línea continua) y comparación con el cálculo teórico del espectro de una cavidad de Cu/Si₃N₄/SiO₂/Ag de grosor 215/7/949/30 nm, con el SiO₂ formando una lámina con 40 % de porosidad (línea discontinua). (b) Cálculo de la distribución de intensidad del campo eléctrico dentro de la cavidad.

cavidad. Usando el método de la matriz de transferencia, se simula la reflectancia del sistema descrito, suponiendo que la lámina de SiO₂ tiene 949 nm de grosor y una porosidad del 40 %. Los modos calculados con estos parámetros coinciden en longitud de onda con los experimentales. Así mismo, calculamos la distribución de campo eléctrico correspondiente al sistema, representada en la figura 23b, y comprobamos que se tratan de los modos sexto a tercero.

Orden del modo	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\hbar\omega_{cav}$ (eV)	$\hbar\gamma$ (eV)
3	900	1.38	0.02
4	679	1.83	0.03
5	548	2.26	0.08
6	456	2.72	0.12

Tabla 1. Longitud de onda, energía y anchura de los modos observados.

Las energías de los modos de cavidad para ángulo de incidencia nulo, así como sus anchuras en energía se recogen en la Tabla 1. Estos valores se extraen a partir de los datos del espectro experimental.

Las cavidades tienen las características adecuadas para su implementación en el estudio que queremos realizar. A pesar de la rugosidad encontrada en la superficie de la estructura de SiO₂,

los modos de cavidad, en la longitud de onda del visible, tienen muy buena calidad óptica, ya que la anchura de los modos se encuentra en el orden de magnitud de las anchuras de los emisores. La porosidad de la matriz, supuesta del 40 % para hacer coincidir los modos teóricos con los experimentales, es consistente con análisis llevados a cabo con anterioridad en el grupo de investigación con el que se realiza este trabajo. Controlando el grosor de la matriz porosa, se puede ajustar la posición espectral de los modos ópticos para que coincidan exactamente con la de emisión de los nanocristales, e incluso se podría seleccionar, en caso de que fuera necesario, el orden del modo deseado.

4.4. Realización experimental del sistema diseñado

En este apartado se procede a tratar de obtener unas láminas con las características calculadas teóricamente y caracterizarlas. Es necesario incrementar la fracción de volumen ocupada por los nanocristales hasta, como mínimo, $f_{MAPB} = 0.3$. La cantidad de material infiltrado se controla en el laboratorio variando la concentración de la solución precursora utilizada en el proceso de *spin coating* por el cual los nanocristales se forman dentro de la matriz.

Se disuelven las sales de MABr y PbBr en DMF para obtener una disolución precursora con una concentración del 25 % en peso. A partir de esta, se obtienen disoluciones adicionales con concentraciones del 18 % y 20 % en peso, reduciéndolas con DMF. Cada una de estas soluciones se infiltra en una matriz porosa. Las matrices son idénticas, depositadas sobre sustratos de cuarzo por *dip coating* a partir de una suspensión de nanopartículas de SiO₂ de 30 nm de diámetro al 1 % en metanol. Se realizan 18 inmersiones, con una velocidad de extracción de 120 mm/min, obteniéndose láminas de 450 nm de grosor. Las muestras, después de infiltradas, se recubren con una capa de poliestireno de algunas decenas de nanómetros, para prevenir la degradación de los nanocristales por el contacto con la humedad y el oxígeno durante la caracterización.

Para asegurar que la formación de nanocristales es correcta, se realizan medidas de fotoluminiscencia de la muestra. La lámina se excita con un láser pulsado y se observa la emisión posterior de la misma. En una lámina compacta (*bulk*) de MAPB, la emisión se produce en torno a $\lambda = 538$ nm. Debido a efectos de confinamiento cuántico, cuando la emisión es producida por nanocristales, la longitud de onda de emisión es menor. Cuanto menor es el tamaño de los nanocristales, más desplazada hacia el azul está la emisión. Los resultados de fotoluminiscencia se muestran en la figura 24a. Las láminas formadas a partir de soluciones precursoras al 18 y 20 % presentan una

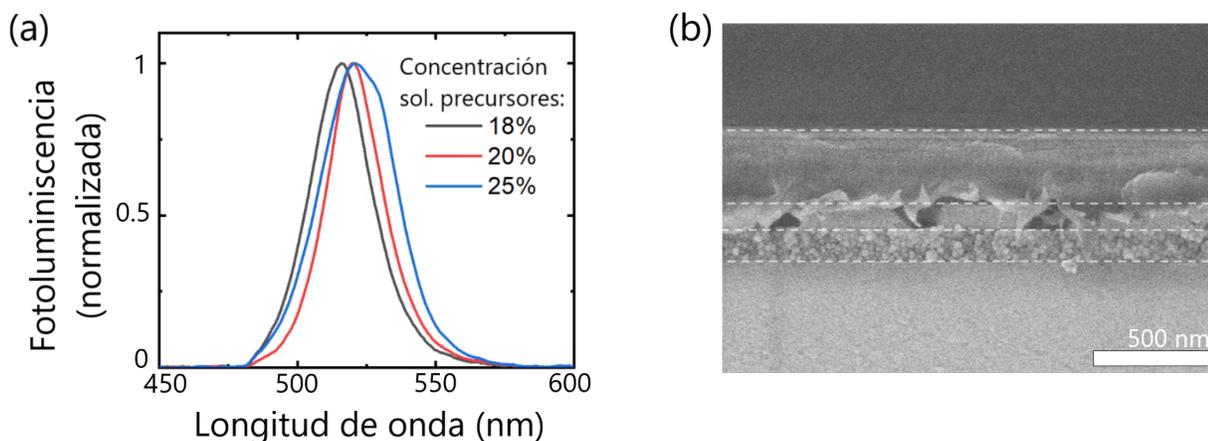


Figura 24: (a) Espectros de fotoluminiscencia producidos por nanocristales de MAPB infiltrados en las matrices porosas a partir de soluciones precursoras de diferentes concentraciones. (b) Imagen tomada por microscopía electrónica de barrido de una estructura porosa infiltrada con MAPB con formación de bulk. Se han añadido líneas horizontales discontinuas que muestran las interfases de cada capa (comenzando desde abajo, el orden de las capas es: sustrato, matriz porosa, bulk de MAPB, poliestireno).

emisión bien definida centrada en una longitud de onda menor a $\lambda = 538$ nm. Sin embargo, en la lámina obtenida a partir de la solución precursora al 25 %, la emisión es más ancha, presentando un pico secundario en $\lambda \simeq 530$ nm. Esto puede indicar la presencia de una capa fina de MAPB compacto, que se haya formado sobre la matriz porosa debido a un exceso de perovskita.

En la figura 24b se presenta una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de una muestra en la que se infiltraron los nanocristales a partir de una solución precursora con una concentración del 30 % en una lámina porosa de 100 nm. Tras la infiltración, se depositó una capa de poliestireno cubriendo la superficie de la muestra. Debido al exceso de perovskita, se puede observar la formación de una capa de MAPB *bulk* entre el poliestireno (capa superior) y las nanopartículas esféricas de SiO_2 (capa inferior, justo encima del sustrato). Con la solución precursora al 25 %, se está sobrepasando la capacidad de la matriz porosa de aceptar más perovskita para formar nanocristales. Es por eso que con el grosor de lámina porosa escogido, se podrán utilizar únicamente las soluciones menos concentradas, con las que se estima que se deben obtener fracciones de volumen ocupado por los nanocristales relativamente altas, dado que no hay mucha diferencia de concentración.

Se caracterizan ópticamente las dos láminas, midiendo sus espectros de reflectancia y trans-

mitancia. Aplicando el procedimiento explicado en la sección de Métodos, se extrae el índice de refracción complejo que mejor ajusta la reflectancia y transmitancia a los espectros experimentales. En la figura 25a y 25b se muestran los espectros de reflectancia y transmitancia de las láminas, tanto experimentales (líneas continuas) como los calculados con el método de ajuste (líneas discontinuas). Los índices ópticos calculados se muestran en la figura 25c. Estos son los índices efectivos correspondientes a las lámina completas, por lo que contienen la contribución de todos los componentes (MAPB, SiO₂ y aire). Las gráficas de $\lambda/n(\lambda)$ de cada uno de los índices de refracción efectivos se representan en la figura 25d.

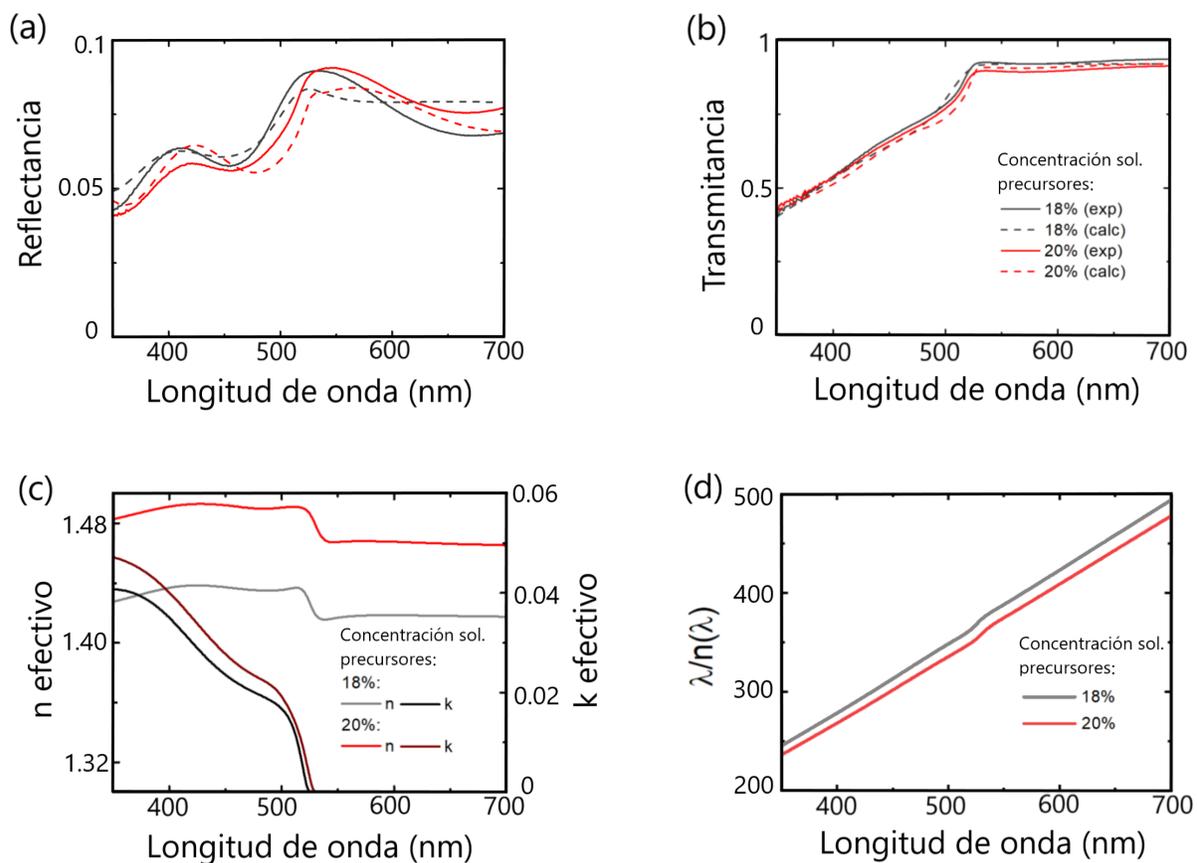


Figura 25: Espectros de (a) reflectancia y (b) transmitancia de láminas infiltradas con soluciones precursoras al 18% y 20% en peso. Comparación entre espectro experimental (línea continua) y cálculo de ajuste (línea discontinua). (c) Partes real (n) e imaginaria (k) de los índices de refracción efectivos que dan lugar a los espectros calculados de las dos gráficas anteriores. (d) Gráficas de $\lambda/n(\lambda)$ de los dos índices de refracción calculados.

A pesar de que el ajuste de los espectros de reflectancia y transmitancia es bueno, los resultados experimentales del índice de refracción efectivo de las láminas distan bastante de los predichos teóricamente (ver figura 21a). En ninguno de los dos casos, la variación del índice sugiere la posibilidad de alcanzar el acoplamiento fuerte en el sistema propuesto, según lo observado en la gráfica de $\lambda/n(\lambda)$.

La principal hipótesis del porqué de esta diferencia es que al incrementar la concentración de la solución precursora no solo aumenta la cantidad de perovskita disponible, haciendo que los nanocristales ocupen una mayor fracción del volumen dentro de la matriz porosa, sino que también permite que los nanocristales crezcan hasta un tamaño mayor. Con este aumento del tamaño cada nanocristal absorbe menos intensamente la luz, o lo que es lo mismo, la fuerza de oscilador disminuye, afectando al índice efectivo final. Por lo tanto, el balance total hace que, pese al incremento de cantidad de MAPB dentro de la matriz, la absorptancia total de la lámina no aumenta en la misma medida, dado que la calidad de nanocristales, en lo que respecta a la interacción con la luz, disminuye.

Otra hipótesis es que, a pesar de tener una estructura con una porosidad calculada en torno al 40%, los nanocristales no puedan ocupar todo el espacio libre disponible en los poros antes de formar una capa *bulk* sobre la estructura. La existencia de esta capa disminuye en gran medida la estabilidad de las láminas, haciendo que se degraden mucho más rápido con el contacto con las condiciones ambientales del laboratorio e impidiendo realizar medidas de caracterización de estas láminas.

En cualquier caso, el resultado obtenido no es el esperado según las predicciones teóricas. Idealmente, para poder obtener acoplamiento fuerte debería aumentarse la cantidad de nanocristales hasta el valor calculado, pero sin afectar a su tamaño. Con las técnicas aquí empleadas, se ha comprobado que no es posible realizarlo experimentalmente.

5. Conclusiones y perspectivas

En este Trabajo de Fin de Grado, se han recorrido las distintas etapas de análisis teórico y caracterización de un sistema con el que observar un fenómeno muy particular, el acoplamiento fuerte, con nanocristales de un material muy novedoso, las perovskitas mixtas orgánico-inorgánicas, en una estructura porosa formada por nanopartículas de SiO_2 en cavidades ópticas.

Se ha comenzado por idear un método sencillo, inspirado por estudios anteriores y apoyado en la descripción clásica de la múltiple interferencia de rayos luminosos, para establecer una relación entre la parte real del índice de refracción de una lámina y la posibilidad de observar este fenómeno. Este método es muy útil, porque permite realizar un estudio teórico preliminar sencillo que simplifica enormemente la selección del emisor a utilizar para alcanzar el acoplamiento fuerte con el campo electromagnético.

Aplicando el procedimiento propuesto, y utilizando el método de la matriz de transferencia para realizar simulaciones, se ha determinado que los nanocristales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ acoplan tan solo débilmente, mientras que los nanocristales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ presentan una absorción de luz suficientemente intensa para alcanzar el acoplamiento fuerte. Sin embargo, para que esto sea posible, la concentración de nanocristales dentro de la cavidad tiene que ser lo suficientemente alta, prediciéndose un mínimo de 0.3 de fracción de volumen ocupada por la perovskita, siendo 0.5 la fracción ocupada por el SiO_2 . Se calcula que, para esta configuración, se obtendría una separación de Rabi de 79 meV, siendo esta creciente con la concentración de nanocristales.

Se han elaborado cavidades con las estructuras porosas, obteniéndose modos de cavidad muy bien definidos en el visible. La calidad óptica de las cavidades permite que, además de ser empleadas para el objeto de estudio de este trabajo, puedan dedicarse a una gran cantidad de aplicaciones en el campo de la optoelectrónica.

Finalmente, se han caracterizado láminas con las que se trata de reproducir las condiciones calculadas teóricamente para obtener acoplamiento fuerte. Aparece un efecto negativo, según el cual el crecimiento de tamaño de los nanocristales impide la formación de láminas altamente absorbentes como las que se calculaban teóricamente. Por este motivo, no se satisfacen los requisitos para alcanzar el acoplamiento fuerte. Sin embargo, el procedimiento teórico desarrollado en este trabajo es válido para analizar cualquier tipo de lámina, y podrá utilizarse para trabajos futuros.

Referencias

- [1] H. Schiff. *Nanoimprint lithography: An old story in modern times? a review*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, **26**, 458 (2008).
- [2] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. *Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$* , Applied physics letters, **44**, 651 (1984).
- [3] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, and G. M. Whitesides, *New approaches to nanofabrication: molding, printing, and other techniques*, Chem. Rev., **105**(4) 1171-96 (2005).
- [4] A. F. Koenderink, A. Alu, and A. Polman, *Nanophotonics: Shrinking light-based technology*, Science, **348**, 516 (2015).
- [5] P. Thörma, and W. L. Barnes, *Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review*, Rep. Prog. Phys., **78**, 013901 (2015).
- [6] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa, *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*, Phys. Rev. Lett., **69**, 3314–3317 (1992).
- [7] D. Sanvitto and S. Kéna-Cohen. *The road towards polaritonic devices*, Nature Materials, **15**, 1061 (2016).
- [8] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J.M. J. Keeling, F.M. Marchetti, M. H. Szymńska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and L. S. Dang, *Bose-einstein condensation of exciton polaritons*, Nature, **443**, 409 (2006).
- [9] A. Amo, J. Lefrère, S. Pigeon, C. Adrados, C. Ciuti, I. Carusotto, R. Houdré, E. Giacobino and A. Bramati, *Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities*, Nat. Phys., **5**, 805–810 (2009).
- [10] J. Galego, *Manipulating molecular structure through strong light-matter coupling*, [doctoral thesis] Universidad Autónoma de Madrid (2019).

- [11] S. Christopoulos, G. Baldassarri Höger von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J.-F. Carlin and N. Grandjean, *Room-Temperature Polariton Lasing in Semiconductor Microcavities* Phys. Rev. Lett., **98**, 126405 (2007).
- [12] T. Gao, P. S. Eldridge, T. C. H. Liew, S. I. Tsintzos, G. Stavriniadis, G. Deligeorgis, Z. Hatzopoulos, and P. G. Savvidis, *Polariton condensate transistor switch*, Phys. Rev. B, **85**, 235102 (2012).
- [13] J. S. Manser, J. A. Christians, and P. V. Kamat, *Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites*, Chem. Rev., **116**, **21**, 12956-13008 (2016).
- [14] W. Du, S. Zhang, J. Shi, J. Chen, Z. Wu, Y. Mi, Z. Liu, Y. Li, X. Sui, R. Wang, X. Qiu, T. Wu, Y. Xiao, Q. Zhang, X. Liu, *Strong Exciton-Photon Coupling and Lasing Behavior in All-Inorganic CsPbBr₃ Micro/Nanowire Fabry-Pérot Cavity*, ACS Photonics, **5**, 2051-2059 (2018).
- [15] Zhang, S.; Shang, Q.; Du, W.; Shi, J.; Wu, Z.; Mi, Y.; Chen, J.; Liu, F.; Li, Y.; Liu, M.; Zhang, Q.; Liu, X. *Strong Exciton-Photon Coupling in Hybrid Inorganic-Organic Perovskite Micro/Nanowires*, Adv. Opt. Mater., **6**, 1701032 (2018).
- [16] Su, R.; Diederichs, C.; Wang, J.; Liew, T. C. H.; Zhao, J.; Liu, S.; Xu, W.; Chen, Z.; Xiong, Q. *Room-Temperature Polariton Lasing in All-Inorganic Perovskite Nanoplatelets*, Nano Lett., **17**, 3982 (2017).
- [17] A. Fieramosca, L. Polimeno, V. Ardizzone, L. De Marco, M. Pugliese, V. Maiorano, M. De Giorgi, L. Dominici, G. Gigli, D. Gerace, D. Ballarini, D. Sanvitto, *Two-dimensional hybrid perovskites sustaining strong polariton interactions at room temperature*, Sci. Adv., **5**, no5eaav9967 (2019).
- [18] P. Bouteyre, H. S. Nguyen, J. Lauret, G. Trippé-Allard, G. Delport, F. Lédée, H. Diab, A. Belarouci, C. Seassal, D. Garrot, F. Bretenaker, and E. Deleport, *Room-Temperature Cavity Polaritons with 3D Hybrid Perovskite: Toward Large-Surface Polaritonic Devices*, ACS Photonics, **6**, 1804-1811 (2019).
- [19] Einstein, A. *Deutsche Physikalische Gesellschaft*, **18**, 318 (1916).

- [20] Dirac, *The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, **114(767)**, 243-265 (1927).
- [21] E. T. Jaynes and F. W. Cummings. *Comparison of Quantum and Semiclassical Radiation Theories with Application to the Beam Maser*, Proceedings of the IEEE, **51**, 89 (1963).
- [22] E. M. Purcell, *Spontaneous transition probabilities in radio-frequency spectroscopy*, Phys. Rev., **69**, 681 (1946).
- [23] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, New York, 1980), 6th ed., pp. 36-38 & 323-329.
- [24] J. S. Toll, *Causality and the Dispersion Relation: Logical Foundations*, Phys. Rev., **104**, 1760-1770 (1956).
- [25] L. C. Andreani, G. Panzarini, and J.-M. Gérard, *Strong-coupling regime for quantum boxes in pillar microcavities: Theory*, Phys. Rev. B, **60**, 13276–13279 (1999).
- [26] Michael Tavis and Frederick W. Cummings *Exact Solution for an N-Molecule—Radiation-Field Hamiltonian*, Phys. Rev., **170**, 379 (1968).
- [27] F. Persico and G. Vetri, *Coherence properties of the N-atom-radiation interaction and the Holstein-Primakoff transformation*, Phys. Rev. A, **12**, 2083 (1975).
- [28] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, and D. M. Whittaker, *Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity*, Nature, **395**, 53 (1998).
- [29] S. Kéna-Cohen, M. Davanço, and S. R. Forrest, *Strong Exciton-Photon Coupling in an Organic Single Crystal Microcavity*, Phys. Rev. Lett., **101**, 116401 (2008).
- [30] T. Schwartz, J. A. Hutchison, C. Genet, and T. W. Ebbesen, *Reversible Switching of Ultrastrong Light-Molecule Coupling*, Phys. Rev. Lett., **106**, 196405 (2011).
- [31] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells*, Journal of the American Chemical Society, **131-17**, 6050–6051 (2009).

- [32] Y. Zhou, M. Saliba, I. Mora-Seró, *Welcoming the First Decade of Perovskite Solar Cells*, Solar RRL, **3**, 1900325 (2019).
- [33] H. J. Snaith, *Present status and future prospects of perovskite photovoltaics*, Nature Materials, **17**, 372–376 (2018).
- [34] Grätzel, M., *The light and shade of perovskite solar cells*, Nature Mater, **13**, 838–842 (2014).
- [35] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, and M. V. Kovalenko, *Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $x = \text{Cl, Br, and I}$): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut*, Nano Letters, **15-6**, 3692–3696 (2015).
- [36] T. C. Sum and N. Mathews, *Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics*, Energy Environ. Sci., **7**, 2518–2534 (2014).
- [37] C. S. Ponseca, T. J. Savenije, M. Abdellah, K. Zheng, A. Yartsev, T. Pascher, T. Harlang, P. Chabera, T. Pullerits, A. Stepanov, J.-P. Wolf, and V. Sundström, *Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: Ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination*, Journal of the American Chemical Society, **136-14**, 5189–5192 (2014).
- [38] Z.-K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credginton, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith, and R. H. Friend, *Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite*, Nature, Nanotechnology, **9**, 687 (2014).
- [39] A. Rubino, M. Anaya, J. F. Galisteo-López, T. C. Rojas, M. E. Calvo, and H. Míguez, *Highly Efficient and Environmentally Stable Flexible Color Converters Based on Confined $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Nanocrystals*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**, 38334–38340 (2018).
- [40] M. Anaya, A. Rubino, T. C. Rojas, J. F. Galisteo-López, M. E. Calvo, and H. Míguez, *Strong Quantum Confinement and Fast Photoemission Activation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Nanocrystals Grown within Periodically Mesopatterned Films*, Adv. Optical Mater., **5**, 1601087 (2017).

- [41] A. Jiménez-Solano, *Diseño de la absorción y emisión ópticas de nanomateriales en entornos fotónicos controlados*, [doctoral thesis] Universidad de Sevilla (2017).
- [42] S. Colodrero, A. Mihi, L. Häggman, M. Ocaña, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and H. Míguez, *Porous one-dimensional photonic crystals improve the power-conversion efficiency of dye-sensitized solar cells*, *Advanced Materials*, **21-7**, 764–770 (2009).
- [43] Y. Zhu, D. J. Gauthier, S. E. Morin, Q. Wu, H. J. Carmichael, and T. W. Mossberg, *Vacuum Rabi Splitting as a Feature of Linear-Dispersion Theory: Analysis and Experimental Observations*, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2499 (1990).
- [44] P. Yeh, *Optical waves in layered media* (John Wiley & Sons, 2005), pp. 83-115.
- [45] A. R. Forouhi, I. Bloomer, *Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics*, *Phys. Rev. B*, **38**, 1865 (1988).
- [46] J. C. M. Garnett, *Colours in metal glasses and in metallic films*, *Philos. Trans. R. Soc. London A*, **203**, 385–420 (1904).
- [47] V. A. Markel, *Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial*, *J. Opt. Soc. Am. A*, **33**, 1244-1256 (2016).
- [48] D. A. G. Bruggeman, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, *Ann. Phys.*, **416**, 665–679, (1935).
- [49] RefractiveIndex.INFO.” *Refractive index of SiO₂ (Silicon Dioxide, Silica, Quartz)- Gao, 2013* (refractiveindex.info/?shelf=main&book=SiO2&page=Gao), consultado el 20 de mayo de 2020.