

Summary

This thesis constitutes an experimental study of the propagation of light in strongly-scattering media. In an intensive search for Anderson localization of light, samples of high refractive index semiconductors have been investigated.

In this thesis, a photonic material is defined as a medium that scatters light strongly. Two limiting cases of photonic materials can be discerned:

- *Periodic three-dimensional (3D) crystals.* A periodic 3D crystal is a lattice of dielectric particles with a lattice spacing of the order of the wavelength of light. If the refractive index contrast between the particles and the surrounding medium is high enough a photonic band gap may be created. The propagation of light in such a medium is similar to the propagation of electrons in a crystalline semiconductor.
- *Random materials.* Random materials are 3D systems of dielectric particles randomly placed and separated by a length of the order of the wavelength of light. Light propagates as electrons do in amorphous semiconductors. If the strength of the disorder or scattering is high enough, light can not propagate through the system and it is localized.

In disordered systems the transport of light is diffusive. The direction of propagation of light is randomized in an average distance given by the transport mean free path ℓ . The photonic strength of the system is defined by the inverse of the localization parameter $k\ell_s$, where k is the wave vector in the medium and ℓ_s is the scattering mean free path or the average distance between two scattering events. Only in the extreme case of very strong scattering, i.e., when $k\ell_s \lesssim 1$, the transport is inhibited and Anderson localization of light is established. Anderson localization is a phase transition between propagating states and localized states, and it is the result of wave interference.

To approach the localization transition, $k\ell_s \simeq 1$, the scattering mean free path needs to be reduced, which is achieved by using high refractive index (n) scatterers,

with a size of the order of the wavelength, in a low refractive index matrix, i.e., powders. An alternative to powders are scatterers of low refractive index material in a matrix of high refractive material, i.e., porous structures.

In the past, most of the research in disordered scattering materials was done with dielectrics as titanium dioxide ($n = 2.7$). Even stronger photonic materials can be achieved with some semiconductors, since they have a very high refractive index and present very low optical absorption at larger wavelengths than the semiconductor band gap wavelength. We have studied the propagation of near and midinfrared light through silicon, Si ($n = 3.5$), and germanium, Ge ($n = 4$), powder samples, and of visible light through porous gallium phosphide, GaP ($n = 3.3$). Porous GaP is the strongest photonic material of visible light to date.

The powders (Si and Ge) were prepared by decreasing the particle size by milling intrinsic material, and reducing the polydispersity by letting the particles sediment in a fluid. The optical transport in these samples was investigated in the near infrared ($1.4 \mu\text{m} < \lambda_0 < 2.5 \mu\text{m}$). Total-transmission measurements in the samples of Si powders allowed the determination of the transport mean free path, the absorption length and (assuming isotropic scattering) the localization parameter. The transport mean free path and the localization parameter are qualitatively well described by the energy density coherent potential approximation. A novel method to investigate the residual absorption has been developed: the measurement of the transmission through the samples filled with a non-absorbing liquid makes possible to distinguish between optical absorption and light localization.

The Ge samples were also studied in the midinfrared using a free electron laser, FEL (Free electron laser for infrared experiments, FELIX, Rijnhuizen, The Netherlands). Due to the high intensity of the FEL radiation and to its picosecond pulse structure new experiments could be performed. We have demonstrated that the comparison between the total transmission and the coherent transmission can be used to investigate the localization transition. From dynamic measurements, as time-resolved speckle interferometry, the light diffusion constant could be obtained. The diffusion constant is significantly reduced in samples thinner than $\simeq 7\ell$, probably due to the reduced dimensionality in these samples. The energy velocity is significantly lower than the phase velocity due to resonant multiple scattering. Photoacoustic spectroscopy proved to be a very sensitive method to measure the residual absorption in the Ge samples.

The main result of these investigations in powders is that the scattering strength in semiconductor samples is higher than in dielectric samples, due to the higher refractive index of these materials. The polydispersity in the particle size is the main limiting factor of the scattering strength in disordered scattering samples. Significant absorption is present in the powders, constituting a complication for the

localization experiments.

Gallium phosphide is transparent for light in the yellow and red part of the visible spectrum, being a fascinating material for localization experiments at wavelengths where Si and Ge present strong absorption. Strongly-scattering samples in the visible with virtually no absorption can be fabricated from n-type GaP by means of electrochemical etching. Electrochemical etching produces a random and homogeneous porous structure in GaP. We have studied the pore formation and the scattering strength as a function of the doping concentration and the etching potential. These two parameters determine the extension of the semiconductor depletion layer during etching, and influence the pore formation. Bigger and more widely-spaced pores can be formed in low-doped GaP. At low potential the pore diameter is reduced. Since the scattering strength in a porous material depends on the pore size and on the pore spacing, it is possible to tune it in a wide range. Enhanced-backscattering measurements were used to quantify the scattering strength of porous GaP. The strongest scattering sample of visible light reported to date is low-doped porous GaP. To further increase the scattering strength, the size of the pores was augmented by means of chemical etching. To optimize the scattering, the optical transmission was measured during the chemical etching. Contrary to what it is expected, for the strongest scattering sample the width of the enhanced-backscattering cone is reduced upon chemical etching. This is a surprising result that requires further investigation.

Samenvatting

De voortplanting van licht in een homogeen medium is eenvoudig. Licht plant zich voort in rechte banen. Als het licht een obstakel (of verstrooier) op zijn baan tegenkomt, wordt het verstrooid. Dat het licht verstrooid wordt, betekent dat zijn voortplantingsrichting is veranderd. Licht kan ook geabsorbeerd worden. Een object dat verstrooit maar niet absorbeert, is wit. Wordt al het licht geabsorbeerd, dan is het object zwart. Worden slechts bepaalde kleuren (of golflengtes) geabsorbeerd, dan heeft het object een kleur; een rode appel, bijvoorbeeld, absorbeert blauw en groen licht en verstrooit het rode licht. Het is belangrijk ons te realiseren dat wij de objecten om ons heen kunnen zien doordat zij licht verstrooien. Je zou kunnen zeggen dat wij kunnen zien dankzij verstrooiing van licht.

Hoe sterk een obstakel verstrooit, wordt bepaald door zijn afmeting en andere eigenschappen. De verstrooiing is het sterkst wanneer de afmeting van het obstakel ongeveer gelijk is aan de “afmeting” van het licht. Het licht is een golfverschijnsel zoals de kringen die ontstaan wanneer er een steen in het water gegooid wordt. Met de afmeting van het licht wordt de golflengte of de afstand tussen twee golftoppen van de kringen bedoeld. Het zichtbare licht, oftewel het licht dat de mens kan zien, heeft een golflengte tussen 0.4 en 0.7 maal het miljoenste deel van een meter (0.4-0.7 micron). Blauw licht heeft een golflengte van 0.4 micron, terwijl de golflengte van rood licht 0.7 micron is. De eigenschappen van de verstrooier die het verstrooien karakteriseren, worden beschreven door de brekingsindex. De brekingsindex karakteriseert hoe sterk de interactie tussen het licht en de verstrooier is. Hoe groter het brekingsindex verschil tussen de verstrooier en het medium is, des te sterker wordt het licht verstrooid.

Bevindt zich in een medium meer dan één verstrooier, dan vindt er meervoudige verstrooiing plaats. Zijn de verstrooiers willekeurig geplaatst, dan is het medium een wanordelijk systeem. Een wolk is een voorbeeld van meervoudige verstrooiing in een wanordelijk systeem. Door de meervoudige verstrooiing aan de waterdruppels van de wolk, is de zon niet meer te zien. Het licht van de zon dif-

fundeert in de wolk. Dit betekent dat de voortplanting van het licht niet langer volgens een recht pad verloopt. Andere voorbeelden van meervoudige verstrooiende media zijn melk, tandpasta, zand en verf.

In het geval van extreem sterke verstrooiing, kan licht gelokaliseerd worden. Lokalisatie wordt veroorzaakt door interferentie van verstrooid licht en betekent een hindering van zijn voortplanting. Door de wanorde bevindt het licht zich in een val in het medium. Philip W. Anderson voorspelde in 1958 lokalisatie in wanordelijk systemen in samenhang met electronisch transport. Door dit werk won Anderson de Nobel prijs voor Natuurkunde in 1977. Pas in de jaren tachtig realiseerden wetenschappers zich dat lokalisatie wordt veroorzaakt door interferentie van electrongolven. Aangezien interferentie een eigenschap is van alle soorten golven, voorspelde men dat ook licht gelokaliseerd kon worden. Daarna begon een intensief onderzoek naar systemen waarin licht gelokaliseerd zou kunnen worden. Nog steeds is er geen beslissend bewijs van Anderson lokalisatie van licht in drie dimensionale systemen.

Dit proefschrift beschrijft een experimenteel onderzoek naar de voortplanting van licht in sterk verstrooiende en wanordelijke systemen. In vergelijking met wolken, verstrooien onze monsters het licht ongeveer één miljoen keer sterker en zijn als zodanig de sterkst-verstrooiende systemen tot op heden. De motivatie van dit onderzoek was de studie van Anderson lokalisatie van licht. Om zo'n sterke vertrooiing te kunnen bereiken, hebben wij gebruik gemaakt van halfgeleiders zoals silicium (Si), germanium (Ge), een gallium fosfide (GaP). Deze materialen hebben een hoge brekingsindex en verstrooien daardoor het licht erg efficiënt.

Zoals eerder besproken, is de verstrooiing maximaal wanneer de verstrooier de afmeting van de golflengte van het licht heeft; daarom werden stukken Si en Ge verpoederd tot deeltjes van ongeveer één micron. Foto's van de poeders van Si en Ge zijn te zien op pagina's 49 en 64. Met deze deeltjes zijn lagen van verschillende dikten gemaakt.

Absorptie van licht is de grootste complicatie bij de experimenten omdat men vermoedt dat het de lokalisatie vernietigt. Bovendien produceert absorptie hetzelfde resultaat als lokalisatie in het merendeel van de experimenten, wat het analyseren moeilijk maakt.

Silicium en germanium absorberen zichtbaar licht, maar laten infrarood licht door. Daarom zijn de experimenten uitgevoerd met infrarood licht. In hoofdstuk 3 worden de totale transmissie metingen beschreven. De totale transmissie is de fractie van de lichtintensiteit die wordt doorgelaten door het monster. Kan het licht zich niet voortplanten in het monster door lokalisatie, dan zal de totale transmissie erg laag zijn. Aan de andere kant als het licht geabsorbeerd wordt, is de totale transmissie ook laag. Met de experimenten beschreven op hoofdstuk 3, laten wij

zien dat de verstrooiing van infrarood licht in Si en Ge poeders zeer sterk is, maar dat absorptie wordt geïntroduceerd tijdens de preparatie van de deeltjes (de monsters waren “verontreinigd”). De resultaten van hoofdstuk 3 kunnen zonder de hulp van het concept van Anderson lokalisatie begrepen worden.

In hoofdstuk 4 zijn nieuwe experimenten met monsters van germanium poeders beschreven. Deze experimenten zijn uitgevoerd met een laser van infrarood licht (FELIX, Rijnhuizen). Naast de totale transmissie, hebben wij ook de totale reflectie gemeten, oftewel de fractie van het licht dat gereflecteerd wordt door het monster, en de coherente transmissie, oftewel de transmissie van alleen de richting van het opvallende licht. Door vergelijking van de resultaten van deze metingen kan het niveau van lokalisatie in de monsters kwantitatief bepaald. Met FELIX hebben wij ook dynamische-transmissie metingen oftewel metingen als functie van tijd, uitgevoerd. Met deze metingen kunnen wij de lichtdiffusieconstante en de voortplantingssnelheid bepalen. Wij hebben ook de absorptie van de Ge poeders met behulp van fotoakoestische spectroscopie bestudeerd. Geabsorbeerd licht genereert warmte. Deze warmte veroorzaakt een akoestische golf die beluisterd (of gemeten) kan worden.

De monsters van GaP werden gemaakt door middel van elektrochemisch etsen. Tijdens het etsen wordt een stuk GaP in een zwavelzuurbad onder een elektrische spanning gehouden. Dit veroorzaakt het etsen van GaP op bepaalde plekken, en de vorming van poriën die op een wanordelijke manier groeien. Er wordt een poreuze structuur gevormd die het licht sterk verstrooit. Deze structuur wordt weergegeven door een spons zoals afgebeeld op de kaft. Een foto van poreus GaP is te zien op figuur 1.2 (b). Gallium fosfide is doorzichtig voor rood licht. Daarom zijn de metingen uitgevoerd met licht van deze kleur. De verstrooiing van licht in GaP monster werd bestudeerd door middel van het meten van de terugstrooikegel. De terugstrooikegel is het resultaat van interferentie van licht dat zich in een wanordelijk systeem voortplant. Zoals wij in hoofdstuk 5 laten zien, kan de mate waarin het licht verstrooid wordt, moeiteloos door de spanning tijdens het etsen en door de dotering van GaP ingesteld worden. In tegenstelling tot Si en Ge, genereert het etsen van GaP geen absorptie. Onze monsters van poreus GaP hebben tot op heden het wereldrecord van de sterkste licht verstrooiing. Lokalisatie van licht in porous GaP zal binnenkort een feit zijn...

Resumen

La propagación de la luz en medios homogéneos es simple: la luz viaja en trayectorias rectas. Al encontrar un obstáculo en su camino la luz es dispersada, cambiando así su dirección de propagación. La luz también puede ser absorbida por el obstáculo. Un objeto es blanco cuando no absorbe; por el contrario, si absorbe toda la luz es negro. Si sólo determinados colores (o longitudes de onda de la luz) son absorbidos, el obstáculo tiene color; por ejemplo, un manzana roja absorbe luz azul y verde, y dispersa luz roja. Es importante entender que podemos ver los objetos que nos rodean gracias a que dispersan la luz que reciben. Podríamos decir que no somos ciegos gracias a la dispersión de luz.

La intensidad con la que un obstáculo dispersa luz depende de su tamaño y propiedades físicas. La dispersión es más intensa cuando el tamaño del obstáculo es aproximadamente igual al “tamaño” de la luz. La luz es una onda como lo son las oscilaciones que se producen en el agua de un lago al arrojar una piedra. El tamaño de la luz es una referencia a su longitud de onda o a la distancia entre dos crestas consecutivas de la oscilación. La luz del visible, o la luz que el ojo humano puede ver, tiene una longitud de onda comprendida entre 0.4 y 0.7 veces la millonésima parte de un metro (0.4-0.7 micras). La luz azul tiene una longitud de onda de 0.4 micras, mientras que la longitud de onda de la luz roja es de 0.7 micras. Las propiedades físicas del objeto que producen la dispersión de la luz son descritas por el índice de refracción. Este índice representa la intensidad con la que el material interacciona con la luz, y por lo tanto la intensidad de la dispersión. Cuanto mayor es la diferencia entre el índice de refracción del obstáculo y el del medio que le rodea, mas intensa es la dispersión de luz.

Si en un medio hay mas de un objeto que dispersa luz, se produce dispersión múltiple. Si la posición de los objetos es aleatoria se dice que el medio es desordenado. Las nubes son ejemplos de medios desordenados. La dispersión múltiple de la luz del sol con las pequeñas gotas de agua que forman la nube impiden ver el sol. La luz es difundida por nube, o en otras palabras, su trayectoria no es rectilínea.

En el caso extremo de dispersión muy intensa, la luz puede estar localizada. La localización es el resultado de interferencia de la luz dispersada e implica una inhibición de su propagación. Debido al desorden producido por los obstáculos, la luz se encuentra atrapada en el medio. El concepto de localización inducida por desorden fue introducido por Philip W. Anderson en 1958 en el contexto de transporte electrónico, por lo que ha sido bautizada como localización de Anderson. Por este trabajo Anderson ganó el premio Nobel de Física en 1977. En los años 80, se asoció el fenómeno de localización con la interferencia producida por el carácter ondulatorio de los electrones. Interferencia es una característica de cualquier tipo de onda, por lo que se predijo que la luz podía ser localizada de la misma forma que los electrones. Empezó entonces un intensivo trabajo experimental para localizar luz. Aun hoy en día no existen pruebas concluyentes que demuestren localización de Anderson para la luz en sistemas tridimensionales.

Esta tesis describe un estudio experimental de la propagación de la luz en medios desordenados en los que se produce dispersión múltiple. Los sistemas que hemos estudiado dispersan la luz con una intensidad aproximadamente un millón de veces mayor que las nubes. La motivación de este trabajo ha sido la obtención y el estudio de localización de Anderson para la luz. Para conseguir esta intensa dispersión hemos usado semiconductores como silicio (Si), germanio (Ge) y fosfuro de galio (GaP). Estos materiales tienen un índice de refracción muy elevado y por lo tanto dispersan luz muy eficientemente.

La dispersión es máxima cuando el objeto tiene el tamaño de la luz; por lo tanto piezas de Si y Ge fueron molidas hasta crear partículas con unas dimensiones de aproximadamente una micra. Estas partículas están representadas por las piedras de la portada de esta tesis. Fotografías hechas con un microscopio electrónico figuran en las páginas 49 y 64.

La absorción de luz es la principal complicación en los experimentos, ya que se piensa que esta destruye la localización de Anderson. Además, absorción produce el mismo resultado que localización en la mayoría de los experimentos ópticos, lo cual complica enormemente su análisis.

Silicio y germanio absorben intensamente la luz del visible. Sin embargo, estos materiales no absorben luz infrarroja (de mayor longitud de onda que la luz roja). Por lo tanto, los experimentos fueron realizados con este tipo de luz. En el capítulo 3 se describen medidas de transmisión total. La transmisión total representa la fracción de la intensidad de luz que es transmitida por el medio. Si debido a localización la luz no se puede propagar, la transmisión total es fuertemente reducida. Igualmente si la luz es absorbida la transmisión es muy pequeña. Con los experimentos descritos en el capítulo 3 demostramos que la dispersión de luz infrarroja en las muestras de Si and Ge es muy intensa. Sin embargo ab-

sorción es introducida durante la preparación de las partículas (las muestras son “ensuciadas”) y los resultados pueden ser explicados sin invocar localización de Anderson.

En el capítulo 4 se describen nuevos experimentos con muestras de partículas de Ge. Estas medidas fueron realizadas con un laser de luz infrarroja (FELIX, Rijnhuizen, Países Bajos). Además de medir la transmisión total también obtuvimos la reflexión total, o la fracción de la intensidad de luz que es reflejada por la muestra y la transmisión coherente o la transmisión en la dirección en la que incide el laser en la muestra. De la comparación de estas medidas se deriva el grado de localización de la luz en la muestras. También realizamos medidas de transmisión dinámicas o en función del tiempo. De estas medidas se deduce la constante de diffusion de la luz y su velocidad de propagación en las muestras. Por último también estudiamos la absorción de luz mediante medidas fotoacústicas. Cuando la luz es absorbida genera calor, el cual produce una onda acústica que puede ser “escuchada” o medida.

Las muestras de GaP fueron preparadas por medio de corrosión electroquímica. Durante este proceso, se introduce una pieza de GaP en un baño de ácido sulfúrico y se aplica un potencial eléctrico. Esto produce la corrosión de GaP en ciertos lugares, generando poros que crecen de forma desordenada. Se forma una estructura porosa que dispersa la luz intensamente. Esta estructura esta representada por la esponja de la portada. En la figura 1.2 (b) puede observarse una fotografía de una muestra de GaP poroso realizada con un microscopio electrónico. Fosfuro de galio no absorbe la luz roja y por lo tanto las medidas fueron realizadas con luz de este color. La dispersión de luz en muestras de GaP fue estudiada mediante la medida de cono de retroflexión. El cono de retroflexión es el resultado de la interferencia de la luz propagando en un medio desordenado y proporciona importante información sobre el transporte de esta. Como demostramos en el capítulo 5, la intensidad con la que la luz es dispersada en GaP poroso puede ser facilmente regulada por el potencial eléctrico usado durante el proceso de corrosión electroquímica y por la concentración de dopante (o impurezas) del material. Al contrario que con la fabricación de las partículas de Si y Ge, el proceso de corrosión no introduce absorpción. Además, las mejores muestras de GaP poroso que hemos preparado constituyen el material que más intensamente dispersa luz visible. Localización de luz será dentro de poco un hecho en fosfuro de galio poroso...