



Fabricación de una nano-cavidad fuertemente acoplada a moléculas orgánicas

Autor:

Javier Andrés Rojas Sánchez (matrícula: 2193011702)

Co-asesor:

Dr. Giuseppe Pirruccio

Co-asesor:

Dr. Miguel Angel Bastarrachea Magnani

PROYECTO TERMINAL II: INVESTIGACIÓN TEÓRICA
CLAVE 2111107. TRIMESTRE 23-P.

Licenciatura en Física
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

20 de Octubre 2023

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas ya que sin ellas no hubiera sido posible llegar a este punto:

A Dr. Giuseppe Pirruccio, Dr. Arturo Camacho Guardian, Dr. Hugo Alberto Lara García y Dr. César Leonardo Ordóñez Romero del IFUNAM quienes me dieron tanto apoyo y paciencia.

A Dr. Miguel Angel Bastarrachea Magnani, Dr. Eleuterio Castaño Tostado y Dr. Marco Antonio Maceda Santamaria de la UAMI por su dedicación y paciencia durante mis años de formación.

A mi familia, en especial a Olga, Laura, Gloria, Lulú, Omar y Alfredo por su afecto y apoyo.

A mi mejor amigo, Luis, por sus consejos y amistad.

A los proyectos **UNAM DGAPA PAPIIT** No. IN104522, No. IA103621, No. IA107023, No. IN108620, No. IA101923 y No. IG100521. A **CONACyT** No. 1564464 y No. 1098652. Y **UNAM DGAPA PAPIME** PE101223

En memoria Andrés Sánchez Contreras, Wilfrido Sánchez Contreras y Argelia Sánchez Villasánchez. †

Resumen

En este trabajo se presentan y estudian las bases del acoplamiento luz-materia, en particular, se estudia el acoplamiento fuerte que se da al hacer interactuar excitones de Frenkel (presentes en moléculas orgánicas) con fotones de cavidad. Posteriormente se describe el proceso de fabricación de un sistema compuesto por una cavidad óptica rellena de moléculas de *Eritrosina B* para finalmente medir la frecuencia de Rabi con el espectro de reflectancia y analizar la emisión de la cavidad acoplada.

Palabras clave: *nano-cavidades; acoplamiento luz-materia; excitones-polaritones*

Índice

1. Introducción	4
2. Polaritones	7
3. Excitones-Polaritones	9
4. Sistema	15
5. Fabricación de la nano-cavidad	20
6. Resultados y discusión	24
7. Conclusiones	34

1. Introducción

En general, los *polaritones* son excitaciones coherentes entre ondas electromagnéticas y las oscilaciones de un dipolo. Al extender este concepto a cuantos de luz interactuando con excitaciones materiales es posible modelarlos matemáticamente como cuasipartículas que obedecen la estadística bosónica. Además se ha observado que dichos entes han sido capaces de exhibir fenómenos interesantes como condensados de Bose-Einstein y superfluidez [1, 2]. Un caso particular de estos son los *excitones-polaritones* los cuales, como su nombre lo indica, aparecen debido a la interacción entre excitones y ondas electromagnéticas.

Los excitones son cuasipartículas que describen un estado ligado entre un electrón y su hueco. Aparecen en semiconductores cuando se excita un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción; ya que el hueco que deja tiene una carga efectiva positiva y el electrón posee carga negativa existe una atracción de Coulomb entre ellos. En sólidos cristalinos, el exciton puede desplazarse por varias celdas unitarias [3].

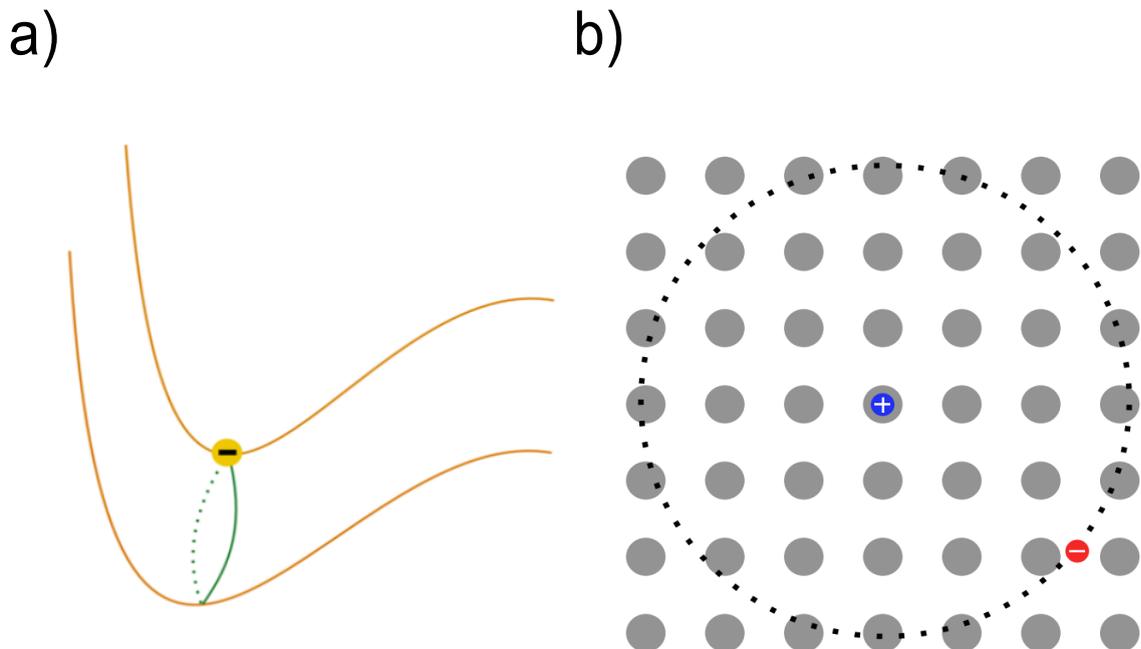


Figura 1: a) Representación de excitón de Frenkel. b) Representación de excitón de Wannier

De acuerdo al tamaño del radio que presenten los excitones es posible clasificarlos en dos tipos; de Frenkel y Wannier [4]. A continuación se mencionan algunas de sus principales características:

Excitones de Frenkel

- El radio de Bohr del excitón es pequeño (es comparable con el tamaño de la molécula).
- Energía de enlace alta ($\sim 0.1eV - 1eV$).
- Están asociados a materiales orgánicos.

Excitones de Wannier

- El radio de Bohr del excitón es grande (se extiende a lo largo de algunas celdas unitarias).
- Energía de enlace baja ($\sim 10meV - 60meV$).
- Están asociados a materiales inorgánicos.

Para acoplar a los excitones con las ondas electromagnéticas es necesario el uso de cavidades ópticas (las cuales se describirán con mayor detalle más adelante) para que los fotones queden atrapados en el sistema y puedan excitar constantemente a la molécula. Se ha observado que al hacer interactuar excitones (ya sean de Frenkel o Wannier) con fotones de cavidad es posible llegar a dos regímenes distintos; el acoplamiento débil y el fuerte [5].

En el acoplamiento débil la tasa de pérdida energética del sistema es mayor que la tasa de interacción entre los fotones y excitones. Esto da lugar al llamado efecto Purcell [6] (que se describirá más adelante en el texto) con lo que se modifica la emisión del sistema. Dicho de otra forma, en este régimen la tasa con la que los fotones salen de la cavidad Γ y la tasa con la que la molécula pierde energía (vibraciones, calor, etc.) κ son mayores que el acoplamiento luz-materia Ω . En el caso del acoplamiento fuerte sucede que la interacción entre las componentes supera a las pérdidas, entonces es posible lograr una nueva dinámica en el sistema pues se logra hibridar a los fotones de cavidad con los excitones dando paso a la aparición de nuevos estados coherentes: los *excitones-polaritones*. Aquí las tasas de decaimiento Γ, κ son más pequeñas que el acoplamiento luz-materia Ω . Ambos casos pueden apreciarse esquemáticamente en la siguiente figura:

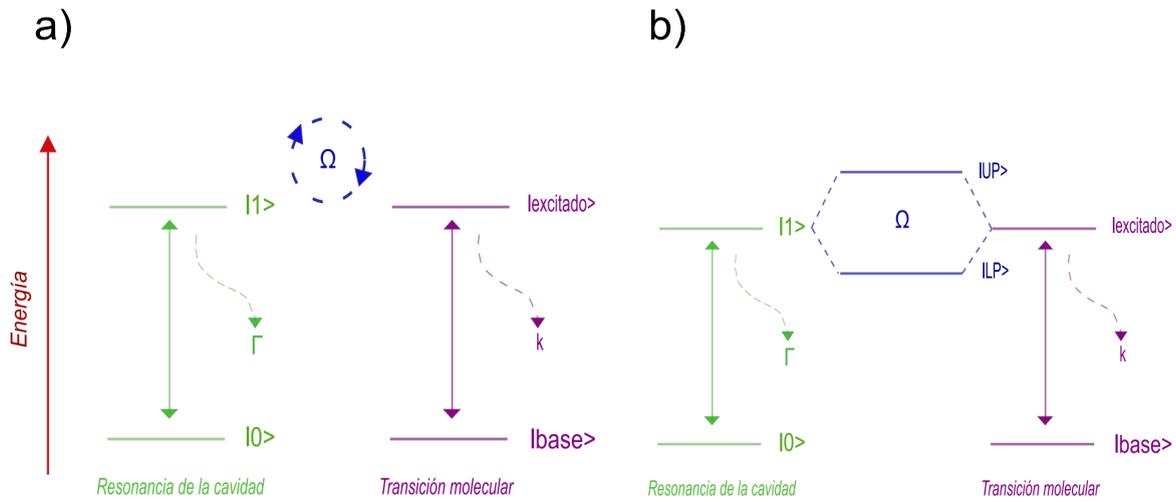


Figura 2: a) Representación simplificada del acoplamiento débil $\Omega < \Gamma, \kappa$ donde Γ es la tasa con la que los fotones salen de la cavidad óptica, κ es la tasa de pérdida de energía de la molécula y Ω es una constante que mide la interacción luz-materia. b) Representación simplificada del acoplamiento fuerte $\Omega > \Gamma, \kappa$ donde Γ es la tasa con la que los fotones salen de la cavidad óptica, κ es la tasa de pérdida de energía de la molécula y Ω es una constante que mide la interacción luz-materia.

En este trabajo se describirá el proceso de fabricación de una nano-cavidad (la cual es básicamente un sistema formado por espejos paralelos entre sí, los detalles serán descritos más adelante) fuertemente acoplada con moléculas orgánicas de *Eritrosina B* (cuyas características se describirán más adelante), es decir, se fabricará un sistema capaz de lograr acoplamiento fuerte entre excitones de Frenkel y fotones de cavidad para posteriormente analizar su reflectancia y espectro de emisión pues es aquí donde puede corroborarse que el sistema ha logrado hibridizar con éxito la luz con la materia.

2. Polaritones

La interacción entre un dipolo y un modo del campo eléctrico, pensando que el tamaño del primero es mucho más pequeño que la longitud de onda de la radiación incidente, puede ser cuantificada mediante la siguiente expresión [7]:

$$V = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} \quad (2.1)$$

En donde \mathbf{E} es el campo eléctrico y \mathbf{d} es el momento de transición dipolar, $\mathbf{d} = \langle \Psi_f | \hat{d} | \Psi_i \rangle$ el cual cuantifica la transición de un estado inicial Ψ_i a uno final Ψ_f del dipolo [8]. La cantidad V tiene gran relevancia en la caracterización del sistema pues según la *regla de oro de Fermi* es proporcional a la tasa de transición entre estados por unidad de tiempo:

$$\mathcal{T} = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \rho(E) \quad (2.2)$$

Otro aspecto importante de la expresión anterior es que \mathcal{T} es directamente proporcional a la densidad de estados $\rho(E)$, es decir, si se logra modificar esta cantidad entonces la tasa de emisión cambiará tal como ha sido observado en el *efecto Purcell* [6] en el cual un sistema cambia su emisión espontánea debido a modificaciones en su ambiente.

Una forma intuitiva de pensar este fenómeno es imaginar una molécula con cierta tasa de emisión, si esta se encierra en una cavidad óptica (los detalles serán descritos más adelante) entonces aumentará la probabilidad de reabsorción de los fotones y la tasa de emisión aumentará pues la luz se mantendrá dentro del sistema por cierto tiempo ya que será reflejada de vuelta por los espejos de la cavidad.

Esta situación de interacción entre el dipolo y el fotón de cavidad puede ser caracterizada con tres cantidades; la tasa de decaimiento de la molécula κ , la tasa de salida del fotón de la cavidad óptica Γ y la constante de acoplamiento g que cuantifica el intercambio de energía entre ambas entidades. Se dice que el sistema está en *acoplamiento fuerte* si las pérdidas del sistema son pequeñas comparadas con el acoplamiento entre la molécula y el fotón: $\kappa, \Gamma < g$.

Una primer descripción de este fenómeno es pensar en una molécula como un sistema de dos niveles que interactúa con un modo del campo eléctrico. Esta propuesta está condensada en el hamiltoniano de *Jaynes-Cummings* [9]:

$$\hat{H}_{J-C} = \frac{1}{2}\omega\hat{\sigma}_z + \frac{1}{2}\omega_\gamma \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + g \left(\hat{a}^\dagger \hat{\sigma} + \hat{a} \hat{\sigma}^\dagger \right) \quad (2.3)$$

Los niveles de la molécula están dados por el estado base $|b\rangle$ y el estado excitado $|e\rangle$, entonces los operadores que describen las transiciones entre niveles están definidos como: $\hat{\sigma}_z = |e\rangle\langle e| - |b\rangle\langle b|$ y $\hat{\sigma} = |e\rangle\langle b|$.

Además se tienen \hat{a}^\dagger, \hat{a} que son los operadores de creación y aniquilación del modo del campo eléctrico y ω, ω_γ, g las frecuencias de transición de la molécula, la cavidad óptica y la constante individual de acoplamiento luz-materia. Se ha considerado $\hbar = 1$.

Como se mencionó, este hamiltoniano sólo considera una molécula y un sólo modo del campo eléctrico, es posible ampliar este resultado a un sistema de N moléculas como lo describe el hamiltoniano de *Tavis-Cummings* [10]:

$$\hat{H}_{T-C} = \omega \hat{b}^\dagger \hat{b} + \omega_\gamma \hat{a}^\dagger \hat{a} + \Omega (\hat{a}^\dagger \hat{b} + \hat{b}^\dagger \hat{a}) \quad (2.4)$$

En donde \hat{b}^\dagger, \hat{b} son los operadores de ascenso y descenso de nivel molecular. Además se ha considerado el límite en el cual hay un número grande de moléculas comparado con el número de fotones del sistema [8]. A diferencia de la ecuación (2.3), aquí ya se cuenta con la información de las N moléculas presentes en el sistema lo cual se ve reflejado en la constante de acoplamiento colectivo, Ω :

$$\Omega = g\sqrt{N} \quad (2.5)$$

A esta constante se le llama frecuencia de Rabi (*Rabi Splitting*) y es la frecuencia con la que las componentes del sistema (N moléculas-cavidad) intercambian energía de manera coherente. En ella es posible notar que el acoplamiento individual luz-materia aumenta proporcionalmente con el número de moléculas en la cavidad. Ahora mediante la transformación de *Holstein-Primakoff* es posible reescribir el hamiltoniano de *Tavis-Cummings* en términos de operadores de creación y aniquilación bosónicos los cuales permiten describir un sistema compuesto de excitones de Frenkel y fotones de cavidad como es el caso del presente estudio.

En resumen, en el régimen de acoplamiento fuerte, la luz y la materia interactúan coherentemente de tal forma que se hibridizan y dan paso a nuevos niveles energéticos llamados *polaritones* cuyas energías propias pueden ser obtenidas del hamiltoniano (3.1) como se estudiará en la sección siguiente. Es posible llegar a este régimen de muchas maneras distintas, sin embargo en el presente escrito, como ya se anticipó, se trabajará con fotones de cavidad y excitones de Frenkel pues este sistema ha sido capaz de acoplar fuertemente a la luz con la materia a temperatura ambiente [11].

3. Excitones-Polaritones

El hamiltoniano escrito en segunda cuantización que describe la interacción entre fotones de cavidad y excitones de Frenkel está dado por [11]:

$$\hat{H} = \omega_\gamma(\theta)\hat{a}^\dagger\hat{a} + \omega_\chi\hat{\chi}^\dagger\hat{\chi} + \Omega(\hat{a}^\dagger\hat{\chi} + \hat{\chi}^\dagger\hat{a}). \quad (3.1)$$

Donde $\hat{a}^\dagger(\hat{\chi}^\dagger)$ representan los operadores de creación de fotones (excitones) y $\hat{a}(\hat{\chi})$ a los operadores de aniquilación de fotones (excitones). Además $\omega_\gamma(\theta)$ es la energía propia de los fotones, ω_χ la energía propia de los excitones y Ω es la constante de acoplamiento colectiva luz-materia (*Rabi Splitting*). Nuevamente se ha considerado $\hbar = 1$ con el propósito de simplificar el álgebra.

Puede verse en la ecuación (3.1) que la energía propia de los fotones de cavidad depende del ángulo de incidencia de la onda electromagnética. Esto es debido a que cuando los fotones son confinados en la nano-cavidad (la cual se describirá con detalle en la siguiente sección) la componente normal a la cavidad del vector de onda se cuantiza y esto afecta su dispersión como se muestra a continuación:

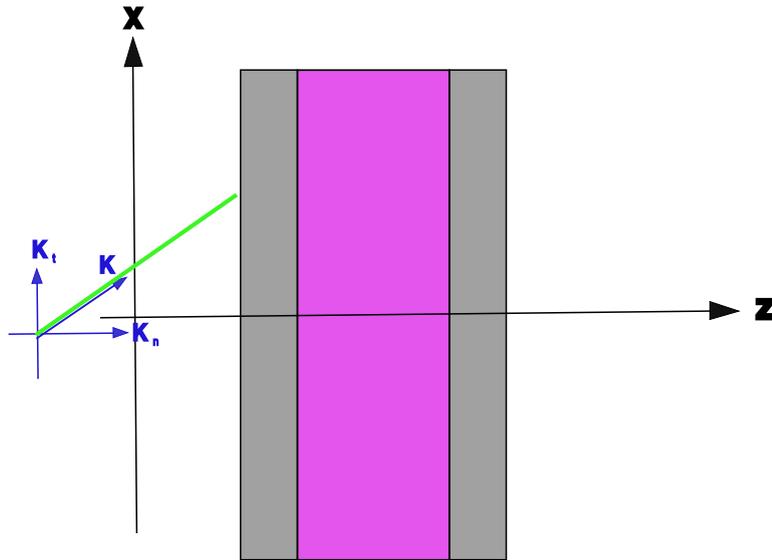


Figura 3: Representación de una nano-cavidad óptica en la cual se coloca un medio activo. Las capas grises representan los espejos mientras que la capa rosa a la película. También se ha dibujado un haz de luz junto con el vector de onda en sus componentes tangencial y normal a la cavidad.

La energía del fotón está dada por:

$$\omega_\gamma(\theta) = h\nu = \hbar ck. \quad (3.2)$$

En donde \hbar es la constante reducida de Planck, c es la velocidad de la luz y k es la magnitud del vector de onda. Considerando las componentes tangencial y normal a la cavidad se tiene:

$$\omega_\gamma(\theta) = \hbar c \sqrt{k_t^2(\theta) + k_n^2}. \quad (3.3)$$

Como se mencionó anteriormente, la componente normal a la cavidad se cuantiza debido al confinamiento, entonces es posible aplicar desarrollo de Taylor a la expresión anterior y así se obtiene:

$$\omega_\gamma(\theta) = \frac{\hbar c}{n_{ef}} k_n + \frac{\hbar c}{2n_{ef}k_n} k_t^2(\theta). \quad (3.4)$$

Ahora, respecto a la energía propia del excitón se considerará como constante pues su dependencia con respecto al ángulo de incidencia puede ser despreciada ya que los excitones no presentan dispersión, se le dará el valor experimental de:

$$\omega_\chi = 2.32eV. \quad (3.5)$$

Se elige este valor ya que es aquí donde la *Eritrosina B* tiene el pico máximo de absorción como se verá en la sección posterior (figura 11).

Hay que notar el hecho de que el hamiltoniano de la ecuación (3.1) puede escribirse como:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{\alpha}^\dagger & \hat{\chi}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_\gamma(\theta) & \Omega \\ \Omega & \omega_\chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\alpha} \\ \hat{\chi} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Se desea ahora expresar este hamiltoniano en la base de los *excitones-polaritones*, entonces se propone la siguiente transformación unitaria:

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix}, \quad (3.7)$$

La cual satisface $\mathcal{U}\mathcal{U}^\dagger = 1$, con ello es posible escribir al hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{\alpha}^\dagger & \hat{\chi}^\dagger \end{pmatrix} \hat{U}^\dagger \hat{U} \begin{pmatrix} \omega_\gamma(\theta) & \Omega \\ \Omega & \omega_\chi \end{pmatrix} \hat{U}^\dagger \hat{U} \begin{pmatrix} \hat{\alpha} \\ \hat{\chi} \end{pmatrix}, \quad (3.8)$$

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{\alpha}^\dagger & \hat{\chi}^\dagger \end{pmatrix} \hat{U}^\dagger \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_\gamma(\theta) & \Omega \\ \Omega & \omega_\chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \hat{U} \begin{pmatrix} \hat{\alpha} \\ \hat{\chi} \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

El hamiltoniano que se desea obtener tiene la forma:

$$\hat{H}_P = \begin{pmatrix} \hat{U}^\dagger & \hat{L}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_{UP} & 0 \\ 0 & \omega_{LP} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{U} \\ \hat{L} \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Entonces si se comparan las ecuaciones (3.9) y (3.10) se tiene:

$$\begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_\gamma(\theta) & \Omega \\ \Omega & \omega_\chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_{UP} & 0 \\ 0 & \omega_{LP} \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Igualando componentes se llega al siguiente sistema de ecuaciones:

$$\omega_\gamma(\theta) \cos \beta^2 + \omega_\chi \sin \beta^2 + 2\Omega \sin \beta \cos \beta = \omega_{UP}, \quad (3.12)$$

$$\Omega (\cos \beta^2 - \sin \beta^2) + (\omega_\chi - \omega_\gamma(\theta)) \sin \beta \cos \beta = 0, \quad (3.13)$$

$$\Omega (\cos \beta^2 - \sin \beta^2) + (\omega_\chi - \omega_\gamma(\theta)) \sin \beta \cos \beta = 0, \quad (3.14)$$

$$\omega_\gamma(\theta) \cos \beta^2 + \omega_\chi \sin \beta^2 - 2\Omega \sin \beta \cos \beta = \omega_{LP}. \quad (3.15)$$

Al resolver se consiguen dos resultados importantes; el primero es que las energías propias de los polaritones superior e inferior (*upper, lower*) están dadas por:

$$\omega_{UP} = \frac{\omega_\gamma(\theta) + \omega_\chi + \sqrt{(\omega_\gamma(\theta) - \omega_\chi)^2 + 4\Omega^2}}{2}, \quad (3.16)$$

$$\omega_{LP} = \frac{\omega_\gamma(\theta) + \omega_\chi - \sqrt{(\omega_\gamma(\theta) - \omega_\chi)^2 + 4\Omega^2}}{2}. \quad (3.17)$$

El otro es que los elementos de la transformación unitaria deben satisfacer:

$$\sin \beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{\omega_\gamma(\theta) - \omega_\chi}{\sqrt{4\Omega^2 + (\omega_\gamma(\theta) - \omega_\chi)^2}}}, \quad (3.18)$$

$$\cos \beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{\omega_\gamma(\theta) - \omega_\chi}{\sqrt{4\Omega^2 + (\omega_\gamma(\theta) - \omega_\chi)^2}}}. \quad (3.19)$$

Estas cantidades son llamadas *coeficientes de Hopfield* y dan información acerca de si lo que predomina en los polaritones es su naturaleza fotónica o excitónica.

Si se define ahora la desintonización (*detuning*) como $\delta \equiv \omega_\gamma(\theta) - \omega_\chi$ entonces las energías propias se convierten en:

$$\omega_{UP} = \omega_\chi + \frac{\delta + \sqrt{\delta^2 + 4\Omega^2}}{2}, \quad (3.20)$$

$$\omega_{LP} = \omega_\chi + \frac{\delta - \sqrt{\delta^2 + 4\Omega^2}}{2}.. \quad (3.21)$$

A continuación se grafican las energías propias de los polaritones junto con las energías de los fotones de cavidad a incidencia normal y del excitón:

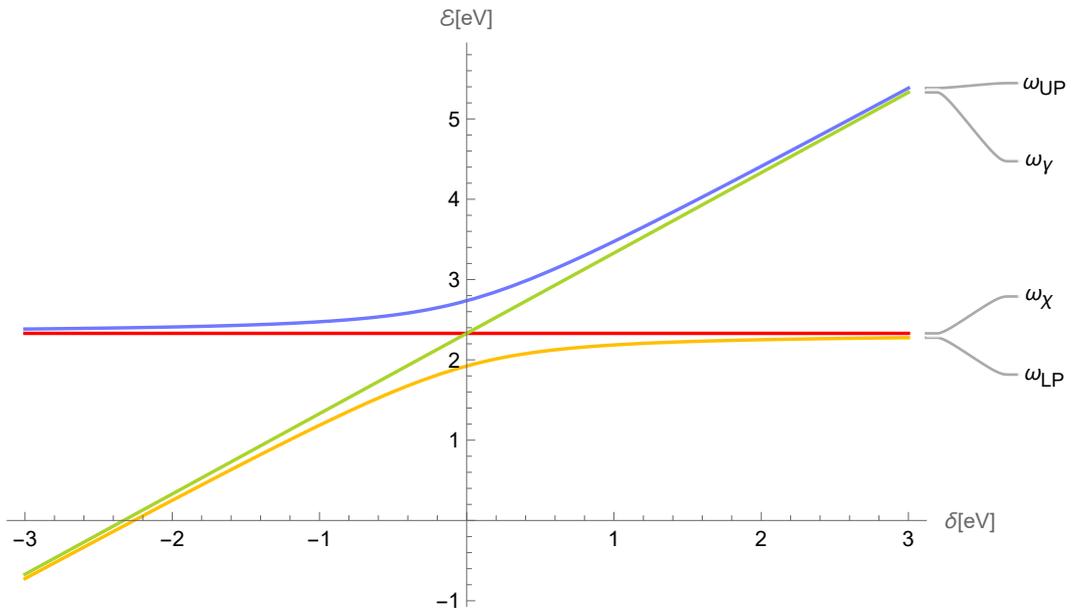


Figura 4: Gráfico de las energías propias de los polaritones upper (ω_{UP}) y lower (ω_{LP}) junto con las energías de los fotones de cavidad (ω_γ) y el excitón (ω_χ). El eje vertical corresponde a la energía y el horizontal al detuning.

En la figura anterior puede verse que si ocurre $|\delta| \gg 1$ las energías de los polaritones tienden asintóticamente hacia la energía del fotón o del excitón. Por otra parte, si se tiene que $\delta \rightarrow 0$ las energías propias de los polaritones tienen su máximo acercamiento (2Ω), se observa que en esta zona se tiene un *cruce evitado* entre el nuevo par de modos, esta propiedad es característica de un acomplamiento fuerte luz-materia [5]. La hibridación entre las excitaciones materiales y las ondas electromagnéticas logra formar nuevos estados coherentes. [12].

En adición a esto se presenta la gráfica de los *coeficientes de Hopfield* en donde puede verse según las ecuaciones (3.18), (3.19) que cuando los fotones están en resonancia con los excitones ($\delta = 0$) $\sin^2 \beta = \cos^2 \beta$

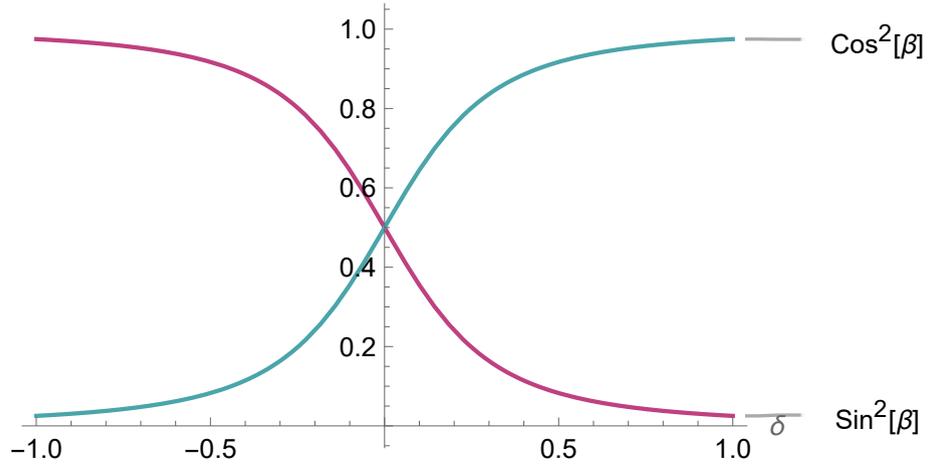


Figura 5: Gráfico de los *coeficientes de Hopfield*.

Si se considera ahora la variación respecto del ángulo de incidencia y según las ecuaciones (3.4),(3.5),(3.20) y (3.21) la gráfica de las energías propias queda como:

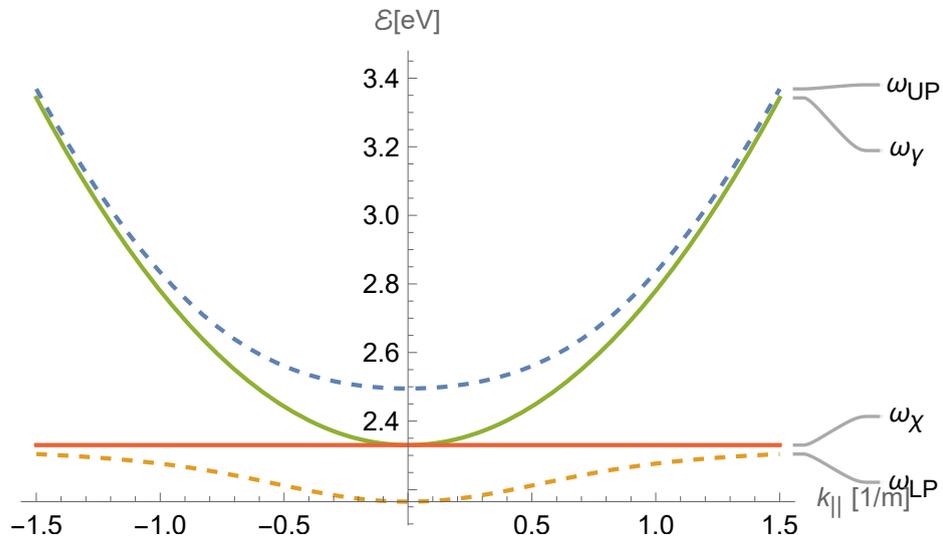


Figura 6: Energías propias de los polaritones upper y lower (líneas punteadas), los fotones de cavidad y el excitón para un valor de $\delta = 0$. El eje vertical corresponde a la energía y el horizontal a la variación de la componente tangencial del vector de onda a la superficie de incidencia.

Para completar, se muestran los operadores de polaritones los cuales son una combinación lineal de los operadores de fotones y excitones:

$$\hat{U} = \hat{\alpha} \cos \theta + \hat{\chi} \sin \theta, \quad (3.22)$$

$$\hat{L} = -\hat{\alpha} \sin \theta + \hat{\chi} \cos \theta, \quad (3.23)$$

$$\hat{U}^\dagger = \hat{\alpha}^\dagger \cos \theta + \hat{\chi}^\dagger \sin \theta, \quad (3.24)$$

$$\hat{L}^\dagger = -\hat{\alpha}^\dagger \sin \theta + \hat{\chi}^\dagger \cos \theta. \quad (3.25)$$

4. Sistema

Con el propósito de llegar experimentalmente al régimen de acoplamiento fuerte luz-materia se propone un sistema constituido por una nano-cavidad óptica cargada con moléculas orgánicas de *Eritrosina B* suspendidas en una matriz de PVA (alcohol polivinílico) la cual protege del deterioro a la muestra. Ambas partes se detallan a continuación.

Nano-cavidad óptica

La idea básica de una cavidad óptica de *Fabry-Perot* es un arreglo de dos espejos planos y paralelos separados por una longitud L . Para que esta entre en resonancia (es decir, que haya interferencia constructiva de las ondas dentro de ella) es necesario que la distancia entre espejos sea del orden de la longitud de onda de la radiación incidente. La condición de resonancia está dada por la siguiente relación [8]:

$$L = \frac{m\lambda}{2n} \quad (4.1)$$

En donde λ es la longitud de onda de la luz, n es el índice de refracción del material entre espejos y m es un número entero.

Los dos espejos planos y paralelos están hechos de plata con un espesor de $300nm$ y $25nm$ y están separados por una distancia de $160nm$. Debido a la gran capacidad de reflejar la luz de los espejos esta estructura permite que los fotones queden capturados el tiempo suficiente para lograr la hibridización con la materia.

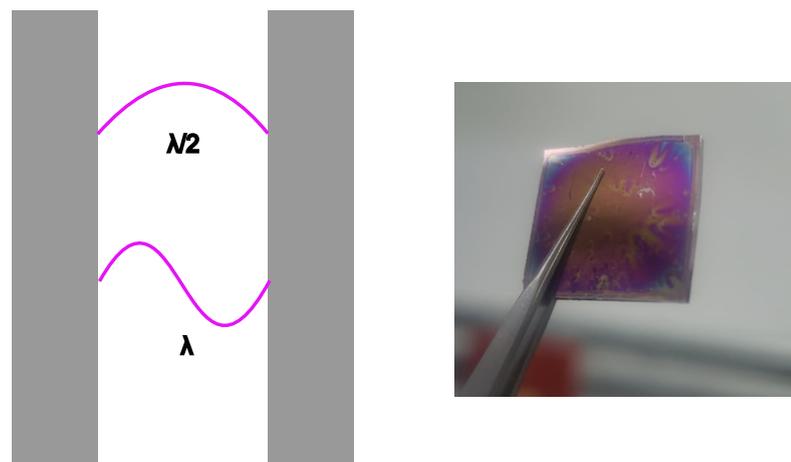


Figura 7: Del lado izquierdo, simplificación de una nano-cavidad óptica, las líneas moradas representan los modos ópticos confinados en ella y los rectángulos grises a los espejos de plata. Del lado derecho, fotografía de una nano-cavidad.

Como se estudió en la sección anterior, la dispersión de los fotones de cavidad es parabólica, esto puede verse también en el modo normal del patrón de reflectancia obtenido mediante matriz de transferencia de una cavidad óptica con las características que se describieron anteriormente.

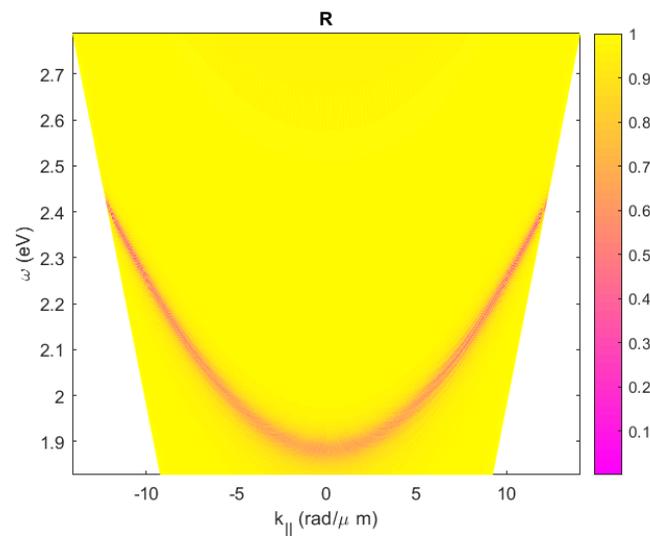


Figura 8: Patrón de reflectancia obtenido mediante matriz de transferencia [13]. Se grafica el valor de la reflectancia como función de la frecuencia angular de la radiación incidente y el vector de onda paralelo. Se han considerado espejos de plata con espesor de $300nm$ y $25nm$, entre ellos una matriz de PVA de $160nm$.

Cabe mencionar que en algunos trabajos de investigación [14] se reemplazan los espejos de plata por *espejos de Bragg* (Distributed Bragg Reflector, DBR, por sus siglas en inglés). Estos espejos son una estructura formada por pares de capas de materiales dieléctricos que son ordenados de forma que se alterna el valor de los índices de refracción. Se eligen materiales tales que tengan una diferencia considerable entre ellos; hay un índice mayor y un índice menor (n_{max} , n_{min}) esto permite que debido a la reflexión interna en cada capa haya interferencia constructiva y destructiva por ciertas longitudes de onda.

Una condición importante para el correcto funcionamiento de los espejos de Bragg es que el espesor de cada capa siga la siguiente relación:

$$d_i = \frac{\lambda_0}{4n_i} \quad (4.2)$$

En donde λ_0 es la longitud de onda central de la máxima reflectancia y n_i es el índice de refracción de la capa i -ésima. A continuación se presenta una figura simplificada de una cavidad hecha de espejos de Bragg.

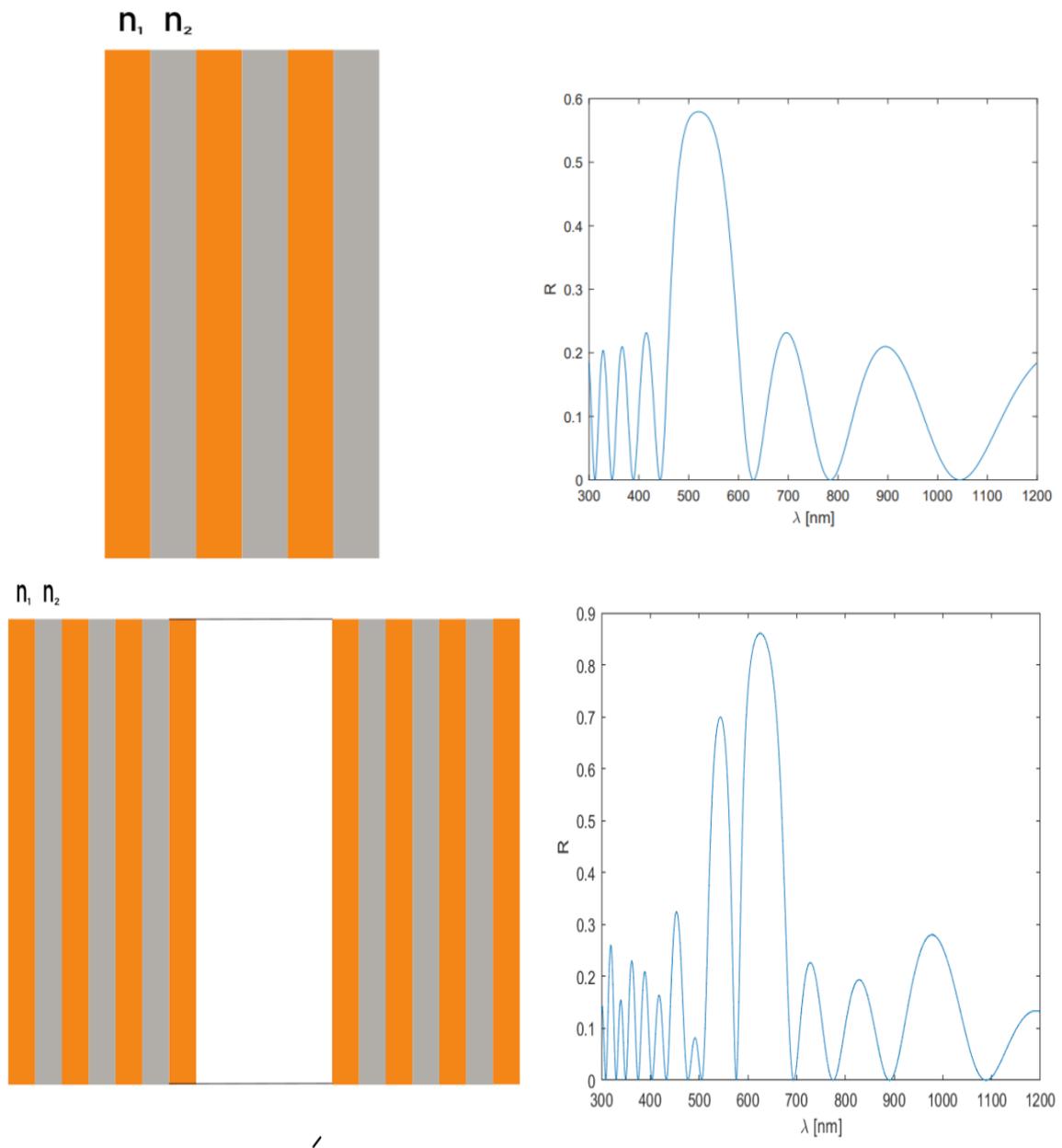


Figura 9: Del lado superior izquierdo se tiene una simplificación de un espejo de Bragg de 3 pares de capas dieléctricas con índices de refracción n_1 y n_2 con espesor de $\frac{\lambda}{4}$. Del lado superior derecho, una gráfica de reflectancia de un espejo de Bragg de 3 pares de capas con índices de refracción $n_1 = 1.76$ y $n_2 = 1.49$ con una longitud de onda central de $\lambda_0 = 600nm$ obtenida con matriz de transferencia. Del lado inferior izquierdo, una simplificación de una nano-cavidad de espejos de Bragg. Cada espejo está formado por 3.5 pares de capas dieléctricas con índices de refracción n_1 y n_2 con espesor de $\frac{\lambda}{4}$. Del lado inferior derecho, una gráfica de reflectancia de la misma nano-cavidad con índices de refracción $n_1 = 1.76$ y $n_2 = 1.49$ con una longitud de onda central de $\lambda_0 = 600nm$ obtenida con matriz de transferencia. Puede nortarse una resonancia en $\approx 600nm$

Eritrosina B

La *Eritrosina B* es un compuesto orgánico que se usa como colorante para algunos alimentos, en la figura (10) se presenta su estructura molecular:

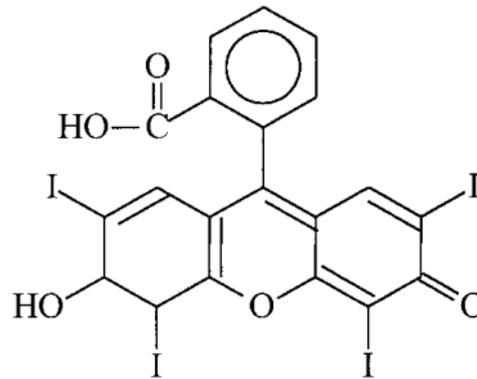


Figura 10: Estructura molecular de la *Eritrosina B* [15]

Esta molécula está caracterizada por tener una fuerza de oscilador (amplitud máxima de su espectro de absorción, que además representa la probabilidad de que un fotón absorbido cree un excitón) considerablemente grande como para lograr acoplarse fuertemente con los fotones de cavidad a temperatura ambiente. Esto se puede ver en el espectro de absorción que se ha medido experimentalmente:

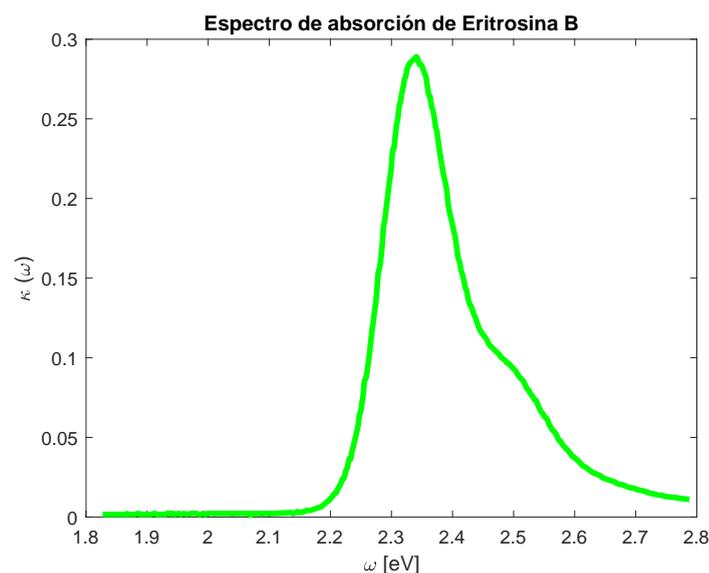


Figura 11: Espectro de absorción de la *Eritrosina B* obtenido con medidas experimentales en el laboratorio de *Nanofotónica Avanzada* del IFUNAM. Es apreciable un máximo en $\omega \approx 2.32eV$ y un vibrón en $\omega \approx 2.5eV$.

Se aprecia en la gráfica de absorción un máximo en $\omega \approx 2.32eV$ y además de ello aparece una serie de excitaciones formando un hombro alrededor de $\omega \approx 2.5eV$. Esta parte del espectro corresponde a la primera excitación vibrónica de la molécula.

En resumen, el sistema a estudiar en este trabajo consiste en una nano-cavidad óptica con espejos de plata de espesor $300nm$ y $25nm$ cargada de una película delgada ($160nm$) de *Eritrosina B* (con concentración $0.5M$) la cual está depositada en una matriz de PVA (acetato de polivinilo) [15].



Figura 12: Desde la capa inferior del sistema hasta la superior: Sustrato de vidrio, espejo de plata de $300nm$, Eritrosina B en matriz de PVA con espesor de $160nm$ y espejo de plata de $25nm$.

5. Fabricación de la nano-cavidad

Se describe en esta sección el proceso de elaboración de la nano-cavidad el cual se lleva a cabo en el laboratorio de *Semiconductores de baja dimensionalidad* del IFUNAM. Dicho procedimiento se puede separar en dos partes principales: la fabricación de la película delgada de *Eritrosina B* (técnica de *spin-coating*) y la fabricación de los espejos (técnica de *sputtering*).

Preparación de la solución de Eritrosina B

Se comienza por cortar un sustrato de vidrio de aproximadamente $10 \times 10 \text{ mm}^2$, después se limpia mediante sonicación por 10 minutos en el equipo de baño ultrasónico **BRANSON 1800** (figura 13 A) con etanol, se repite el proceso con agua destilada y nuevamente con etanol. Posteriormente este se seca con N_2 y finalmente se deja aproximadamente 24 horas en el horno a 70°C para que se evaporen los residuos de los solventes y se elimine por completo la humedad.

Ya que el sustrato está completamente seco se deja al vacío y se limpia con plasma de O_2 por 5 minutos con el equipo **Harrick Plasma** (figura 13 B), esto ya que la exposición al plasma limpia la superficie y favorece la adhesión de la película delgada.

a)



b)



Figura 13: a) Equipo de baño ultrasónico **BRANSON 1800** b) Equipo de limpieza con plasma **HARRICK PLASMA**.

Se procede ahora a elaborar una solución de PVA (alcohol polivinílico) con *Eritrosina B* de concentración $0.5M$. Para ello se prepara primero una mezcla de PVA con agua destilada; la cual contiene $25mg$ del soluto y $1mL$ de solvente. Luego se pone a calentar en una parrilla a $70^{\circ}C$ por un día completo con el objetivo de lograr la disolución completa del polímero. Cuando la solución de PVA está lista se le agregan $9.5mg$ de *Eritrosina B* y se deja reposar por 8 horas a temperatura ambiente. Lo que sigue es crear la película delgada mediante *spin-coating*.

Spin-coating

Esta técnica es quizás la más útil para crear películas delgadas (desde μm a nm) [16]. Básicamente consiste en aprovechar la fuerza centrífuga para esparcir la solución sobre un sustrato. Este proceso se puede separar en las siguientes partes:

- Se deposita la solución de *Eritrosina B* y PVA sobre el sustrato, este último se coloca en el *spin coater* **POLOS** (figura 14) el cual hace succión para que no se mueva y solamente rote.
- Se configura el equipo para que rote el sustrato a una velocidad angular constante de $\omega = 2600RPM$ por $90s$.
- Ya que la película está completamente esparcida en el sustrato, se quita la succión y se retira del equipo.

Con este proceso se logra obtener un espesor aproximado de $160nm$. Finalmente la película delgada se calienta en la parrilla a $75^{\circ}C$ por 20 minutos para que el solvente se evapore por completo.



Figura 14: *Spin coater* **POLOS** empleado para elaborar la película delgada de *Eritrosina B/PVA*

Sputtering

La fabricación de los espejos de plata se realiza mediante la técnica de *sputtering*. Esta consiste en bombardear un blanco hecho del material con el cual se desea fabricar la película delgada con iones energéticos generados a partir de un plasma. Estos al impactar removerán átomos del blanco los cuales se aceleran hacia un sustrato donde se agregan formando así una capa de espesor uniforme [17].

En este caso se emplea un *magnetron sputtering* presente en el **Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM** [18]. El blanco de plata tiene una pureza de 99.99 % y un diámetro de 5cm, la potencia de la fuente empleada es de 25W y con ello se logra una tasa de deposición de $0.19 \frac{nm}{s}$ [11].



Figura 15: Equipo de Magnetron Sputtering fabricado en el IIM.

El proceso de depósito de la muestra se puede organizar en los siguientes puntos:

- Un sustrato de vidrio es introducido en la cámara de vacío. Posteriormente se extrae el aire hasta llegar a una presión de $\approx 10^{-6}$ Torr.
- Se enciende la fuente para generar la aparición del cátodo (blanco de plata) y el ánodo (el sustrato).
- Gas de Argón es inyectado en la cámara, este al ionizarse provoca la aparición de plasma cuyos iones "golpean" el objetivo liberando átomos del mismo.
- Se continúa con el proceso de deposición de la plata en el sustrato hasta conseguir un espesor de $300nm$. El tiempo que tarda en depositar este espesor es conocido ya que se sabe la tasa de deposición del equipo.

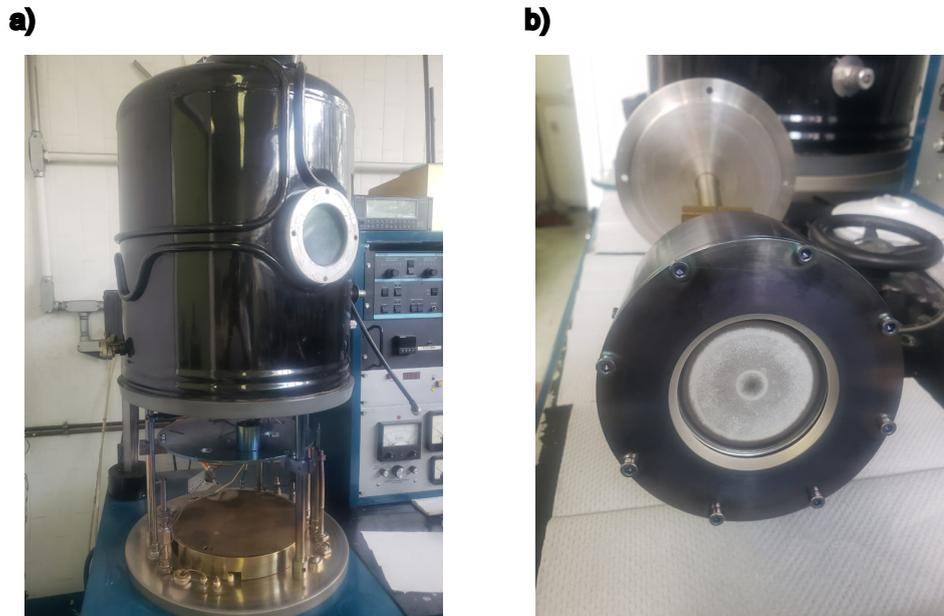


Figura 16: A) Cámara de vacío del equipo de magnetron sputtering. B) Blanco de plata (cátodo).

En resumen, para la fabricación de la nano-cavidad óptica es necesario que en un sustrato de vidrio sea depositado un espejo ($300nm$ de espesor) de plata, sobre él se agrega una película delgada de Eritrosina B ($160nm$) y finalmente un espejo delgado ($25nm$) es agregado encima por sputtering.

6. Resultados y discusión

La propiedad más característica del acoplamiento fuerte es la aparición de dos nuevos estados energéticos en el sistema. Son principalmente dos mediciones que delatan la presencia de dichos estados de forma experimental; la *reflectancia* y la *fluorescencia*, la primera muestra los modos de la nano-cavidad y la segunda la emisión de los polaritones.

En esta sección se describe el procedimiento para obtener *reflectancia* y *fluorescencia* de la nano-cavidad óptica, las mediciones se realizaron en el laboratorio de *Nanofotónica avanzada* del IFUNAM.

Reflectancia

A continuación se muestra el *set up* para medir reflectancia. El camino recorrido por el rayo de luz se muestra en seguida:

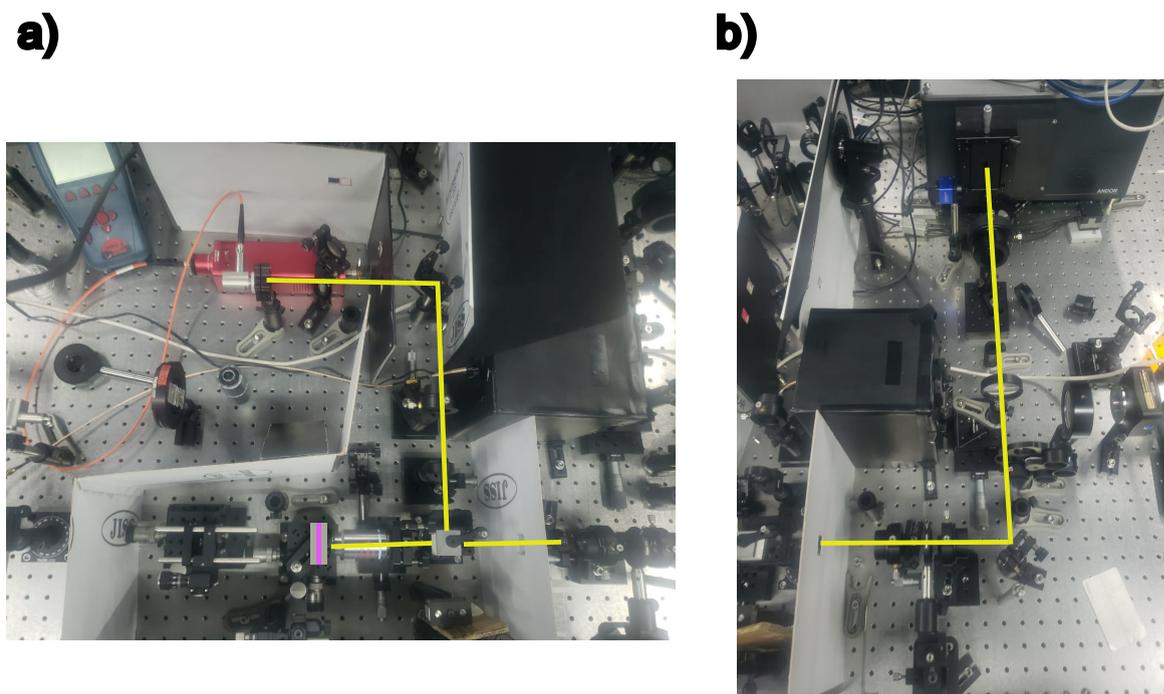


Figura 17: *Set up* del laboratorio de *Nanofotónica avanzada* del IFUNAM. La línea amarilla representa el rayo de luz blanca y el rectángulo gris con rosa a la nano-cavidad.

En la figura 17A se ve el inicio de la trayectoria del rayo. Una lámpara de halógeno produce luz blanca la cual pasa por un espejo comercial y posteriormente por un divisor de haz (*beamsplitter*). Después de esto el rayo va a través de un objetivo **Plan Flour 100x/0.9** y con ello se ilumina la nano-cavidad.

El camino continúa como indica la línea amarilla de la figura 17 B hasta llegar a otro espejo comercial y posteriormente a una lente de Fourier. El receptor de la luz es un espectrometro **Andor Kymera 328i** acoplado a una cámara **Andor Zyla 4.2P** el cual se muestra en la figura 18.

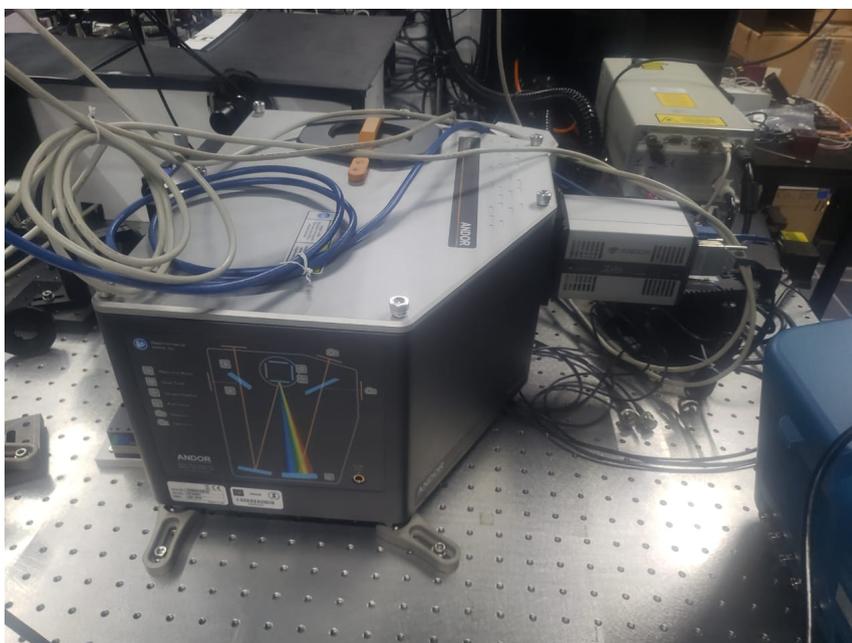


Figura 18: Espectrometro **Andor Kymera 328i** acoplado a una cámara **Andor Zyla 4.2P**

Los resultados obtenidos con el espectrómetro se normalizan con la reflectancia de un espejo comercial.

Ahora se muestran los resultados de cuatro nano-cavidades (fabricadas mediante el procedimiento descrito en la sección pasada) cuya película delgada de *Eritrosina B* posee distintas concentraciones. Las gráficas de reflectancia están en función del ángulo de incidencia de la luz y la longitud de onda. Es importante mencionar que sólo se ha considerado polarización *s* en la cual el campo eléctrico es normal al plano de incidencia [19].

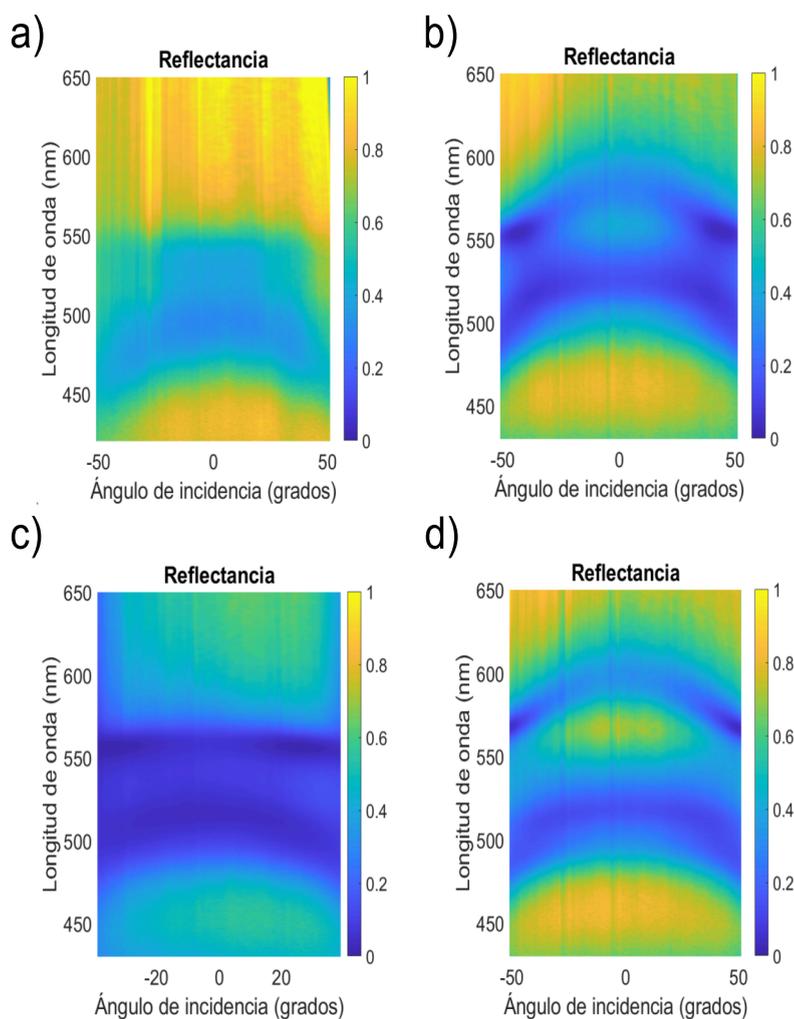
Resultados experimentales de reflectancia

Figura 19: a) Patrón de reflectancia de nano-cavidad con concentración de $0.2M$. b) Patrón de reflectancia de nano-cavidad con concentración de $0.3M$. c) Patrón de reflectancia de nano-cavidad con concentración de $0.4M$. d) Patrón de reflectancia de nano-cavidad con concentración de $0.5M$.

Como puede verse, todas las gráficas tienen dos bandas donde la reflectancia es mínima, esto indica que el sistema se encuentra en el régimen de acoplamiento fuerte pues dichas caídas en la reflectancia corresponden a las energías propias de los polaritones superior e inferior. Sin embargo, la forma y espesor de las bandas es diferente para cada nano-cavidad, esto se debe a que hay variaciones en la fabricación; por ejemplo el hecho de que la concentración es diferente o la modificación de la distancia entre espejos pues esto puede provocar cambios en la resonancia de la cavidad y junto con ello alterar el patrón de reflectancia.

Por otra parte, al tener datos de cuatro nano-cavidades con distintas concentraciones se puede estimar el acoplamiento individual g según la ecuación (2.5). Para ello conviene expresar las reflectancias en función de la componente paralela del vector de onda k_{\parallel} y la relación de dispersión $\hbar\omega$ mediante las transformaciones:

$$k_{\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda}$$

Las gráficas resultantes son:

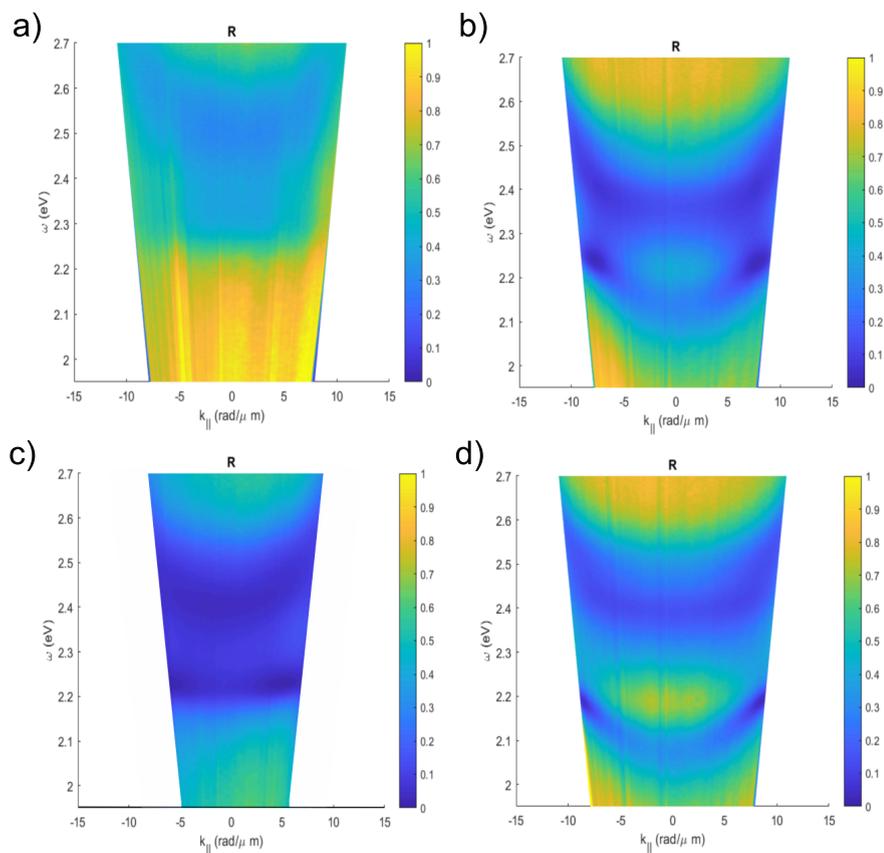


Figura 20: a) Patrón de reflectancia en función de k_{\parallel} y $\hbar\omega$ de muestra de concentración 0.2M. b) Patrón de reflectancia en función de k_{\parallel} y $\hbar\omega$ de muestra de concentración 0.3M. c) Patrón de reflectancia en función de k_{\parallel} y $\hbar\omega$ de muestra de concentración 0.2M. d) Patrón de reflectancia en función de k_{\parallel} y $\hbar\omega$ de muestra de concentración 0.3M

Ya que se conocen las energías de los polaritones en función de las energías de los fotones de cavidad y los excitones es posible ajustarlas a los patrones de reflectancia. En las gráficas siguientes las energías de los polaritones (curvas rojas punteadas), fotones (curva azul) y excitones (curva verde) se dibujan sobre la reflectancia del sistema:

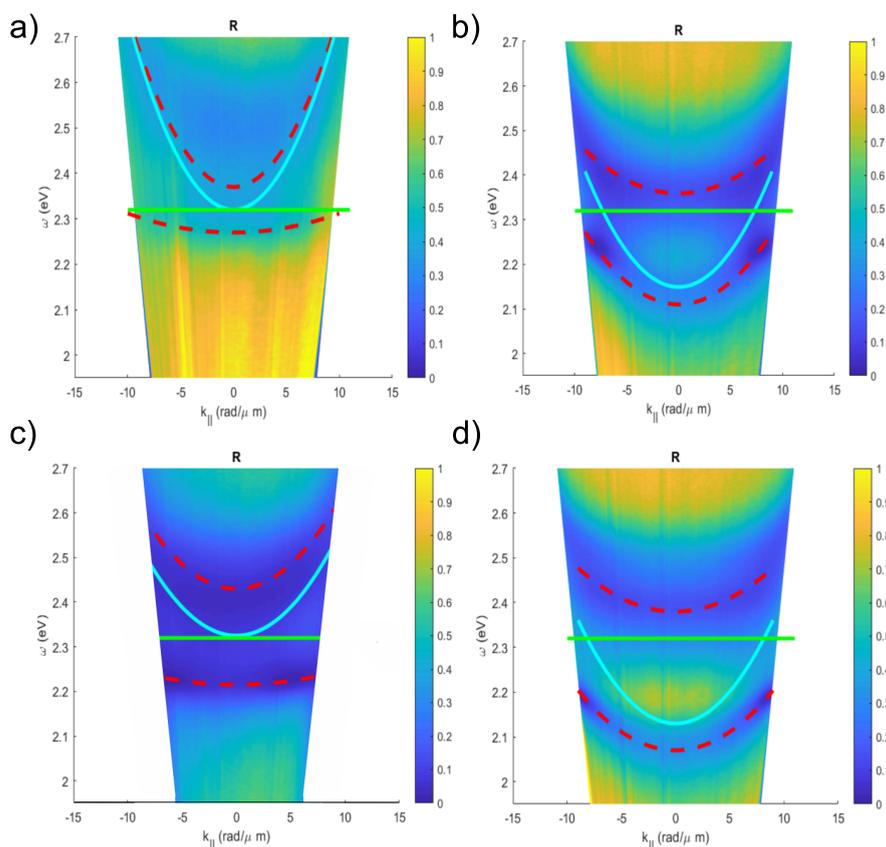


Figura 21: a) Corrección de muestra de concentración de 0.2M. b) Corrección de muestra de concentración de 0.3M. c) Corrección de muestra de concentración de 0.4M. d) Corrección de muestra de concentración de 0.5M. Las curvas rojas punteadas son las energías de los polaritones, la curva verde es la energía propia del excitón y la curva azul es la energía del fotón de cavidad.

Como se estudió anteriormente las ramas polaritónicas están separadas por una brecha energética de 2Ω , es posible entonces encontrar el valor del *Rabi Splitting* de cada nanocavidad. Para estimar este valor es necesario realizar un corte en la intersección de la dispersión del fotón y el excitón pues es en dicho punto donde se tiene desintonización nula ($\delta = 0$, esto se aprecia mejor en la gráfica de incidencia normal, figura 4). Por otra parte, el número de moléculas en cada cavidad se puede estimar si se consideran las siguientes aproximaciones: la concentración es constante en toda la película delgada de *Eritrosina B* y el *spot* de la luz blanca es completamente circular.

Con estas ideas se puede considerar un cilindro de moléculas cuyo radio es el radio del spot ($\approx 9\mu m$) de la luz blanca y su altura es el espesor de la película delgada ($160nm$):

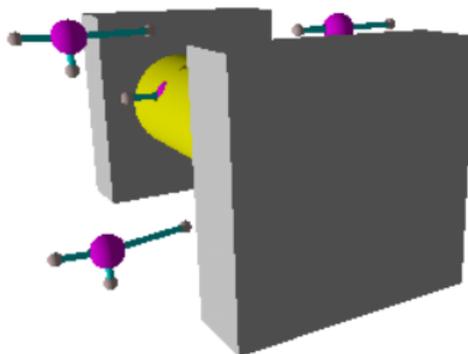


Figura 22: Simplificación de la nano-cavidad siendo excitada por el rayo de luz blanca.

El volumen de dicho cilindro es entonces $v = 4.07 \times 10^{-17} m^3 = 40.72 fL$, con ello es posible encontrar el número de moles pues la concentración es conocida:

$$M = \frac{n}{V} \implies n = MV \quad (6.1)$$

Entonces el número aproximado de moléculas (N) se calcula multiplicando el número de moles por el número de Avogadro $N_A \approx 6.022 \times 10^{23}$. En seguida se presenta la raíz del número de moléculas de cada muestra con su respectivo valor de Rabi Splitting, el orden va desde la menor concentración a la mayor:

\sqrt{N}	$\Omega(eV)$
6.55×10^4	0.05
8.02×10^4	0.1031
9.26×10^4	0.1075
1.04×10^5	0.1361

Al graficar dichos puntos se obtiene la gráfica:

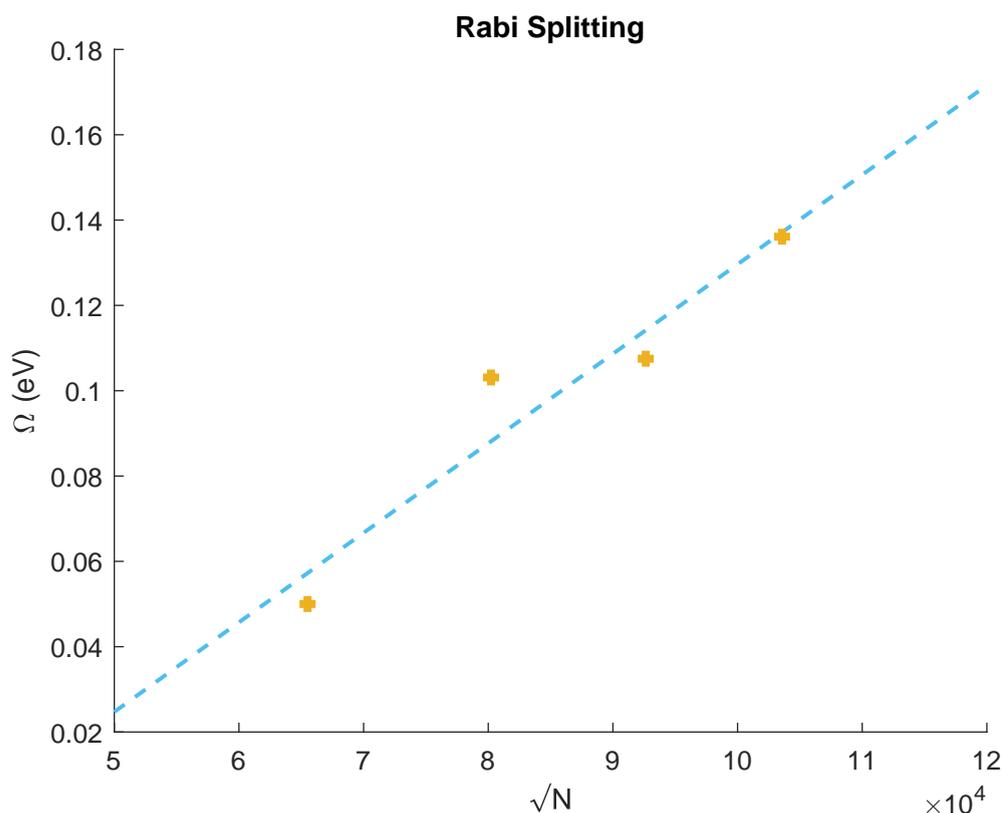


Figura 23: Gráfica de dispersión de puntos de cada una de las muestras, el eje horizontal corresponde a la raíz del número de moléculas \sqrt{N} y el eje vertical al Rabi Splitting Ω en eV. La curva punteada es la línea de tendencia calculada con mínimos cuadrados.

Como puede verse, la gráfica presenta un comportamiento lineal, de acuerdo al análisis de mínimos cuadrados de los datos se obtiene la ecuación:

$$y = 2.098 \times 10^{-6}x - 0.080 \quad (6.2)$$

Si se compara con la expresión del Rabi Splitting $\Omega = g\sqrt{N}$ se encuentra que el acoplamiento individual tiene un valor aproximado de:

$$g \approx 2.098 \times 10^{-6}eV = 2.098\mu eV \quad (6.3)$$

Fluorescencia

De acuerdo a la discusión inicial en esta sección una propiedad de la nano-cavidad que resulta muy útil para poder caracterizarla es la fluorescencia. Esta técnica consiste en hacer incidir un láser de luz azul ($\lambda = 473nm$) sobre la muestra y registrar su emisión. A continuación se presenta el *set up* del laboratorio:

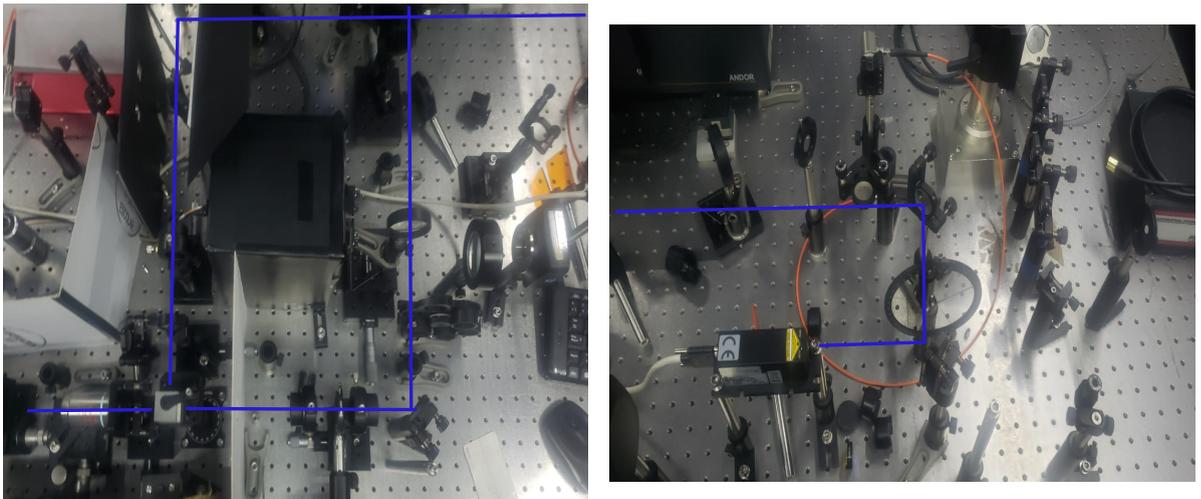


Figura 24: *Set up* del rayo de luz azul, las imágenes se han acomodado para que encajen con la configuración real.

Puede verse que en la imagen de la derecha de la figura (24) el camino del rayo cambia su dirección al impactar con un espejo, posteriormente pasa a través de un atenuador, interactúa con otro espejo y después recorre el mismo camino que la luz blanca.

Para estudiar la emisión del sistema se presentan ahora los resultados experimentales de la medición de una nano-cavidad óptica (distinta a las anteriores) cuya película delgada de Eritrosina B tiene una concentración de 0.5M.

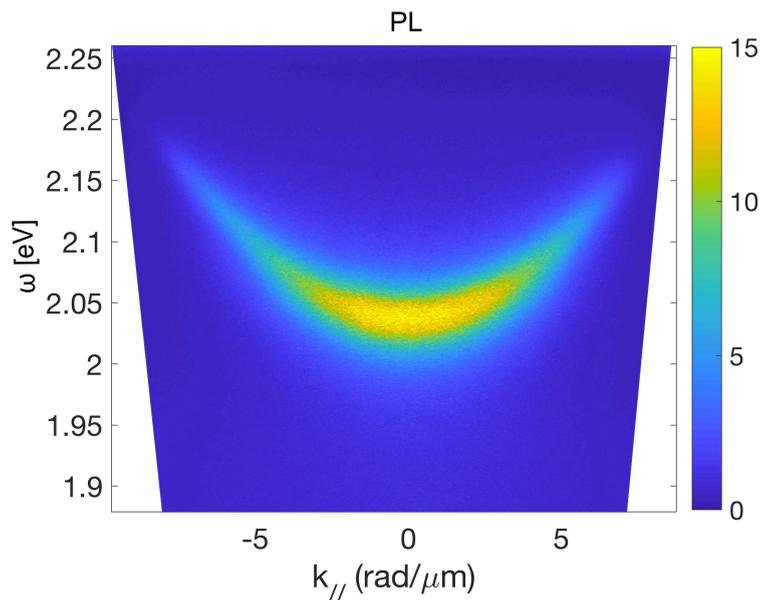


Figura 25: Gráfica de fluorescencia de una nano-cavidad óptica con concentración de *Eritrosina B* de 0.5M.

Como ya se indicó, esta gráfica de fluorescencia corresponde a otra muestra distinta a la colección de nano-cavidades que se presentó anteriormente debido a que dichas muestras no producían una emisión lo suficientemente detectable como para ser presentadas. Puede apreciarse que al excitar la muestra con el láser de luz azul la única emisión es la del *lower polariton*.

El hecho de que sólo haya una única emisión se debe a que el sistema está constituido por $N + 1$ estados; N excitones y 1 modo del campo eléctrico [8]. Una vez que se llega al acoplamiento fuerte luz-materia aparecen 2 estados energéticos correspondientes a los polaritones, entonces quedan $N - 1$ estados que no son ópticamente accesibles formando así un *reservorio*.

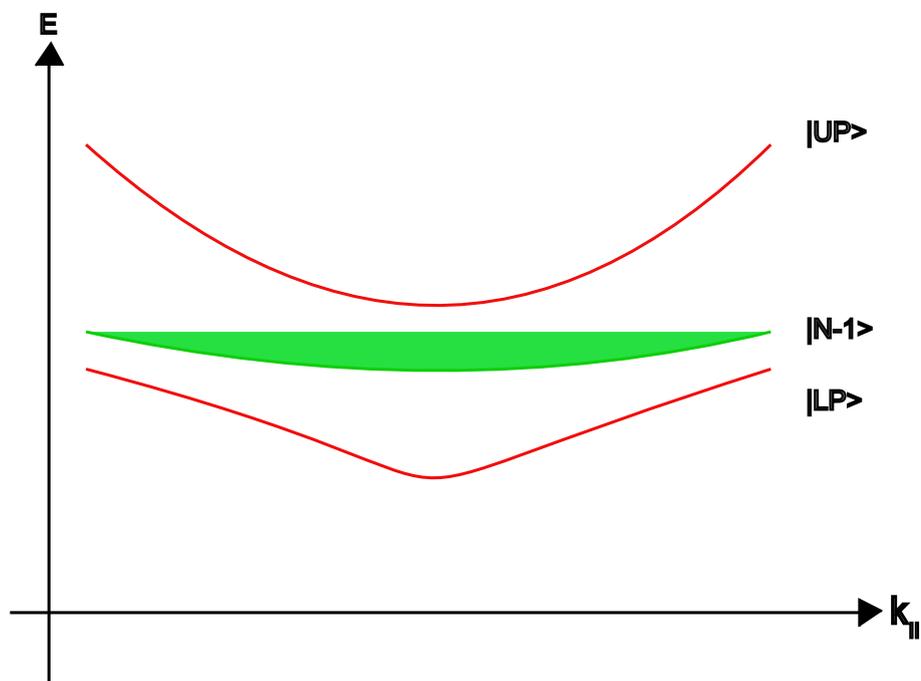


Figura 26: Figura representativa de los $N + 1$ estados del sistema; dos de ellos corresponden a los polaritones y $N - 1$ al reservorio de los excitones.

Al excitar la nano-cavidad con radiación electromagnética de longitud de onda de $\lambda = 473nm$ se le está dando al sistema una energía de $\approx 2.63eV$, entonces se está excitando la región del *upper polariton*. Debido a que el reservorio posee un número enorme de estados, según la regla de oro de Fermi es más probable que la energía del sistema, al relajarse, decaiga en el reservorio de excitones a que emita [8]. Del reservorio ahora se decae al estado base, el *lower polariton* el único estado ópticamente activo.

7. Conclusiones

El objetivo principal de este escrito era demostrar que el sistema compuesto de una nanocavidad óptica y moléculas de Eritrosina B tenía la capacidad de lograr un acoplamiento fuerte entre la luz y la materia. Esto se pudo corroborar con el estudio de los patrones de reflectancia y fluorescencia del sistema ya que, como puede verse en las figuras presentadas en la sección anterior, aparecen dos nuevos niveles energéticos, lo cual es la principal característica del acoplamiento fuerte.

Por otra parte, debido a la fabricación de varias muestras de distintas concentraciones, fue posible dar un estimado del acoplamiento individual luz-materia mediante una regresión lineal y junto con ello se proporcionó una gráfica (figura 23) que muestra la relación funcional entre el número de excitones presentes en la cavidad y el acoplamiento colectivo que estos tienen con los fotones de cavidad, mostrando así que una mayor concentración, en principio, logra un acoplamiento más fuerte.

Además, gracias a la gráfica de la fluorescencia de la muestra se puede ver que, efectivamente, el único emisor es el *lower polariton*, mostrando otra vez que este sistema se encuentra en el acoplamiento fuerte.

Por último, es importante mencionar también las ventajas que tienen los métodos de fabricación aquí expuestos ya que se basan en ideas muy intuitivas y proporcionan resultados bastante precisos como por ejemplo el espesor de las muestras el cual es muy importante para lograr hibridización de la luz con la materia.

Referencias

- [1] J. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf, and R. Mahrt. Room-temperature bose-einstein condensation of cavity exciton-polaritons in a polymer. *Nature materials*, 13, 12 2013.
- [2] G. Lerario, A. Fieramosca, F. Barachati, D. Ballarini, K. Daskalakis, L. Dominici, M. Giorgi, S. Maier, G. Gigli, S. Kéna-Cohen, and D. Sanvitto. Room-temperature superfluidity in a polariton condensate. *Nature Physics*, 13, 09 2016.
- [3] R Knox. *Theory of Excitons*. Academic Press, 1963.
- [4] S. Ghosh, R. Su, J. Zhao, A. Fieramosca, J. Wu, T. Li, Q. Zhang, F. Li, Z. Chen, T. Liew, D. Sanvitto, and Q. Xiong. Microcavity exciton polaritons at room temperature. *Photonics Insights*, 1(1):R04, 2022.
- [5] 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 Physics*, 395, 06 1998.
- [6] M. Rybin, S. Mingaleev, M. Limonov, and Y. Kivshar. Purcell effect and lamb shift as interference phenomena. *Scientific Reports*, 6:20599, 02 2016.
- [7] J. M. Raimond and S. Haroche. *Atoms in Cavities*, pages 383–426. Springer US, Boston, MA, 1995.
- [8] M. Hertzog, M. Wang, J. Mony, and K. Börjesson. Strong light-matter interactions: a new direction within chemistry. *Chemical Society reviews*, 49, 09 2020.
- [9] A. Azem. Jaynes-cummings model. 2021.
- [10] 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(1):89–109, 1963.
- [11] Y. A. García Jomaso, B. Vargas, D. Ley Domínguez, C.L. Ordoñez Romero, H. A. Lara-García, A. Camacho-Guardian, and G. Pirruccio. Fate of the upper polariton: Breakdown of the quasiparticle picture in the continuum. *Phys. Rev. B*, 107:L081302, Feb 2023.
- [12] V. Agranovich, M. Litinskaia, and D. Lidzey. Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 67, 02 2003.
- [13] J. A. Rojas-Sánchez, Y. A. García Jomaso, B. Vargas, D. Ley Domínguez, C. L. Ordoñez Romero, H. A. Lara-García, A. Camacho-Guardian, and G. Pirruccio. Topological frenkel exciton polaritons in one-dimensional lattices of strongly coupled cavities. *Phys. Rev. B*, 107:125407, Mar 2023.
- [14] P. Claronino, R. Jayaprakash, T. Jesewitsch, R. C. Kilbride, T. Thornber, A. Muravitskaya, D. J. Oliver, U. Scherf, J.S.G. Bouillard, Ali M. Adawi, and D. G. Lidzey. Organic copolymer lasing from single defect microcavity fabricated using laser patterning. *J. Mater. Chem. C*, 11, 2023.

-
- [15] R. Stomphorst, G. Zwan, M. Van Zandvoort, A. Sieval, H. Zuilhof, F. Vergeldt, and T. Schaafsma. Spectroscopic study of erythrosin b in pva films. *Journal of Physical Chemistry A - Molecules* 105 (2001). - ISSN 1089-5639, 105, 05 2001.
- [16] N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics - INDIAN J PHYS*, 83, 04 2009.
- [17] P. Kelly and R.D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent development and applications. *Vacuum*, 56:156–172, 01 2011.
- [18] D. Ley Dominguez, C. Ordoñez, G. Pirruccio, F. Ascencio-Aguirre, and A Bobadilla. Fabricación de un magnetron sputtering para deposito de películas nanométricas magnéticas. *UTCJ Theorema*, 13, 2020.
- [19] P. Yeh. *Optical Waves in Layered Media*. Wiley-Interscience, 1988.