

00388



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

PROPIEDADES OPTICAS DE MULTICAPAS  
CUASIPERIODICAS DE SILICIO POROSO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA  
E INGENIERIA DE MATERIALES  
P R E S E N T A  
MARIA DEL ROCIO NAVA LARA

TUTOR: DR. CHUMIN WANG CHEN



MEXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*El hombre encuentra a Dios detrás de cada puerta que la ciencia logra abrir.*

*Albert Einstein*

*Delia y Macario:*

*Ahora que cumplo una etapa de la vida que inicié con ustedes,  
les doy las gracias por enseñarme  
que en la oscuridad brilla la luz de la sabiduría,  
que la rectitud sin conocimiento es estéril,  
que el conocimiento sin rectitud es cruel,  
y por darme la fuerza de la humildad.*

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	v
<b>Resumen</b>	vii
<b>Introducción</b>	ix
<b>1. Fundamentos</b>	<b>1</b>
1.1. Cuasicristales . . . . .	1
1.2. Método de la matriz de transferencia . . . . .	4
1.2.1. Índice de refracción de una capa homogénea . . . . .	9
1.2.2. Secuencia periódica . . . . .	10
1.3. Secuencia de Fibonacci . . . . .	14
1.4. Medios con índice de refracción complejo . . . . .	20
<b>2. Silicio poroso</b>	<b>23</b>
2.1. El silicio . . . . .	23
2.2. Síntesis . . . . .	24
2.2.1. Secado . . . . .	28
2.2.2. Oxidación . . . . .	28
2.2.3. Porosidad . . . . .	29
2.3. Morfología . . . . .	29
2.4. Luminiscencia . . . . .	32
2.5. Modelos teóricos de luminiscencia . . . . .	35
<b>3. Multicapas cuasiperiódicas fotónicas</b>	<b>39</b>
3.1. Síntesis de multicapas de silicio poroso . . . . .	40
3.1.1. Índice de refracción y velocidad de ataque . . . . .	40
3.1.2. Multicapas de Fibonacci . . . . .	44
3.2. Reflectancia en multicapas de Fibonacci . . . . .	45

<b>4. Multicapas cuasiperiódicas luminiscentes</b>	<b>51</b>
4.1. Síntesis en sustratos de alta resistividad . . . . .	52
4.1.1. Resistividad de $10 \Omega\text{-cm}$ . . . . .	53
4.1.2. Resistividad de $5\text{-}7 \Omega\text{-cm}$ . . . . .	56
4.1.3. Resistividad de $1 \Omega\text{-cm}$ . . . . .	58
4.2. Reflectancia y fotoluminiscencia . . . . .	61
<b>Conclusiones</b>	<b>73</b>
<b>Referencias</b>	<b>75</b>

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la educación que me ha brindado.

De manera especial al *Dr. Jesús Antonio del Rio Portilla* por su generosidad, asesoría, revisión del trabajo escrito y el financiamiento con los proyectos DGAPA IN 117802 y Conacyt 38538 para producir las muestras requeridas en esta investigación.

Al *Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón* por su ayuda en la medición de la luminiscencia y discusión de los resultados.

A los miembros de mi comité tutorial, *Dra. Julia Tagüeña Parga*, *Dr. Doroteo Mendoza López* y *Dr. Chumin Wang Chen* por la asesoría y el apoyo brindado.

A los miembros del jurado del examen *Dr. José Manuel Hernández Alcántara*, *Dra. Marcela Beltrán Sánchez*, *Dr. Oracio Navarro Chávez*, *Dra. Hailing Zhao Hu* y *Dr. Gerardo García Naumis* por la revisión y críticas a este trabajo que han contribuido significativamente a su mejora.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Dirección General de Estudios de Posgrado por las becas y apoyos económicos otorgados.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Centro de Investigación en Energía de la UNAM por facilitarme el uso de sus instalaciones.

A la *Dra. Cristina Piña* y el *Dr. José Guzmán* por su apoyo para la observación de las muestras en el SEM.

A mis compañeros *Jaime Santoyo* por su ayuda en el manejo del SEM y a *Concepción Arenas*, con quien fue un placer compartir el trabajo en el laboratorio.

A mis amigos *Marcela Cortés*, *Fernando Salazar*, *Luis Antonio Pérez*, *Miguel Cruz*, *Raúl Oviedo*, *Elizabeth Chavira*, *Jesus Arenas*, *Alicia Lara*, *Luis Colorado*, *Alma Morales*, *Elizabeth Cárdenas*, *Jorge Maza*, *Juan José López*, *Marco A. Ponce* y en la memoria de *Gustavo Regalado*, con quienes he compartido la alegría en el estudio y el trabajo.

En especial a mis hermanos *Luis*, *Eric*, *Marcos*, *Gabriela*, *Alfredo*, *mi prima Paty* y a *mis sobrinos Adelaida*, *Analuisa*, *Marcos*, *Daniel*, *Claudia*, *Eric*, *Luis*, *Miguel*, *Angel* y *Verónica*, por su cariño que me motiva a superarme cada día.



# Resumen

El silicio poroso presenta fotoluminiscencia en un amplio rango del espectro, que dependiendo de las condiciones de preparación puede alcanzar una eficiencia cuántica hasta del 10%. Además, su índice de refracción se regula con la porosidad, lo cual hace factible su utilización como material fotónico. Combinando estas dos propiedades del silicio poroso se podría pensar en el diseño de dispositivos fotónicos luminiscentes para controlar tanto la emisión como la propagación de la luz. Sin embargo, hasta la fecha, no se había logrado una estructura de este tipo, ya que es difícil producir capas múltiples lumiscentes de silicio poroso.

Los cristales fotónicos comúnmente se forman de secuencias periódicas de dieléctricos con diferentes índices de refracción que conducen a una estructura de bandas de energía fotónica. Cuando se introduce desorden en el cristal fotónico, tanto de forma local como global, se puede provocar la localización de fotones, en similitud con la localización de Anderson. En particular, los sistemas cuasiperiódicos del tipo Fibonacci presentan un espectro de eigenvalores singularmente continuo, en consecuencia, una localización peculiar de electrones y de fotones, llamados estados críticos, que no son extendidos ni localizados de forma exponencial como los que se presentan en estructuras periódicas y amorfas, respectivamente.

En esta tesis se estudia teórica y experimentalmente la propagación de fotones en multicapas cuasiperiódicas de silicio poroso. Así mismo, se investigan las condiciones de síntesis que nos permiten crear multicapas de silicio poroso con propiedades fotónicas y luminiscentes. El modelo para analizar la propagación de la luz se basa en el formalismo de la matriz de transferencia y se hace una extensión a medios con índice de refracción complejo, con el fin de describir la propagación de una emisión fotoluminiscente dentro de las capas. En particular, las multicapas de Fibonacci producen espectros autosimilares de transmitancia. No obstante que los estados son localizados y la función de onda decae en forma de potencias, se encuentra que ciertas combinaciones de multicapas cuasiperiódicas generan estados de transmisión perfecta que se podrían emplear como filtros y microcavidades policromáticas.

El silicio poroso se produce mediante el ataque electroquímico de un sustrato de silicio cristalino en ácido fluorhídrico. Las multicapas de Fibonacci construidas en sustratos de baja resistividad presentan excelentes propiedades fotónicas y una aceptable concordancia entre la teoría y el experimento, aunque no se observa fotoluminiscencia en la región visi-



ble. Por el contrario, las multicapas producidas con sustratos de alta resistividad muestran una fuerte emisión fotoluminiscente en el visible, pero una deformación de la estructura debida a una inestabilidad hidrodinámica generada durante el ataque electroquímico. Dicha deformación ha sido superada mediante la optimización del proceso electroquímico y en consecuencia, el espectro de reflectancia experimental reproduce razonablemente bien el teórico. Los resultados obtenidos muestran que la intensidad de la fotoluminiscencia se incrementa con el número de capas y una clara evidencia de la estructura cuasiperiódica, aunque existe un bajo contraste de índices de refracción entre capas.

En conclusión, la teoría de la matriz de transferencia nos ha permitido el diseño de microcavidades cuasiperiódicas en base a la secuencia de Fibonacci. Experimentalmente, hemos demostrado que se pueden construir dichas estructuras fotónicas con silicio poroso, no obstante es posible que se requiera aumentar la fotoluminiscencia por un medio externo.

# Introducción

El silicio ocupa el 27 % de la corteza terrestre y es el segundo elemento en abundancia. En su forma cristalina presenta interesantes propiedades semiconductoras para aplicaciones electrónicas a temperatura ambiente y es actualmente la base de la electrónica. Sin embargo, el silicio cristalino (*c-Si*) no ha podido emplearse en el área de la óptica debido a su baja eficiencia como emisor de luz, menor que 0.001 % [Collins, *et al.*, 1997]. El origen del problema es que presenta una brecha energética indirecta de 1.11 eV, que es menor en comparación a la energía fotónica de la luz visible (1.8-3.1eV), además de que la emisión requiere de la participación de un fonón.

En contraste con el *c-Si*, en 1990 se reportó que el silicio poroso (*P-Si*) -un material nanoestructurado- posee fotoluminiscencia a temperatura ambiente, donde la luz emitida corresponde a una mayor energía que la brecha energética del *c-Si* y ésta se puede modular en la región visible en función de las condiciones de preparación [Canham, 1990]. El *P-Si* se produce por lo general en la superficie de obleas de *c-Si* mediante una reacción electroquímica en una solución de ácido fluorhídrico (*HF*) y fue sintetizado por primera vez durante los estudios de electropulido en la búsqueda de un aislante de los circuitos integrados [Uhlir, 1956]. La estructura del *P-Si* en general es del tipo esponja, compuesta por un esqueleto delgado del orden de unos cuantos nanómetros, en el cual se conserva la estructura cristalina de la oblea, como ha sido comprobado por los espectros de difracción. Se piensa que el origen de la luminiscencia en la región visible se debe al confinamiento cuántico de los portadores de carga dentro del esqueleto con una participación importante de la superficie en la recombinación electrón-hueco [Bisi, *et al.*, 2000][Cullis, *et al.*, 1997]. La luminiscencia del *P-Si*, particularmente en muestras sintetizadas en sustratos de alta resistividad ( $\rho \sim 10 \Omega\text{-cm}$ ), puede ser comparable con los semiconductores de brecha energética directa (por ejemplo GaAs e InP), llegando a tener una eficiencia cuántica hasta del 10 % [Collins, *et al.*, 1997]. Otra característica interesante del *P-Si* es que su índice de refracción puede regularse con la porosidad, lo cual hace factible el diseño de materiales fotónicos para permitir la propagación de la luz en ciertas direcciones -a ciertas frecuencias- o localizar la luz en áreas específicas. Sin embargo, estas dos propiedades del *P-Si* parecen estar en competencia en una estructura de multicapas.

Tradicionalmente, los cristales fotónicos se forman de secuencias periódicas de materiales dieléctricos, donde se alternan materiales con diferentes índices de refracción para crear un potencial periódico que controla la propagación de los fotones. En consecuen-

cia, estos materiales presentan una estructura de bandas de energía fotónica, de forma similar a la de los electrones en un cristal [Joannopoulos, 1991][Sakoda, 2001]. Cuando se introduce desorden en el material fotónico, tanto de forma local como global, se puede provocar la localización de fotones [Kohomoto, *et al.*, 1987], en similitud con la localización de Anderson, donde las funciones de onda electrónicas tienen una envolvente que decae exponencialmente [Lee, *et al.*, 1985].

El descubrimiento del patrón de difracción de electrones que consta de puntos con simetría cinco en aleaciones de *Al-Mn* [Shechtman, *et al.*, 1984] marca el nacimiento de los cuasicristales o cristales cuasiperiódicos. Los sistemas cuasiperiódicos constituyen un estado intermedio entre un material amorfo y uno periódico con propiedades singulares. Se sabe que el espectro de los valores propios producido por un potencial cuasiperiódico del tipo Fibonacci forma un conjunto singularmente continuo, por lo que las funciones de onda asociadas son críticas, es decir, no son extendidas ni localizadas, sino autosimilares en el espacio real [Süto, 1994]. Es por ello que los materiales cuasiperiódicos pueden conducir tanto a la localización electrónica como fotónica. Las estructuras cuasiperiódicas pueden construirse por el método de corte y proyección, que consiste en proyectar los puntos de un hipercubo a un espacio de menor dimensión donde se encuentra el cuasicristal. Por ejemplo, la secuencia de Fibonacci puede construirse a partir de una red cuadrada proyectando los puntos de la red sobre una línea cuya pendiente es la razón dorada [Janot, 1997]. En consecuencia, las estructuras cuasiperiódicas generalmente poseen simetrías ocultas derivadas de la hiperestructura periódica. En lo referente a las propiedades ópticas de estos sistemas, se han analizado teóricamente y experimentalmente las bandas fotónicas de una estructura de multicapas en una secuencia de Fibonacci empleando elementos pasivos tales como dióxido de silicio y dióxido de Titanio [Gellermann, 1994], donde se observa un espectro fractal de transmitancia autosimilar.

Por otro lado, si se introducen centros luminiscentes dentro de un cristal fotónico de brecha energética completa, esto es una brecha prohibida de energía en las tres direcciones del espacio, la emisión puede modificarse sustancialmente e inhibir la emisión espontánea [Yablonovitch, 1993]. Por ejemplo, se ha demostrado que un átomo en una cavidad de dimensiones proporcionales a la longitud de onda radía más rápido que en el espacio vacío [Purcell, 1946] [Goy, 1983]. Además, se piensa que es posible la localización de la luz por este medio, si la energía de la emisión está dentro de la brecha prohibida, de tal forma que se inhibe la emisión y se podría crear un enlace fotón-átomo [Sajeev, 1991][Sajeev, 1993].

Actualmente, las estructuras fotónicas de *P-Si* se sintetizan a partir sustratos de *c-Si* de baja resistividad ( $\rho \sim 0.001 \Omega\text{-cm}$ ) con los cuales es posible crear un alto contraste de índices de refracción. Esto ha permitido producir estructuras predominante periódicas, tales como filtros, espejos dieléctricos de Bragg, microcavidades, interferómetros de Fabry-Perot, etc., sin embargo no presentan emisión de luz en la región visible [Berger, *et al.*, 1994][Bruyant, *et al.*, 2003][Pavesi, 1997][Setzu, *et al.*, 2000] [Agarwal, *et al.*, 2004]. En lo referente a las aplicaciones del *P-Si* como material luminiscente en estructuras fotónicas,

éstas han sido limitadas por la complejidad de la síntesis de multicapas en sustratos de alta resistividad ( $\rho \sim 1 \Omega\text{-cm}$ ), donde se espera una emisión eficiente en la región visible. En este contexto, el objetivo del presente estudio consiste en investigar la síntesis de multicapas luminiscentes de silicio poroso, así como la cuasiperiodicidad y sus efectos en la fotoluminiscencia.

Esta tesis se ordena en la siguiente forma: En el primer capítulo se presentan algunos de los conceptos básicos de cuasiperiodicidad y una revisión de la literatura respecto a la síntesis del *P-Si*, su morfología, la formación de multicapas, las propiedades ópticas y los modelos propuestos para explicar el origen de la luminiscencia en este material. En el capítulo dos se expone el modelo teórico empleado para el cálculo de propagación de la luz en sistemas de multicapas que se aplica tanto en sistemas periódicos como cuasiperiódicos. En el capítulo tres se reporta la síntesis de multicapas de Fibonacci fotónicas de *P-Si* y los resultados de la propagación de la luz en dichas estructuras. En el capítulo cuatro se presentan los resultados experimentales de las condiciones de síntesis que permiten producir multicapas luminiscentes, así como la reflectancia y la fotoluminiscencia de multicapas de Fibonacci. Finalmente, se presenta un resumen de los principales resultados de la investigación y sus conclusiones.



# Capítulo 1

## Fundamentos

Un cristal fotónico se forma por una red de materiales dieléctricos que pueden controlar la propagación de los fotones en ciertas direcciones -a ciertas frecuencias- o localizar la luz en áreas específicas, de manera similar a los electrones en sólidos cristalinos. Cuando existe suficiente contraste de índices de refracción entre los materiales que componen el cristal fotónico, se tiene una estructura de bandas bien definida donde la dispersión de los fotones en las interfaces puede producir el mismo efecto que el potencial de un cristal en los electrones [Joannopoulos, 1991][Sakoda, 2001]. El cristal fotónico más simple consta de un arreglo de capas delgadas de materiales dieléctricos, con espesores del orden de la longitud de onda de la luz. Las estructuras de multicapas dieléctricas más estudiadas se construyen por arreglos periódicos como por ejemplo reflectores de Bragg, guías de onda, filtros, microcavidades, etc., [Pochi, 1988]. Sin embargo, las multicapas dieléctricas no se limitan a arreglos periódicos, en particular es interesante estudiar la transmisión de la luz a través de multicapas cuasiperiódicas de dieléctricos ordenados siguiendo la secuencia de Fibonacci, donde los coeficientes de transmisión poseen brechas energéticas bien definidas, además de una estructura multifractal [Kohomoto, *et al.*, 1987] [Gellermann, *et al.*, 1994].

En este capítulo se presentan el procedimiento de construcción de capas múltiples en secuencia de Fibonacci y el método de la matriz de transferencia que se utilizará para calcular la propagación de la luz en dicha estructura.

### 1.1. Cuasicristales

Un cristal se define como un arreglo periódico de átomos con simetría translacional compatible con sus simetrías puntuales. La unión de estos dos grupos de simetrías generan los 14 arreglos periódicos posibles de puntos en un espacio tridimensional, es decir, las redes de Bravais, donde por ejemplo las simetrías 5 y 7 son prohibidas [Kittel, 1996]. Así, el patrón de difracción de un sólido cristalino presenta puntos bien definidos que están directamente relacionado con la red recíproca del cristal y cada punto se puede expresar como la suma de los vectores base de la red recíproca ( $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ ), acorde a la dimensión

del espacio real, esto es,  $\mathbf{r} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ . El arreglo periódico de átomos o moléculas en un cristal representa un potencial periódico que controla la propagación de los electrones y las propiedades del mismo. En particular, este arreglo atómico induce brechas en la estructura energética de bandas, tal que los electrones no se pueden propagar a ciertas energías y en ciertas direcciones. En cambio, los sólidos amorfos presentan un patrón de difracción en forma de anillos concéntricos, así como estados localizados, es decir, las funciones de onda de las excitaciones elementales en dichos sólidos tienen una envolvente que decae exponencialmente alrededor de un cierto punto en el espacio. Se sabe que si el desorden es del tipo Anderson, esto es un modelo de Kronig-Penney con magnitud de potenciales aleatoria, la teoría de escalamiento dentro del modelo de electrones independientes predice que todos los estados son localizados en sistemas de una y dos dimensiones, mientras que para tres dimensiones, los estados localizados se ubican en los bordes de la banda permitida y si la magnitud del desorden rebasa un valor crítico, todos los estados se convierten en localizados [Abrahams, *et. al.*, 1979][Mott, *et. al.*, 1979].

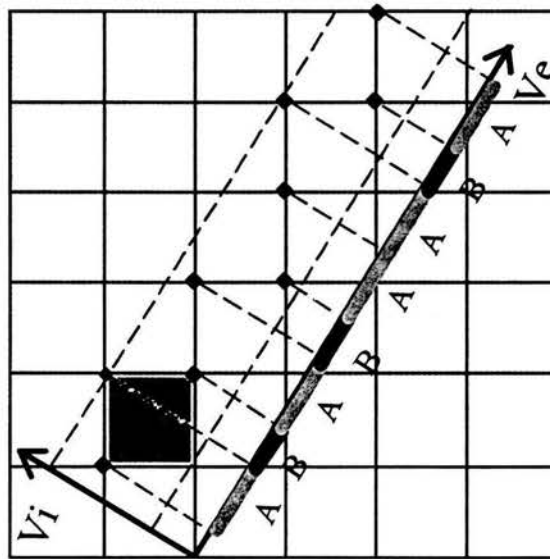


Figura 1.1. Método de corte y proyección para construir una secuencia de Fibonacci.

En 1984, el descubrimiento del patrón de difracción de electrones que consta de puntos con simetría cinco en aleaciones de *Al-Mn* [Shechtman, *et al.*, 1984] rompe con el esquema anterior y marca el nacimiento de los cuasicristales o cristales cuasiperiódicos. Estos materiales no presentan simetría traslacional, a pesar de la existencia de un orden de largo alcance orientacional y requieren generalmente más de tres vectores para representar los puntos del patrón de difracción [Janot, 1997]. Los cuasicristales pueden modelarse mediante el método de corte y proyección, es decir, una proyección apropiada de una estructura periódica en un espacio de mayor dimensión. Un claro ejemplo de ello

es la secuencia de Fibonacci en una dimensión que se forma a partir de la proyección de los puntos de una red cuadrada bidimensional sobre una línea cuya pendiente es la razón dorada  $\tau=(\sqrt{5}+1)/2=1,618\dots$ , como se muestra en la Fig. 1.1. El primer paso consiste en definir un sistema de vectores ortonormales de referencia  $\mathbf{V}_e$  y  $\mathbf{V}_i$ , donde la pendiente de  $\mathbf{V}_e$  respecto a la red periódica bidimensional es  $\tau$ . Posteriormente se toma una ventana paralela a  $\mathbf{V}_e$  que contenga una celda de la red cuadrada y se proyectan sobre el espacio  $\mathbf{V}_e$  los puntos de la red dentro de la ventana. Dicha proyección de segmentos largos ( $A$ ) y cortos ( $B$ ) forma una serie ordenada  $ABABAABA\dots$  llamada secuencia de Fibonacci. Cabe mencionar que cuando la pendiente de  $\mathbf{V}_e$  es un número racional la proyección da simplemente una secuencia periódica.

La secuencia de Fibonacci ( $F_j$ ) puede construirse por otros métodos como por ejemplo el de adición. Este consiste en unir la generación  $j-1$  con la generación  $j-2$  para obtener la cadena de generación  $j$ , es decir,  $F_j=F_{j-1} \oplus F_{j-2}$  para  $j=2, 3, 4\dots$ , con  $F_0=B$  y  $F_1=A$ , entonces  $F_2=\{AB\}$ ,  $F_3=\{ABA\}$ ,  $F_4=\{ABAAB\}$ , etc. Nótese que la frecuencia de ocurrencia de  $A$  y  $B$  en cada generación sigue los números de Fibonacci dados por:  $x_j=x_{j-1}+x_{j-2}$ , partiendo con  $x_0=1$  y  $x_1=1$ , esto es 1, 2, 3, 5, 8, 13, ...lo cual conduce a  $\lim_{j \rightarrow \infty} \frac{x_{j+1}}{x_j} = \tau$ . La secuencia de Fibonacci se puede construir también si se define  $F_j=F_{j-2} \oplus F_{j-1}$ , entonces  $F_2=\{BA\}$ ,  $F_3=\{ABA\}$ ,  $F_4=\{BAABA\}$ , etc.

Una de las motivaciones por las que se estudian las estructuras cuasicristalinas es el hecho de su localización de estados, que puede ocurrir no sólo en sistemas desordenados sino en sistemas determinísticos cuasiperiódicos [Albuquerque, *et al.*, 2003]. Se sabe que el espectro de los valores propios producido por un potencial cuasiperiódico del tipo Fibonacci forma un conjunto singularmente continuo, por lo que las funciones de onda asociadas son críticas, es decir, no son extendidas como en un sólido cristalino ni localizadas como en un material amorfo, sino auto similares en el espacio real. Entre las estructuras cuasicristalinas que más se han estudiado se encuentran aquellos que se ordenan en la secuencia de Fibonacci, en parte debido a que muestran un espectro fragmentado de energías con un patrón auto similar. Además que, desde el punto de vista matemático, se ha probado que sus espectros son conjuntos de Cantor en el límite termodinámico [Süto, 1994].

Entre los aspectos interesantes de las redes de Fibonacci es la existencia de estados transparentes, en otras palabras, estados con una transmitancia del 100 % [Maciá, *et al.*, 1996]. Estos estados presentan un transporte electrónico tipo balístico, cuya conductividad eléctrica diverge en el límite termodinámico [Oviedo-Roa, *et al.*, 2000].

Uno de los métodos eficientes en el análisis de localización, tanto electrónica como fotónica, en sistemas de tipo unidimensional como una cadena de Fibonacci, es la teoría de la matriz de transferencia, que se discute a continuación.



## 1.2. Método de la matriz de transferencia

La teoría electromagnética empleada para analizar la propagación de la luz en capas de materiales dieléctricos se puede expresar convenientemente en el formalismo de la matriz de transferencia, que tiene la virtud de ser sencillo y permite el cálculo en cualquier secuencia y número de capas [Born, *et al.*, 1965] [Pochi, 1988]. Dicha teoría parte de la suposición de que una onda plana se propaga a través de las capas dieléctricas, además se consideran reflexiones y transmisiones en las interfaces entre ellas [Lipson, *et al.*, 1995]. Así, la propagación de la luz dentro cada capa se representa por una matriz interna  $T_n$  y en las interfaces por las matrices  $T_{n-1|n}$ , como se muestra en la figura 1.2, de tal modo que el producto de estas matrices en la secuencia de capas representa la propagación de la luz en la multicapa.

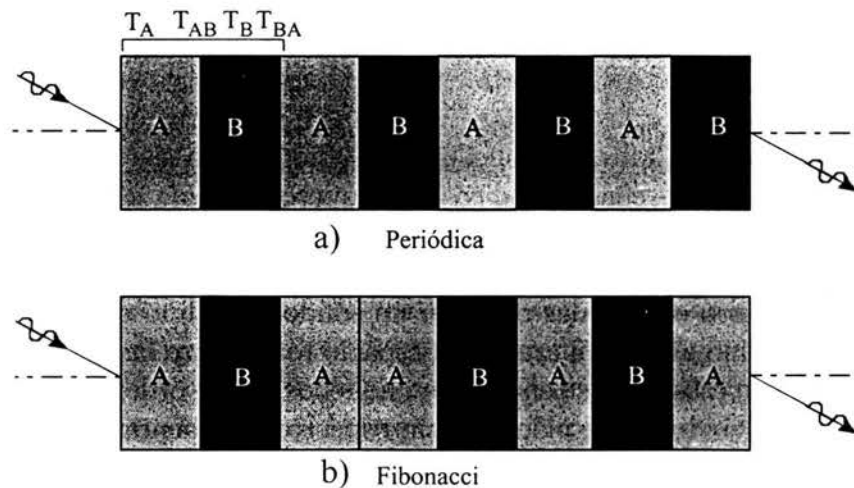


Figura 1.2. Multicapas de dieléctricos en secuencia a) periódica y b) Fibonacci.

Supóngase que en una multicapa dieléctrica, una onda electromagnética plana se propaga en la capa  $n-1$  (con vector de onda  $\mathbf{k}_{n-1}^1$ , campo eléctrico  $\mathbf{E}_{n-1}^1$  y campo magnético  $\mathbf{H}_{n-1}^1$ ), a un ángulo  $\theta_{n-1}$  con respecto a la normal de la interfaz entre la capa  $(n-1)$  y la capa  $n$  (ver la figura Fig. 1.3). Este haz de luz es reflejado al mismo ángulo  $\theta_{n-1}$  dentro del medio  $n-1$  y refractado a un ángulo  $\theta_n$  en el medio  $n$ . La luz refractada se propaga dentro de la capa  $n$  hasta alcanzar la siguiente interfaz, donde de nuevo parte es reflejada y parte refractada. Así, dentro de cada capa hay un haz de luz incidente, denotado por el superíndice 1 y un haz reflejado, denotado por el superíndice 2.

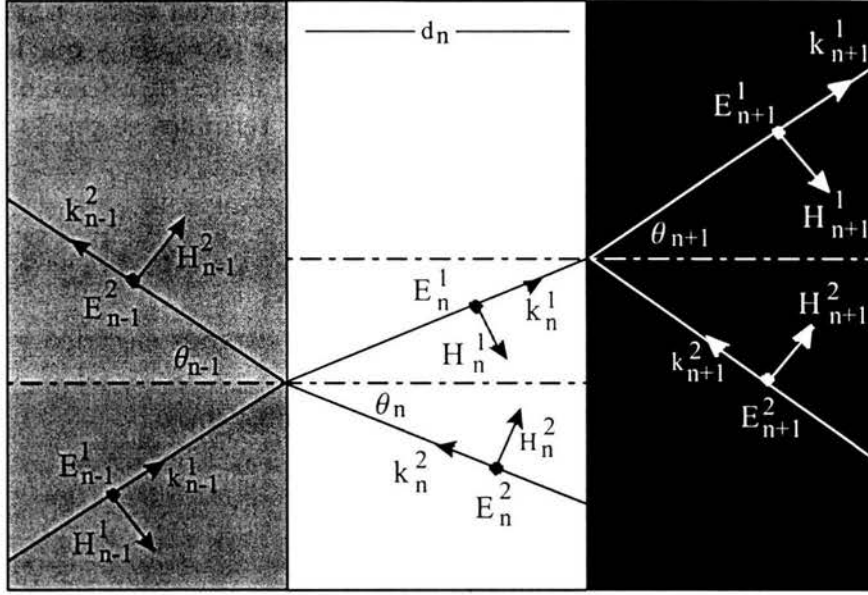


Figura 1.3. Propagación de la luz a través de multicapas dieléctricas.

Por lo tanto, el campo eléctrico en la capa  $n-1$  y en la capa  $n$  están dados respectivamente por:

$$\mathbf{E}_{n-1} = \mathbf{E}_{n-1}^1 \exp [i(\mathbf{k}_{n-1}^1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_{n-1}^2 \exp [i(\mathbf{k}_{n-1}^2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (1.1)$$

y

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{E}_n^1 \exp [i(\mathbf{k}_n^1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_n^2 \exp [i(\mathbf{k}_n^2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)]. \quad (1.2)$$

En esta descripción, se considera una onda transversal (TE) cuya polarización de la luz (dirección de  $\mathbf{E}$ ) es perpendicular al plano de incidencia, que está formado por el haz incidente, el reflejado y el refractado. Debido a que la componente del campo eléctrico  $\mathbf{E}$  tangente a la interfaz  $(n-1)|n$  debe ser continua

$$E_n^1 + E_n^2 = E_{n-1}^1 + E_{n-1}^2. \quad (1.3)$$

De forma similar, para el campo magnético  $H$  de la luz se tiene que  $H_n^1 + H_n^2 = H_{n-1}^1 + H_{n-1}^2$  y debido a que la componente tangencial del campo magnético  $H$  debe ser continua en la interfaz cuando la densidad de corriente superficial es cero, entonces,

$$-\frac{\mathcal{B}_n^1}{\mu_n} \cos \theta_n + \frac{\mathcal{B}_n^2}{\mu_n} \cos \theta_n = -\frac{\mathcal{B}_{n-1}^2}{\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} + \frac{\mathcal{B}_{n-1}^1}{\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1}, \quad (1.4)$$

donde se usa que  $H = \mathcal{B}/\mu$ , con  $\mu_n$  la permeabilidad magnética del medio  $n$ . Ahora, si se considera que la magnitud del campo eléctrico está dada por  $|E| = |v\mathcal{B}|$  y que la velocidad de propagación de la luz en el medio es  $v = c/\eta$ , donde  $\eta$  es el índice de refracción del medio y  $c$  la velocidad de la luz en el espacio vacío, al reagrupar términos se puede describir la ecuación (1.4) como

$$-\frac{\eta_n}{\mu_n} \cos \theta_n (E_n^2 - E_n^1) = \frac{\eta_{n-1}}{\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} (E_{n-1}^1 - E_{n-1}^2). \quad (1.5)$$

De esta forma, las ecuaciones (1.3) y (1.5) relacionan los campos eléctrico y magnético entre capas adyacentes.

Ahora, es conveniente definir dos variables independientes como

$$E_j^+ = (E_j^1 + E_j^2) \quad (1.6)$$

y

$$E_j^- = \left( \frac{E_j^1 - E_j^2}{i} \right), \quad (1.7)$$

donde el subíndice  $j$  indica el medio correspondiente. De esta forma al sustituir las ecuaciones (1.6) y (1.7) en las ecuaciones (1.3) y (1.5), se obtiene

$$E_{n-1}^+ = E_n^+ \quad (1.8)$$

y

$$E_{n-1}^- = \left( \frac{\eta_n \cos \theta_n}{\eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}} \right) E_n^-, \quad (1.9)$$

que se pueden expresar en forma matricial de la manera siguiente:

$$\begin{pmatrix} E_{n-1}^+ \\ E_{n-1}^- \end{pmatrix} = T_{n-1|n} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix}, \quad (1.10)$$

donde

$$T_{n-1|n} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & u \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

es la matriz correspondiente a la interfaz  $n-1|n$  y  $u$  es el cociente de los índices de refracción entre capas dado por

$$u \equiv \frac{\eta_n \cos \theta_n}{\eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}}. \quad (1.12)$$

La propagación de la luz dentro de la capa  $n$  de espesor  $d_n$  se muestra en la figura 1.3. Una vez que la luz ha atravesado la interfaz, el campo eléctrico entre los dos extremos de la capa, evaluados a una distancia  $d_n$ , experimenta un desfaseamiento de la forma que

$$E_{n,d}^1 = E_n^1 e^{i\delta_n} \quad (1.13)$$

y

$$E_{n,d}^2 = E_n^2 e^{-i\delta_n}, \quad (1.14)$$

donde la diferencia de fase  $\delta_n$  entre los dos extremos de la capa  $n$  es

$$\delta_n = \frac{\omega l_n}{c \cos \theta_n} \quad (1.15)$$

y  $l_n = \eta_n d_n$  es la longitud del camino óptico.

Por otro lado, si se despeja  $E_j^1$  y  $E_j^2$  de las ecuaciones (1.6) y (1.7), se obtienen

$$E_j^1 = \frac{(E_j^+ + iE_j^-)}{2} \quad (1.16)$$

y

$$E_j^2 = \frac{(E_j^+ - iE_j^-)}{2}. \quad (1.17)$$

Estas relaciones se sustituyen en las ecuaciones (1.13) y (1.14), de tal forma que las componentes de campo se pueden expresar en forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} E_{n,d}^+ \\ E_{n,d}^- \end{pmatrix} = T_n \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix}, \quad (1.18)$$

siendo

$$T_n \equiv \begin{pmatrix} \cos \delta_n & -\text{sen} \delta_n \\ \text{sen} \delta_n & \cos \delta_n \end{pmatrix}. \quad (1.19)$$

El lado derecho de la ecuación (1.18) representa a la luz incidente en la capa  $n$  y el lado izquierdo a la luz que se propaga una distancia  $d_n$  dentro de la capa  $n$ . Así, la propagación de la luz a través de la multicapa dieléctrica se representa por la matriz de transferencia  $M$  que es el producto de las matrices de las interfaces  $T_{n-1|n}$  y las matrices internas  $T_n$ , esto es

$$M = \prod \{T_n, T_{n-1|n}\}. \quad (1.20)$$

De este modo, los coeficientes de reflexión y transmisión del sistema de multicapas se obtienen a partir de la matriz de transferencia  $M$  en la siguiente forma: si denotamos con

el subíndice  $n$  al medio donde incide la luz, por ejemplo, el aire y con el subíndice 0 a la última capa, entonces la matriz de transferencia se expresa como

$$\begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix}. \quad (1.21)$$

Así, al reemplazar  $E^+$  y  $E^-$  por las ecuaciones (1.6) y (1.7) en la ecuación anterior, tenemos que:

$$E_n^1 + E_n^2 = m_{11} (E_0^1 + E_0^2) - im_{12} (E_0^1 - E_0^2) \quad (1.22)$$

y

$$E_n^1 - E_n^2 = im_{21} (E_0^1 + E_0^2) + m_{22} (E_0^1 - E_0^2). \quad (1.23)$$

Al sumar las ecuaciones (1.22) y (1.23) y reagrupar términos se obtiene

$$2E_n^1 = E_0^1 [m_{11} + m_{22} + i(m_{21} - m_{12})] + E_0^2 [m_{11} - m_{22} + i(m_{21} + m_{12})], \quad (1.24)$$

donde recordemos que  $E_0^1$  y  $E_0^2$  son las componentes del campo eléctrico de la luz que se transmite y de la luz que se refleja en la capa 0 y  $E_n^1$  la componentes del campo eléctrico de la luz que incide en la capa  $n$ . Si no hay reflexión en la capa cero, entonces el coeficiente de transmisión ( $\tau$ ) es

$$\tau = \frac{E_0^1}{E_n^1} = \frac{2}{[m_{11} + m_{22} + i(m_{21} - m_{12})]}. \quad (1.25)$$

Por otro lado, la transmitancia ( $T$ ) se define como

$$T = |\tau\tau^*|. \quad (1.26)$$

Entonces; si los elementos de matriz de transferencia  $m_{ij}$  son reales

$$T = \frac{4}{\|M\|^2 + 2 \text{Det}(M)}, \quad (1.27)$$

donde  $\text{Det}(M)$  es el determinante y  $\|M\|^2 = m_{11}^2 + m_{12}^2 + m_{21}^2 + m_{22}^2$  es la norma 2 de la matriz de transferencia  $M$ . En el caso de matrices unimodales, esto es, matrices cuyo determinante es igual a 1, la transmitancia se expresa de una manera más simple como

$$T = \frac{4}{\|M\|^2 + 2}. \quad (1.28)$$

El coeficiente de reflexión se deduce de forma similar al restar las ecuaciones (1.22) y (1.23), además si se considera de nuevo que  $E_0^2=0$ , se tiene

$$2E_n^2 = E_0^1 [m_{11} - m_{22} - i(m_{21} + m_{12})]. \quad (1.29)$$

Ahora, al despejar  $E_0^1$  de la ecuación (1.25) y sustituyendo en la ecuación (1.29), se encuentra que el coeficiente de reflexión ( $r$ ) está dado por

$$r \equiv \frac{E_n^2}{E_n^1} = \frac{(m_{11} - m_{21}) - i(m_{12} + m_{21})}{(m_{11} + m_{22}) - i(m_{12} - m_{21})}. \quad (1.30)$$

De modo que la reflectancia ( $R$ ) queda como

$$R = |rr^*| = \frac{(m_{11}^2 + m_{12}^2 + m_{21}^2 + m_{22}^2) - 2(m_{11}m_{22} - m_{12}m_{21})}{(m_{11}^2 + m_{12}^2 + m_{21}^2 + m_{22}^2) + 2(m_{11}m_{22} - m_{12}m_{21})}, \quad (1.31)$$

es decir,

$$R = \frac{\|M\|^2 - 2 \text{Det}(M)}{\|M\|^2 + 2 \text{Det}(M)}, \quad (1.32)$$

que para matrices unimodales se reduce a

$$R = \frac{\|M\|^2 - 2}{\|M\|^2 + 2}. \quad (1.33)$$

Puesto que hemos supuesto que no hay absorción, es evidente que  $T+R=1$ , con lo cual se cumple la conservación de la energía.

### 1.2.1. Índice de refracción de una capa homogénea

Considérese una capa homogénea como primer ejemplo de la aplicación del formalismo de la matriz de transferencia y su empleo en la determinación experimental del índice de refracción. Si la capa de espesor  $d_s$  e índice de refracción  $\eta_s$  se encuentra inmersa en un medio de índice  $\eta_1$ , donde incide un haz de luz normal a la superficie, la matriz de transferencia de este sistema está dada por

$$M_s = T_{1|s}T_sT_{s|1} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi\eta_s d_s}{\lambda}\right) & -\frac{\eta_1}{\eta_s} \text{sen}\left(\frac{2\pi\eta_s d_s}{\lambda}\right) \\ \frac{\eta_s}{\eta_1} \text{sen}\left(\frac{2\pi\eta_s d_s}{\lambda}\right) & \cos\left(\frac{2\pi\eta_s d_s}{\lambda}\right) \end{pmatrix}, \quad (1.34)$$

por lo que usando la ecuación (1.32), se encuentra que la reflectancia se expresa como

$$R = \frac{(\eta_1^2 - \eta_s^2)^2 \text{sen}^2\left(\frac{2\pi\eta_s d_s}{\lambda}\right)}{\eta_1^2 \eta_s^2 \left[3 + \cos\left(\frac{4\pi\eta_s d_s}{\lambda}\right)\right] + (\eta_1^4 + \eta_s^4) \text{sen}^2\left(\frac{2\pi\eta_s d_s}{\lambda}\right)}. \quad (1.35)$$

Al derivar ésta expresión respecto a  $\lambda$ ,

$$\frac{\partial R}{\partial \lambda} = \frac{8d_s \eta_s^3 \pi (\eta_1^3 - \eta_1 \eta_s^2)^2 \operatorname{sen} \left( \frac{4\pi \eta_s d_s}{\lambda} \right)}{\left( \eta_1^2 \eta_s^2 \lambda \left[ 3 + \cos \left( \frac{4\pi \eta_s d_s}{\lambda} \right) \right] + (\eta_1^4 + \eta_s^4) \lambda \operatorname{sen}^2 \left( \frac{2\pi \eta_s d_s}{\lambda} \right) \right)^2}, \quad (1.36)$$

se encuentra que  $\frac{\partial R}{\partial \lambda} = 0$  cuando  $\operatorname{sen} (4\pi \eta_s d_s / \lambda) = 0$ , esto implica que  $4\eta_s d_s / \lambda = m$  con  $m$  igual a un número entero. Si se consideran dos máximos o dos mínimos sucesivos del espectro de reflectancia se tiene que  $4\eta_s d_s \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) = 2$ , con lo que

$$\eta_s = \frac{1}{2d_s \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)}, \quad (1.37)$$

donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  corresponden a la longitud de onda de dos picos sucesivos del espectro de reflectancia. Es decir, el índice de refracción de una capa homogénea, por ejemplo de silicio poroso, se puede determinar mediante el espectro de reflectancia y conociendo el espesor de la misma.

### 1.2.2. Secuencia periódica

Ahora emplearemos el método de la matriz de transferencia para calcular la transmisión de la luz en una multicapa periódica. Aún cuando estas estructuras han sido ampliamente estudiadas, sus propiedades continúan siendo un tema de interés debido a las múltiples aplicaciones (tales como filtros de interferencia, reflectores de Bragg, películas antirreflejantes, etc.) y a sus propiedades ópticas (como reflexión de Bragg, holografía y bandas prohibidas de energía). Además, en la naturaleza determinan el color de la piedra de ópalo, las plumas de algunas aves como el pavo real, las mariposas, etc. [Tayeb, *et al.*, 2003].

El ejemplo más simple de estructuras fotónicas consiste de capas de dos diferentes dieléctricos alternadas periódicamente. Considérese una estructura de  $N$  bloques de capas  $AB$  inmersas en un medio  $A$  como se muestra en la Fig. 1-2(a). La propagación de la luz en este sistema se puede calcular mediante el método de la matriz de transferencia, donde el producto de las matrices dentro de cada capa y de las interfaces  $T_A T_{A|B} T_B T_{B|A} \dots$  también es periódico. Con el fin de simplificar notación se definen dos matrices auxiliares:

$$Q_A \equiv T_A = \begin{pmatrix} \cos \delta_A & -\operatorname{sen} \delta_A \\ \operatorname{sen} \delta_A & \cos \delta_A \end{pmatrix} \quad (1.38)$$

y

$$Q_B \equiv T_{A|B} T_B T_{B|A} = \begin{pmatrix} \cos \delta_B & -\frac{\operatorname{sen} \delta_B}{u} \\ u \operatorname{sen} \delta_B & \cos \delta_B \end{pmatrix}, \quad (1.39)$$

cuyo determinante es igual a 1 y  $u = \frac{\eta_A \cos \theta_A}{\eta_B \cos \theta_B}$ . Entonces, la matriz de transferencia ( $M_P$ ) para la secuencia periódica de bloques  $AB$  está dada por

$$M_P = Q_A Q_B Q_A Q_B \dots = [Q_A Q_B]^N \equiv [Q_P]^N, \quad (1.40)$$

con

$$Q_P = \begin{pmatrix} \cos \delta_A \cos \delta_B - \text{sen} \delta_A \text{sen} \delta_B & (u \cos \delta_B \text{sen} \delta_A + \text{sen} \delta_A \text{sen} \delta_B)/u \\ \cos \delta_A \text{sen} \delta_B + u \cos \delta_A \text{sen} \delta_B & (\cos \delta_A \cos \delta_B - \text{sen} \delta_A \text{sen} \delta_B)/u \end{pmatrix}. \quad (1.41)$$

Puesto  $Q_P$  es unimodal, es decir, su determinante es igual a 1, se puede simplificar el cálculo de la potencia  $N$  de la matriz  $Q_P$  empleando los polinomios de Chebyshev de segundo orden [Born, *et al.*, 1965], de tal forma que la matriz de transferencia se expresa como

$$M_P = [Q_P]^N = \begin{pmatrix} q_{11} C_{N-1}(a) - C_{N-2}(a) & q_{12} C_{N-1}(a) \\ q_{21} C_{N-1}(a) & q_{22} C_{N-1}(a) - C_{N-2}(a) \end{pmatrix}, \quad (1.42)$$

donde  $q_{ij}$  son los elementos de la matriz  $Q_P$  y  $C_N$  es el polinomio de Chebyshev de segundo orden, que se expresa como

$$C_N(a) = \frac{\text{sen} [(N+1) \cos^{-1}(a)]}{\sqrt{1-a^2}}, \quad (1.43)$$

con  $a = \frac{1}{2}(q_{11} + q_{22})$ . Al hacer un cambio de variable  $\cos^{-1}(a) = \Theta$ , se encuentra que  $\text{sen} \Theta = \sqrt{1-a^2}$ , por lo que en este caso

$$C_N(a) = \frac{\text{sen} [(N+1) \Theta]}{\text{sen} \Theta}, \quad (1.44)$$

y

$$a = \frac{2u \cos \delta_B \cos \delta_A - (u^2 + 1) \text{sen} \delta_B \text{sen} \delta_A}{2u}. \quad (1.45)$$

De este modo, la matriz de transferencia queda completamente determinada y se puede calcular la norma 2 de  $M_P$ . Al sustituir los valores correspondientes de los elementos de la matriz  $Q_P$ ,  $C_{N-1}$  y  $C_{N-2}$ , se tiene que

$$\|M\|^2 = \frac{2}{\text{sen}^2 \Theta} \{ b \text{sen}^2 (N\Theta) - 2 \cos \Theta \text{sen} (N\Theta) \text{sen} [(N-1) \Theta] + \text{sen}^2 [(N-1) \Theta] \}, \quad (1.46)$$

donde

$$b \equiv \frac{1}{2u^2} \left[ 2u^2 + (u^2 - 1)^2 \text{sen}^2 \delta_B \right]. \quad (1.47)$$



Entonces, al emplear la ecuación (1.28), la transmitancia de una estructura periódica de bloques  $AB$  está dada por

$$T = \frac{2 \sin^2 \Theta}{2 \sin^2 \Theta + (b - 1) \sin^2 (N\Theta)} \quad (1.48)$$

y aplicando la ecuación (1.33), la reflectancia se expresa como

$$R = \frac{(b - 1) \sin^2 (N\Theta)}{2 \sin^2 \Theta + (b - 1) \sin^2 (N\Theta)}. \quad (1.49)$$

En la Fig. 1.4 se muestra el espectro de reflectancia de multicapas periódicas como función  $\frac{\lambda_0}{\lambda}$  en el intervalo  $0 < \frac{\lambda_0}{\lambda} < 2$  conforme se incrementa el número de bloques  $AB$ . En estos cálculos se ha considerado incidencia normal y que  $\delta_A = \delta_B \equiv \delta$ , con un cuarto de longitud de onda del camino óptico de cada capa  $l = \frac{\lambda_0}{4} = \eta_i d_i$ , e índices de refracción con valores  $\eta_A = 1.45$  y  $\eta_B = 2.3$ . Cabe mencionar que la relación entre  $\delta$  y  $\frac{\lambda_0}{\lambda}$  para un cuarto de longitud de onda del camino óptico, está dada por

$$\frac{2\delta}{\pi} = \frac{\lambda_0}{\lambda}. \quad (1.50)$$

Nótese que conforme se va incrementando el número de bloques  $AB$ , se define mejor la brecha característica de la estructura de bandas fotónicas justo alrededor de  $\lambda_0/\lambda = 1$ , esto es  $\delta = \pi/2$ .

Continuando con la aplicación del método de la matriz de transferencia, en la siguiente sección se analiza la transmitancia y la reflectancia de la serie cuasiperiódica en la secuencia de Fibonacci.

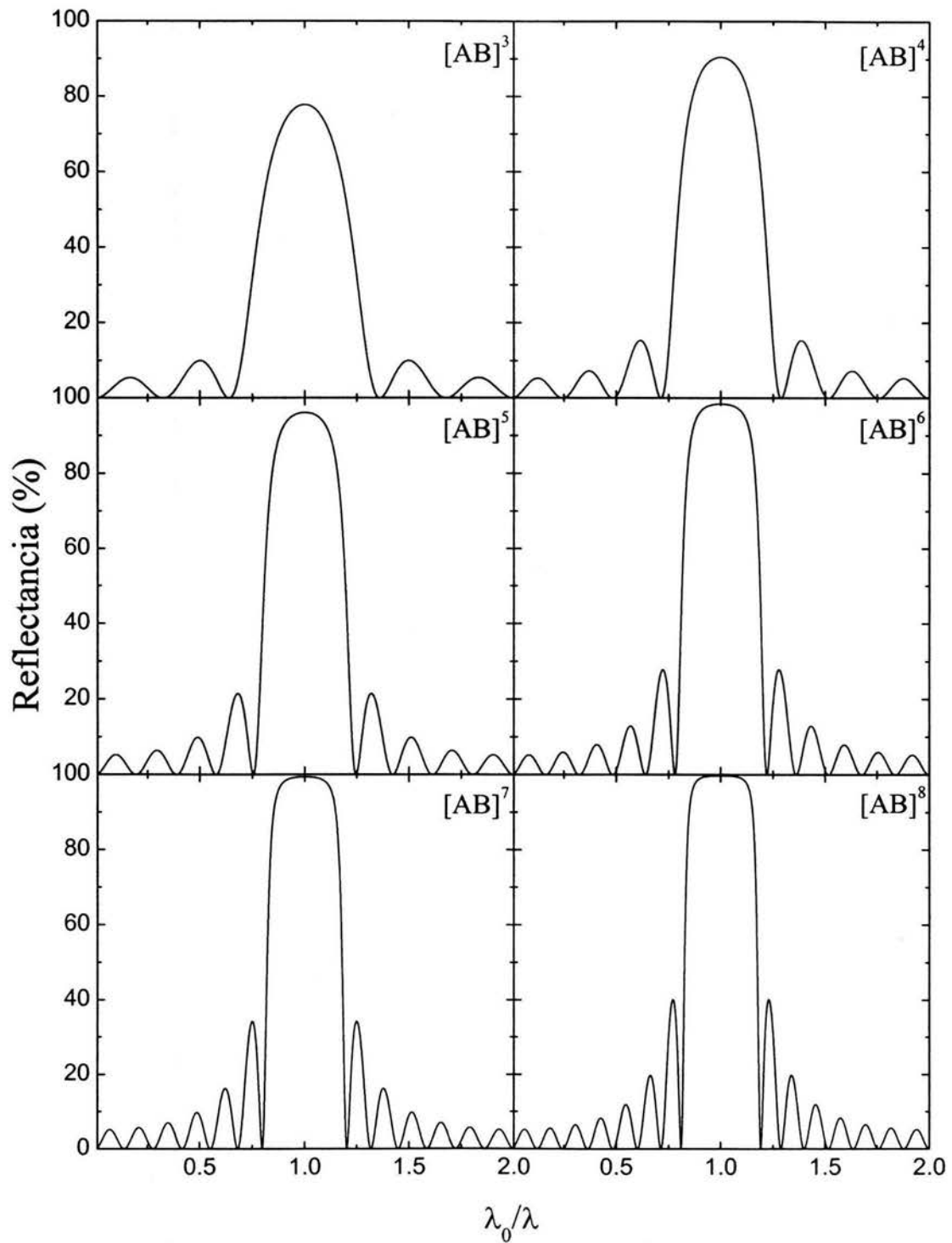


Figura 1.4. Espectro de reflectancia de una secuencia periódica de bloques dieléctricos  $AB$  para diferentes tamaños del sistema, con  $l = \frac{\lambda_0}{4}$ ,  $\eta_A = 1.45$  y  $\eta_B = 2.3$

### 1.3. Secuencia de Fibonacci

En esta sección se construyen teóricamente las multicapas de Fibonacci por el método de adición mediante la fórmula de recurrencia  $F_j = F_{j-1} \oplus F_{j-2}$ , con las condiciones iniciales  $F_0 = \{B\}$ ,  $F_1 = \{A\}$ ,  $F_2 = \{AB\}$ ,  $F_3 = \{ABA\}$ , etc. Nótese que la frecuencia de ocurrencia de las capas  $A$  y  $B$  en cada generación sigue los números de Fibonacci dados por:  $x_j = x_{j-1} + x_{j-2}$ , partiendo con  $x_0 = 1$  y  $x_1 = 1$ , esto es 1, 2, 3, 5, 8, 13. Por simplicidad se supone por ahora que la multicapa está inmersa en un material dieléctrico del tipo  $A$ , como se muestra en la Fig. 1.2(b). Bajo estas condiciones las matrices de transferencia de las primeras dos generaciones son  $M_0 = T_{AB}T_B T_{BA} = Q_B$  y  $M_1 = T_A = Q_A$ , con lo que se sigue que  $M_2 = Q_A Q_B = M_1 M_0$ ,  $M_3 = Q_A Q_B Q_A = M_2 M_1$ , etc., de tal forma que la matriz de transferencia para la generación  $j$  está dada también en forma recurrente por

$$M_j = M_{j-1} M_{j-2}. \quad (1.51)$$

Usando como base la ecuación (1.51) se encuentra que

$$M_{j+1} + (M_{j-2})^{-1} = M_{j-1} M_j + M_{j-1} M_j^{-1}, \quad (1.52)$$

y si se define  $X_j = \frac{1}{2} Tr[M_j]$ , donde  $Tr[M_j]$  es la traza de la matriz de transferencia de la generación  $j$ , se puede demostrar que

$$X_{j+1} = 2X_j X_{j-1} - X_{j-2}. \quad (1.53)$$

De este modo, la fórmula de recurrencia dada por la ecuación (1.51) puede considerarse como un mapeo dinámico que posee una constante de movimiento ( $I$ ), en el sentido de que es independiente de la posición en que se encuentre la capa  $j$  [Kohomoto, 1987], dada por

$$I = X_{j+1}^2 + X_j^2 + X_{j-1}^2 - 2X_{j+1}X_jX_{j-1} - 1. \quad (1.54)$$

Así, como  $I$  es una constante para toda  $j$ , dadas las condiciones iniciales para  $M_0$  y  $M_1$  expresadas por las ecuaciones (1.38) y (1.39), se tiene que

$$I = \frac{\sin^2 \delta_A \sin^2 \delta_B}{4} \left( \frac{\eta_A \cos \theta_A}{\eta_B \cos \theta_B} - \frac{\eta_B \cos \theta_B}{\eta_A \cos \theta_A} \right)^2. \quad (1.55)$$

Esta constante es siempre positiva y representa la magnitud de la intensidad de la cuasi-periodicidad. Cuando  $\eta_A = \eta_B$ ,  $I = 0$  y obviamente no hay cuasi-periodicidad ya que se trata de un medio continuo.

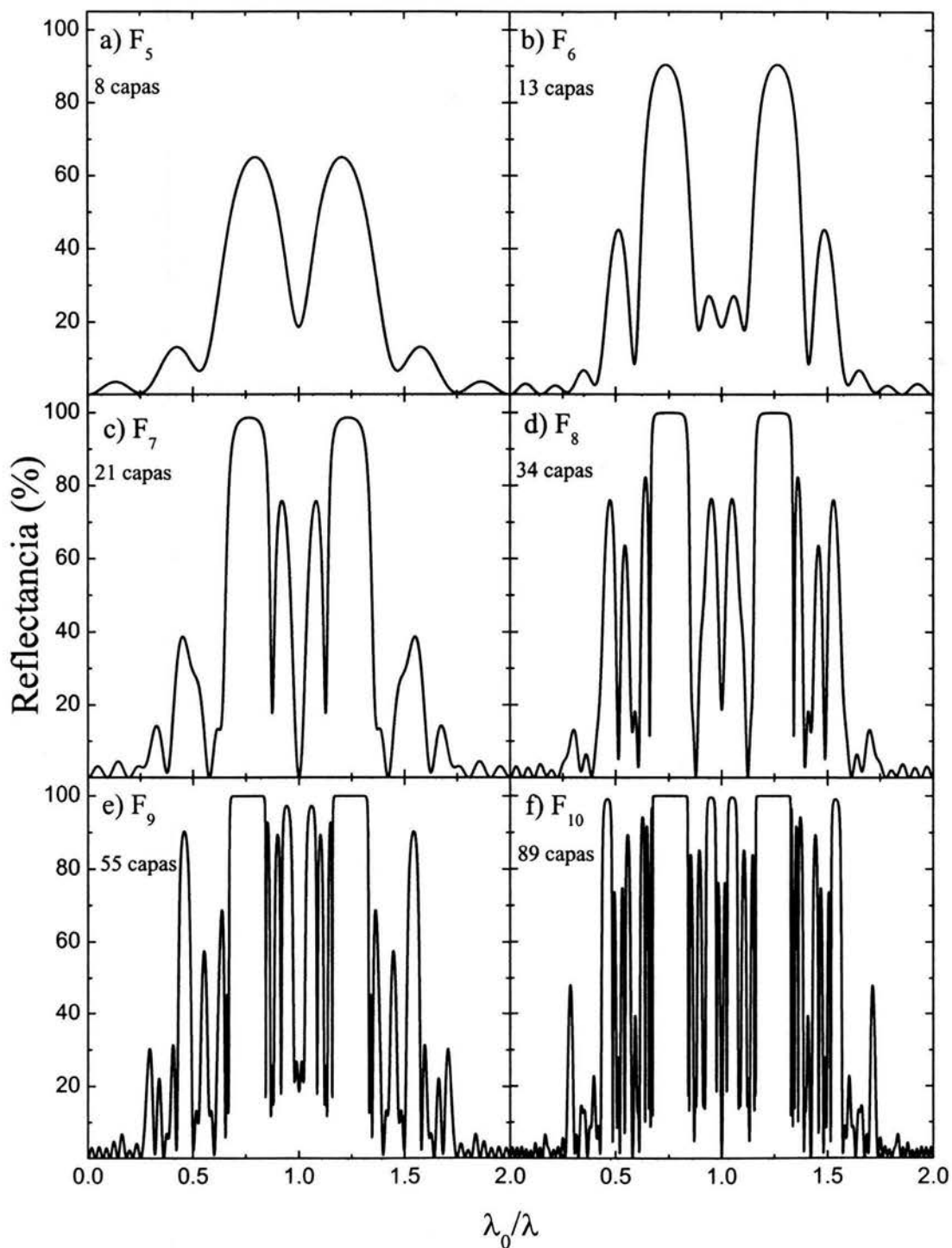


Figura 1.5. Espectro de reflectancia en multicapas de Fibonacci para las generaciones a)  $j=5$  - f)  $j=10$  con  $l = \frac{\lambda_0}{4} = \eta_i d_i$ ,  $\eta_A = 1.45$  y  $\eta_B = 2.3$ .

En particular, cuando  $\delta_A = \delta_B = (n + 1/2)\pi$ , esto  $\frac{1}{4}$  de la longitud de onda,  $I$  es máximo y la cuasiperiodicidad es más intensa. En las figuras 1.5(a-f) se muestran los espectros de reflectancia teórico como función del parámetro  $\lambda_0/\lambda$  para las multicapas de Fibonacci de las generaciones  $j=5-10$  con la condición  $\delta_A = \delta_B = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\lambda_0}{4}$ . En el cálculo se ha considerado que la incidencia es normal a la superficie y que los índices de refracción de las capas dieléctricas  $A$  y  $B$  son  $\eta_A=1.45$  y  $\eta_B=2.3$ , respectivamente. Este caso es muy singular ya que se cumple que  $M_j = M_{j+6}$  en  $\delta = \frac{\pi}{2} \frac{\lambda_0}{\lambda}$  y los espectros de transmitancia (reflectancia) son auto similares bajo un cambio de escala en torno a  $\frac{\lambda_0}{\lambda} = 1$ . Es decir, las multicapas de dieléctricos en la secuencia de Fibonacci muestran que los coeficientes de transmisión poseen una estructura multifractal [Kohomoto, *et al.*, 1987]. La autosimilaridad de los espectros de transmisión se muestra en la Fig. 1.6 para las generaciones (a)  $F_6$  (13 capas), (b)  $F_9$  (55 capas) y (c)  $F_{12}$  (233 capas) con tres diferentes condiciones de frontera. Nótese el cambio de escala en cada una de las generaciones a pesar de que la figura 1.6(a) tiene menor resolución, debido a que corresponde al espectro de una generación menor que la de las figuras 1.6(b) y 1.6(c). Cuando la multicapa está inmersa en un medio de igual índice a la capa A (línea continua), se aprecia la similitud estructural entre los tres espectros que se repite cada cuatro generaciones, esto es un caso especial por la forma particular que tienen las matrices de transferencia. Al cambiar las condiciones de frontera de la multicapa, es decir, inmersa en un medio diferente a las capas A ó B, por ejemplo rodeada de aire (línea punteada) o en la superficie en contacto con aire y sobre un sustrato de *c-Si*, se aprecia la fractalidad del espectro cada 6 generaciones. Otro aspecto importante es que el espectro de reflectancia muestra una periodicidad de  $\pi$  en la escala de la fase  $\delta$  (ó periodicidad de 2 en función de  $\frac{\lambda_0}{\lambda}$ ), puesto que se ha impuesto la condición de que el camino óptico de las capas es el mismo, es decir, la diferencia de fase es periódica.

Ahora, continuando con la condición de frontera de la multicapa inmersa en un medio del tipo A, cuando  $\delta_A = \delta_B = n\pi$  ( $\frac{1}{2}$  longitud de onda), con  $n$  un número entero,  $I=0$  y las matrices de transferencia conmutan. En estas circunstancias, se puede obtener analíticamente la transmitancia para la secuencia de Fibonacci en la forma [Macia, 1998]:

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{u^2-1}{2u}\right)^2 \text{sen}^2(p\delta_B)} \quad (1.56)$$

donde  $p$  es el número de capas  $B$  presentes en la secuencia de Fibonacci. Es claro que si  $\delta_B = n\pi$  entonces  $T=1$  y la transmisión es perfecta. Esta característica normalmente se asocia a sistemas periódicos debido a que todos sus estados son extendidos y consecuentemente el transporte es balístico, esto es que no hay dispersiones inelásticas, y resulta interesante su existencia en sistemas cuasiperiódicos.

Además de la condición de transparencia con  $\delta_B = n\pi$ , las multicapas de Fibonacci presentan estados transparentes en ciertas generaciones cuando  $\delta_A = \delta_B = \pi/2$ , como se puede apreciar en las figuras 1.5 (c) y (f). Por lo tanto, la condición para la cual existen

estados transparentes dada por  $\delta_A = \delta_B = n\pi$  no es la única. Un ejemplo de ello ocurre en las generaciones  $j=4, 7, 10, \dots$ , donde existe un estado transparente en  $\delta = \pi/2$ , esto es cuando  $\lambda_0 = \lambda$ , en cuyo caso la matriz de transferencia se expresa como

$$M_{4,7,10\dots} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.57)$$

Obviamente la norma de la matriz es igual a 2 y se puede ver mediante la ecuación (1.28) que la transmitancia  $T=1$ . Para el resto de las generaciones, aunque no son estados transparentes cuando  $\lambda_0 = \lambda$ , la transmitancia tiene un valor bien definido que depende únicamente de la razón de índices de refracción  $u$ , esto es

$$T_{5,6,8,9,11\dots} = \frac{4u^2}{(u^2 + 1)^2}. \quad (1.58)$$

Las multicapas cuasiperiódicas combinadas presentan propiedades interesantes. Por ejemplo, la multicapa de Fibonacci ( $F_{j-1} \oplus F_{j-2}$ ) unida con su serie con simetría de espejo ( $F_{j-2} \oplus F_{j-1}$ ), es decir,  $F_{j-1} \oplus F_{j-2} \oplus F_{j-2} \oplus F_{j-1}$  forma la serie ABAAB...BAABA. La unión de estas secuencias trae como resultado la generación de múltiples estados transparentes, como se muestra en la figura 1.7 (a), donde además continua conservándose la fractalidad del espectro. Este comportamiento de la transmisión de la luz ha sido considerado como una consecuencia de la simetría de las capas [Huang, *et al.*, 2001]. Sin embargo, hemos encontrado que la simetría no es una condición necesaria, ya que si la combinación se hace con una serie conjugada, definida por la regla de sustitución  $A \rightarrow B$  y  $B \rightarrow A$  de la serie original, esto es formando ABAAB...ABBAB, se generan también los estados transparentes, como se muestra en la figura 1.7 (b). La explicación teórica de las condiciones de resonancia que crean estos estados transparentes es un tema abierto. Sin embargo, desde un punto de vista tecnológico, las multicapas de Fibonacci combinadas se podrían emplear para aplicaciones como filtros ópticos y posiblemente como microcavidades policromáticas si se fabrican con materiales luminiscentes, como el *P-Si*.

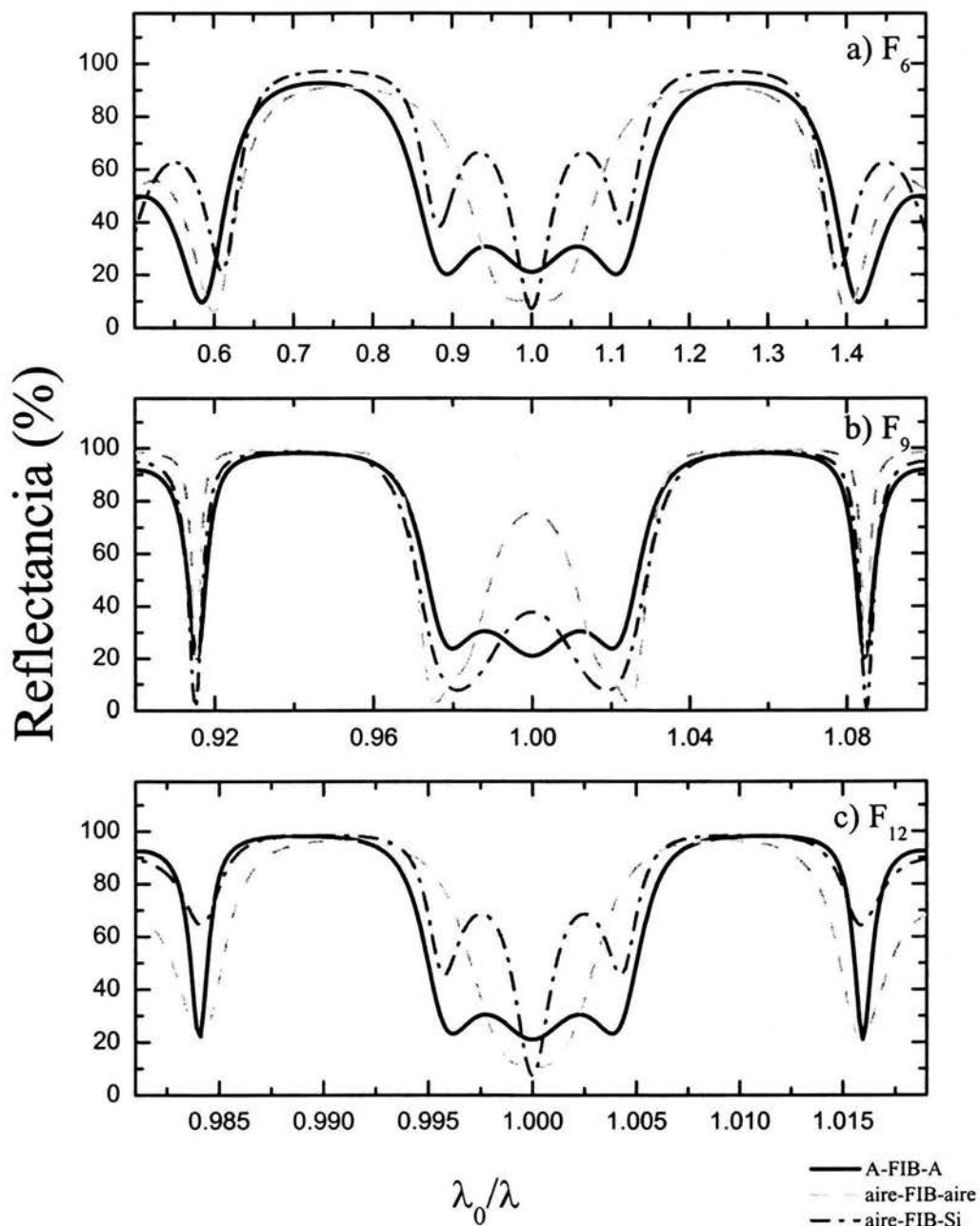


Figura 1.6. Autosimilaridad del espectro de reflectancia en multicapas de Fibonacci para las generaciones a)  $F_6$  (13 capas), b)  $F_9$  (55 capas) y c)  $F_{12}$  (233 capas) con diferentes condiciones de frontera.

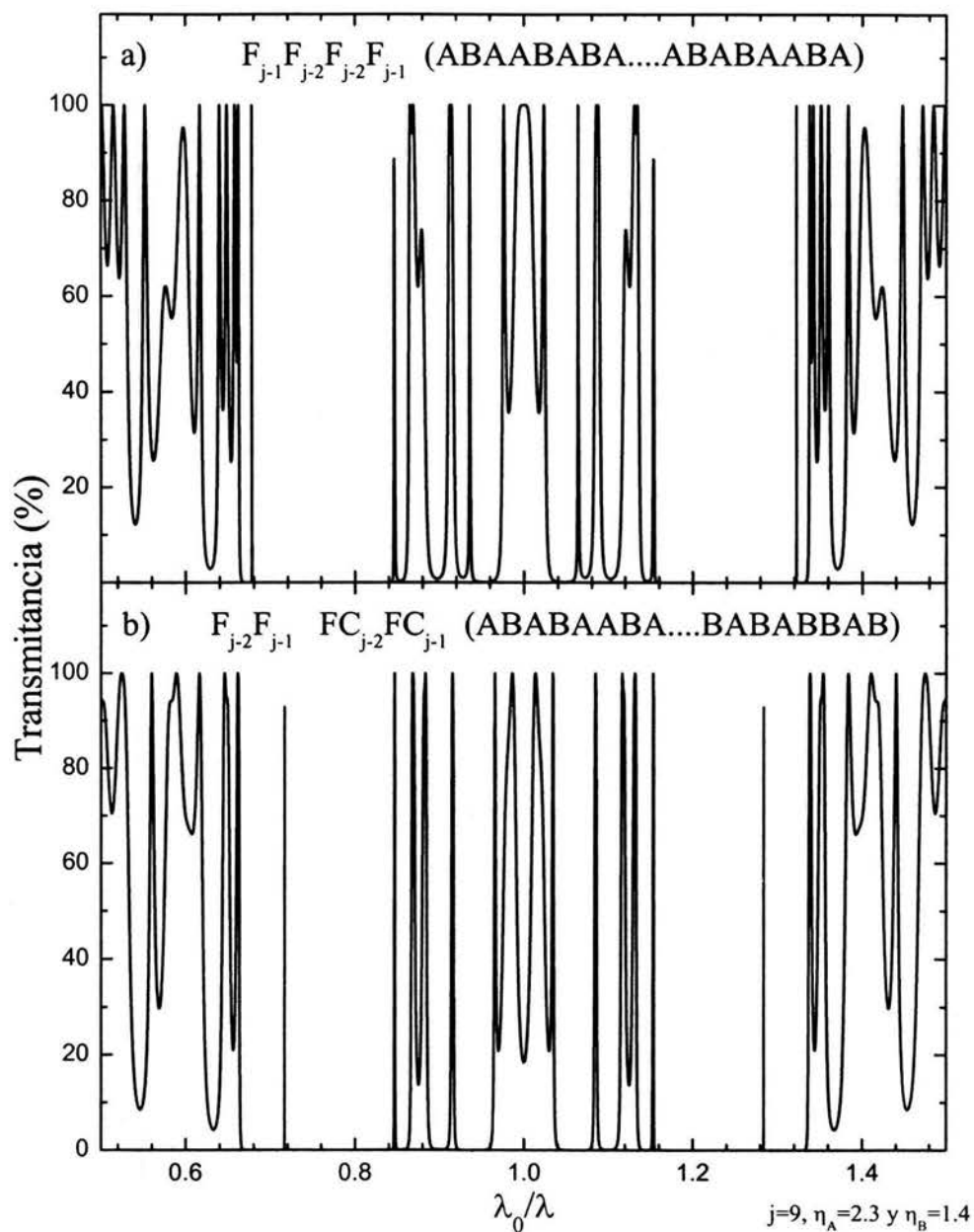


Figura 1.7. Transmisión perfecta de luz en combinaciones de secuencias de (a) Fibonacci con Fibonacci reflejado y (b) Fibonacci con Fibonacci conjugado ( total 110 capas) con  $\eta_A=2.3$ ,  $\eta_B=1.4$  y  $j=9$  .



## 1.4. Medios con índice de refracción complejo

En la presentación del método de la matriz de transferencia dada en la sección 1.2, se ha supuesto que las multicapas están formadas por dieléctricos ideales en donde no hay absorción ni emisión de luz. Sin embargo, este método se puede extender a medios con índice de refracción complejo para un análisis más general. Supóngase que las multicapas están formadas por materiales donde el vector de onda es complejo [Jackson, 1999], es decir,

$$k = \text{Re}(k) + i \text{Im}(k), \quad (1.59)$$

que se relaciona con el índice de refracción ( $\eta$ ) a través de la velocidad de fase ( $v_f$ ),

$$\frac{\omega}{k} = v_f = \frac{c}{\eta}, \quad (1.60)$$

tal que

$$\eta = \text{Re}(\eta) + i \text{Im}(\eta) = \frac{c}{\omega} [\text{Re}(k) + i \text{Im}(k)]. \quad (1.61)$$

En este caso, la diferencia de fase  $\delta_n$  [Ec. (1.15)] y el cociente de índices de refracción  $u$  [Ec. (1.12)] serán también complejos, esto es

$$\delta_n = \frac{\omega d_n}{c \cos \theta} [\text{Re}(\eta_n) + i \text{Im}(\eta_n)] \quad (1.62)$$

y

$$u = \left( \frac{\cos \theta_n}{\cos \theta_{n-1}} \right) \frac{(\text{Re}(\eta_n) \text{Re}(\eta_{n-1}) + \text{Im}(\eta_n) \text{Im}(\eta_{n-1})) + i[\text{Re}(\eta_{n-1}) \text{Im}(\eta_n) - \text{Re}(\eta_n) \text{Im}(\eta_{n-1})]}{[\text{Re}(\eta_{n-1})]^2 + [\text{Im}(\eta_{n-1})]^2}. \quad (1.63)$$

En consecuencia, los elementos de la matriz de transferencia ( $M$ ), en la ecuación (1.21), son complejos ya que son función de  $\delta_n$  y  $u$ . Entonces, se puede expresar la matriz de transferencia en una forma más general como

$$M = \begin{pmatrix} \text{Re}(m_{11}) + i \text{Im}(m_{11}) & \text{Re}(m_{12}) + i \text{Im}(m_{12}) \\ \text{Re}(m_{21}) + i \text{Im}(m_{21}) & \text{Re}(m_{22}) + i \text{Im}(m_{22}) \end{pmatrix}. \quad (1.64)$$

Bajo estas consideraciones, a partir de la ecuación (1.25) se obtiene que la transmitancia  $T = \tau \tau^*$  está dada por

$$T = \frac{4}{[\text{Re}(m_{11}) + \text{Im}(m_{12}) - \text{Im}(m_{21}) + \text{Re}(m_{22})]^2 + [\text{Im}(m_{11}) - \text{Re}(m_{12}) + \text{Re}(m_{21}) + \text{Im}(m_{22})]^2}. \quad (1.65)$$

De forma similar, la reflectancia  $R$  se obtiene al sustituir en la ecuación (1.30) los elementos complejos de  $M$  para dar como resultado

$$R = \frac{[\operatorname{Re}(m_{11}) + \operatorname{Im}(m_{12}) + \operatorname{Im}(m_{21}) - \operatorname{Re}(m_{22})]^2 + [\operatorname{Im}(m_{11}) - \operatorname{Re}(m_{12}) - \operatorname{Re}(m_{21}) + \operatorname{Im}(m_{22})]^2}{[\operatorname{Re}(m_{11}) + \operatorname{Im}(m_{12}) - \operatorname{Im}(m_{21}) + \operatorname{Re}(m_{22})]^2 + [\operatorname{Im}(m_{11}) - \operatorname{Re}(m_{12}) + \operatorname{Re}(m_{21}) + \operatorname{Im}(m_{22})]^2}. \quad (1.66)$$

Nótese que las ecuaciones (1.65) y (1.66) se reducen respectivamente a las ecuaciones (1.27) y (1.32) para el caso real, donde  $\operatorname{Im}(m_{11}) = \operatorname{Im}(m_{12}) = \operatorname{Im}(m_{21}) = \operatorname{Im}(m_{22}) = 0$ .

Si una capa presenta fotoluminiscencia se puede considerar que la emisión corresponde a la parte imaginaria del índice de refracción con un coeficiente de absorción negativo, *i. e.*, un factor de ganancia  $g(\lambda)$  [Squire, *et. al.*, 1998], tal que

$$\eta(\lambda) = \sqrt{\epsilon} + i g(\lambda). \quad (1.67)$$

De tal forma que el espectro de fotoluminiscencia en una estructura de multicapas se puede obtener al sustraer la salida total, *i. e.* la suma de la transmitancia y la reflectancia ( $T+R$ ), con el término de ganancia  $g>0$  de la salida total con  $g=0$  [Squire, *et. al.*, 1999] [Nojima, 1998]. En particular, para el caso de las multicapas luminiscentes de  $P\text{-Si}$ , los datos experimentales muestran que la curva de fotoluminiscencia del  $P\text{-Si}$ , esto es  $g_{P\text{-Si}}(\lambda)$ , presenta una distribución del tipo Gaussiana [Lehman, 2002], como se verá en el capítulo 4.

En resumen, en este capítulo hemos visto que los cristales fotónicos tienen la habilidad de controlar la propagación de la luz mediante reflexiones múltiples e interferencia que dan lugar a la formación de las bandas fotónicas. En particular, las multicapas cuasi-periódicas poseen una estructura de bandas auto similar como resultado del orden de largo alcance. Una de las motivaciones para estudiar las multicapas fotónicas cuasiperiódicas es su relación con el fenómeno de localización, el cual se sabe que es consecuencia de la naturaleza ondulatoria y la auto similaridad en conexión con la localización debido a que las ondas asociadas son críticas.

En el siguiente capítulo presentaremos el procedimiento de síntesis de  $P\text{-Si}$  y sus principales propiedades que emplearemos en la construcción de las multicapas de Fibonacci.



## Capítulo 2

### Silicio poroso

El *P-Si* se produce mediante el ataque electroquímico del *c-Si* con ácido fluorhídrico (*HF*). Esta síntesis da lugar a la formación de una estructura porosa como la de un coral con un esqueleto delgado del orden de unos cuantos nanómetros, en el que se conserva la estructura cristalina del *c-Si* [Canham, 1990]. La morfología y en particular las propiedades ópticas del *P-Si* dependen de las condiciones de síntesis tales como de la resistividad eléctrica del sustrato de *c-Si*, el tipo de impurezas (*n* o *p*), la densidad de corriente aplicada, la concentración del electrolito, etc. [Bisi, *et al.*, 2000]. Es por ello que las propiedades electrónicas del *c-Si* y del electrolito son fundamentales para comprender su comportamiento en una celda electroquímica. En este capítulo se presentan algunas de las principales propiedades del *c-Si*, una revisión de la literatura sobre el proceso de síntesis de *P-Si*, su morfología y los modelos teóricos propuestos para explicar el origen de la luminiscencia.

#### 2.1. El silicio

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre. Este se presenta en la naturaleza en compuesto de óxidos de silicio, tales como arena, cuarzo, cristal de roca, ágata, ópalo, etc., y en forma de silicatos, como granito, asbestos, mica, arcillas, etc. Por esta razón, hasta finales de siglo XVIII se creía que la sílica era un elemento y fue Antoine Lavoisier quien determinó que se trataba de un compuesto de óxido e identificó al silicio como elemento. El silicio se prepara comercialmente por calentamiento de sílica pura con electrodos de carbón. A temperaturas por arriba de 1900°C el carbón reduce la sílica a silicio. Este proceso produce lo que se conoce como silicio de grado metalúrgico y tiene una pureza al menos del 99 %. El silicio policristalino se forma mediante la descomposición térmica a 950 °C del triclorosilano en una atmósfera de oxígeno. El silicio monocristalino se obtiene generalmente por el método de Czochralski. Éste consiste en fundir silicio de alta pureza en un crisol dentro de una atmósfera inerte e introducir una pequeña pieza de *c-Si* montada en soporte que sirve como núcleo, el cual se va levantando al mismo tiempo

que se rota. Mediante el control preciso del gradiente de temperatura, la velocidad del desplazamiento y de la rotación, es posible extraer lingotes monocristalinos en forma de cilindros largos de donde se cortan las obleas de *c-Si*.

El *c-Si* es un material quebradizo de apariencia gris metálica, cuya estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (fcc) con una constante de la red de  $0.543095 \text{ nm}$ . El *c-Si* intrínseco tiene una resistividad eléctrica de  $10^3 \Omega\text{-cm}$  a temperatura ambiente, que corresponde a una concentración de portadores de carga de  $1.45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . En el caso extrínseco, la concentración de impurezas puede incrementarse intencionalmente introduciendo impurezas de elementos de la tabla periódica del grupo III (B, Al, Ga, In) para producir *c-Si* tipo *p*, donde los huecos son los portadores mayoritarios, ó con elementos del grupo V (P, As, Sb) para producir *c-Si* tipo *n*, donde los electrones son los portadores de carga mayoritarios. La movilidad ( $\mu$ ) de los electrones y de los huecos es diferente, por ejemplo  $\mu_e=1600\text{cm}^2/\text{Vs}$  y  $\mu_h=430\text{cm}^2/\text{Vs}$  a  $T=300\text{K}$  para una concentración  $n=10^{14}\text{cm}^{-3}$  y  $p=10^{14}\text{cm}^{-3}$ , respectivamente. Su índice de refracción es de  $n_{\text{Si}}=3.4$  y la constante dieléctrica  $\epsilon_{\text{Si}}=11.9$ . El *c-Si* tiene una brecha energética indirecta, es decir, el máximo de la banda de valencia y mínimo de la banda de conducción están a diferente  $k$ , por lo que la excitación de un electrón de la banda de valencia a la de conducción requiere la participación de otra partícula, por ejemplo, de un fonón. Esta brecha energética tiene un valor de  $1.11 \text{ eV}$  a  $300\text{K}$ , que es menor en comparación con la energía de la luz visible ( $1.8\text{-}3.1 \text{ eV}$ ), por lo tanto la emisión se encuentra en el infrarrojo y es extremadamente deficiente [O'Mara, *et al.*, 1990].

## 2.2. Síntesis

El arreglo experimental básico para producir el *P-Si* consta de una celda, una bomba de circulación para el electrolito, una fuente de corriente constante y se puede emplear una computadora para el control del tiempo del ataque electroquímico, como se muestra en la Fig. 2.1. La celda (1) se conforma por un recipiente de teflón en el que se aloja un condensador de placas paralelas, donde el cátodo es una malla de platino (3) y el ánodo la oblea de *c-Si* (4). Una cara de la oblea de *c-Si* queda expuesta al electrolito (2) y en la otra se deposita una película metálica, por ejemplo de *Al*, para hacer contacto eléctrico con una placa de *Cu* (5). El electrolito se compone de una solución acuosa de *HF*, a la cual se puede agregar etanol para infiltrar mejor en los poros, agua y glicerina para mejorar la uniformidad de las muestras [Barla, *et al.*, 1984][Bisi, *et al.*, 2000][Agarwal, *et al.*, 2003]. Normalmente se sintetizan capas delgadas de un cuarto de longitud de onda de camino óptico de la región visible del espectro, esto es, capas de un espesor del orden de  $100 \text{ nm}$ , por lo que el tiempo de ataque es de unos cuantos segundos y se requiere del control preciso mediante una computadora. Además, durante la reacción electroquímica se generan burbujas, por lo que es conveniente removerlas mediante una bomba de circulación.

El *P-Si* se sintetiza aplicando una corriente eléctrica para regular la porosidad, la

uniformidad y la reproducibilidad de las muestras. Cuando se emplean obleas de *c-Si* tipo *p*, el *P-Si* se forma por anodización en la oscuridad y la reacción electroquímica puede acelerarse mediante la asistencia de luz blanca. En la síntesis del *c-Si* de tipo *n* es esencial la iluminación durante el ataque electroquímico, ya que la presencia de fotones crea huecos que ayudan a la formación de los poros.

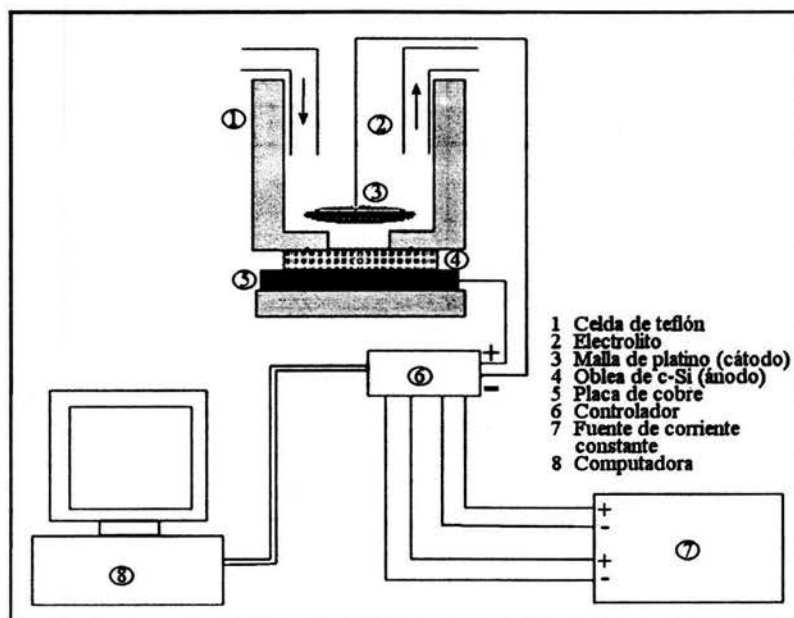


Figura 2.1. Diagrama experimental empleado en la síntesis del *P-Si*.

En la figura 2.2 se muestran las curvas típicas de la corriente como función del voltaje durante el ataque electroquímico de sustratos de *c-Si* (a) tipo *p* y (b) tipo *n*, respectivamente [Smith, *et al.*, 1992]. Como se puede apreciar, el comportamiento de un electrodo de *c-Si* inmerso en un electrolito es similar a un diodo de Schottky, esto es un contacto metal-semiconductor. Esta curva depende tanto de la naturaleza del electrodo semiconductor como de los iones y especies moleculares presentes en el electrolito. Al aplicar una corriente entre el electrolito y el semiconductor, menor a la requerida para iniciar la reacción, la carga electrónica del electrodo y la iónica del electrolito se acumula en la interfase creando una doble capa. Cualquier transferencia de carga a través de la interfase electrodo-electrolito involucra una reacción química. La densidad de corriente en el electrodo para una cierta diferencia de potencial está limitada por la cinética de la reacción en la interfase o por el suministro de carga del electrodo o del electrolito [Lehmann, 2002]. En general, se ha observado que cuando la polarización es catódica (tanto en *c-Si* tipo *n* como en el tipo *p*), la única reacción química que ocurre es la reducción del agua en la interfase del *c-Si* y el *HF*. Con la polarización anódica la situación se torna diferente, el primer pico de corriente que se observa en la figura 2.2(a) y (b) corresponde al del electropulido y éste varía con el tipo de impurezas presentes en el *c-Si* y las condiciones

del ataque electroquímico. La formación de los poros inicia en la superficie del sustrato y ocurre sólo en la parte inicial de la curva, *i.e.*, para valores de potencial por debajo del electropulido [Pavesi, 1997].

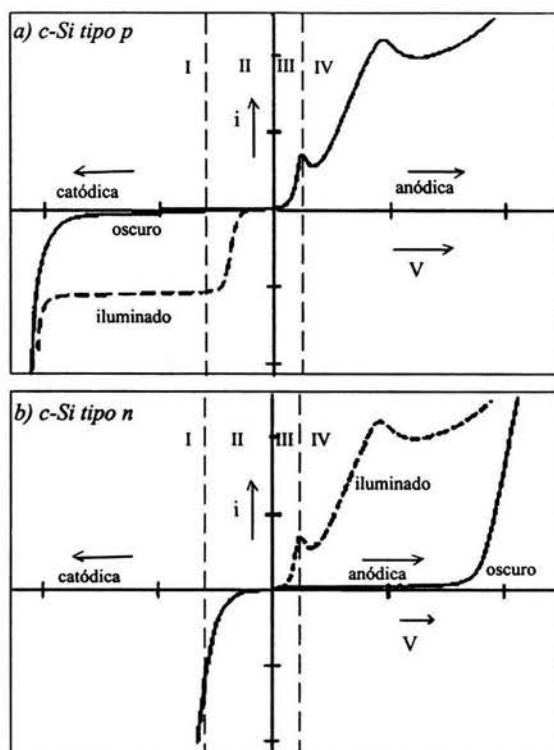
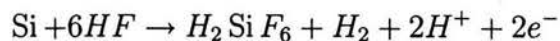


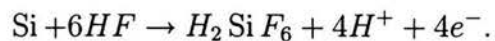
Figura 2.2. Curva típica I-V para (a) *P-Si* tipo *p* y b) *P-Si* tipo *n* [Smith, *et al.*, 1992].

Es de esperarse que después de la disolución electroquímica del *c-Si* en  $HF$ , la superficie del *P-Si* quedara saturada con enlaces  $Si-F$ . Sin embargo, mediante espectroscopía de infrarrojo se encuentra que prácticamente los enlaces dominantes son  $Si-H$ . Aún cuando los enlaces  $Si-F$  ( $6\text{ eV}$ ) son más fuertes que los  $Si-H$  ( $3.5\text{ eV}$ ), se piensa que en una solución de  $HF$  o en  $H_2O$ , un átomo de  $Si$  enlazado con  $F$  puede ser removido de la superficie debido a un efecto de polarización del  $F$  y entonces ser atacado. Con base en ello, Lehman propone el mecanismo de formación del *P-Si* más aceptado en la actualidad, que parte de la suposición de que en la superficie del *c-Si* se encuentran presentes huecos, ya sea procedentes de las impurezas del *c-Si* ó inducidos por iluminación [Lehman, *et al.*, 1991]. La reacción electroquímica se inicia cuando los huecos atraen a los iones de  $F^-$  para sustituir los enlaces  $Si-H$  por  $Si-F$  [ver Fig. 2.3(a) y (b)], con la consiguiente liberación de  $H_2$ . La reacción continúa con el ataque en los enlaces  $Si-Si$  hasta que se libera  $SiF_4$  y la superficie del *c-Si* queda saturada con  $H$ . Sin embargo, el  $SiF_4$  no es estable y reacciona con el  $HF$  para formar  $H_2SiF_6$  hasta llegar a  $SiF_6^{2-} + 2H^+$  [ver Figs. 2.3(c) y (d)]. De tal forma que la reacción global durante la formación de poros se puede

resumir como:



y durante el electropulido por:



En resumen, la presencia de huecos en la superficie del *c-Si*, ya sean intrínsecos o generados por iluminación, favorece el inicio de la reacción electroquímica y ésta se concentra en las puntas o imperfecciones de la superficie, como se discutirá en la sección de morfología.

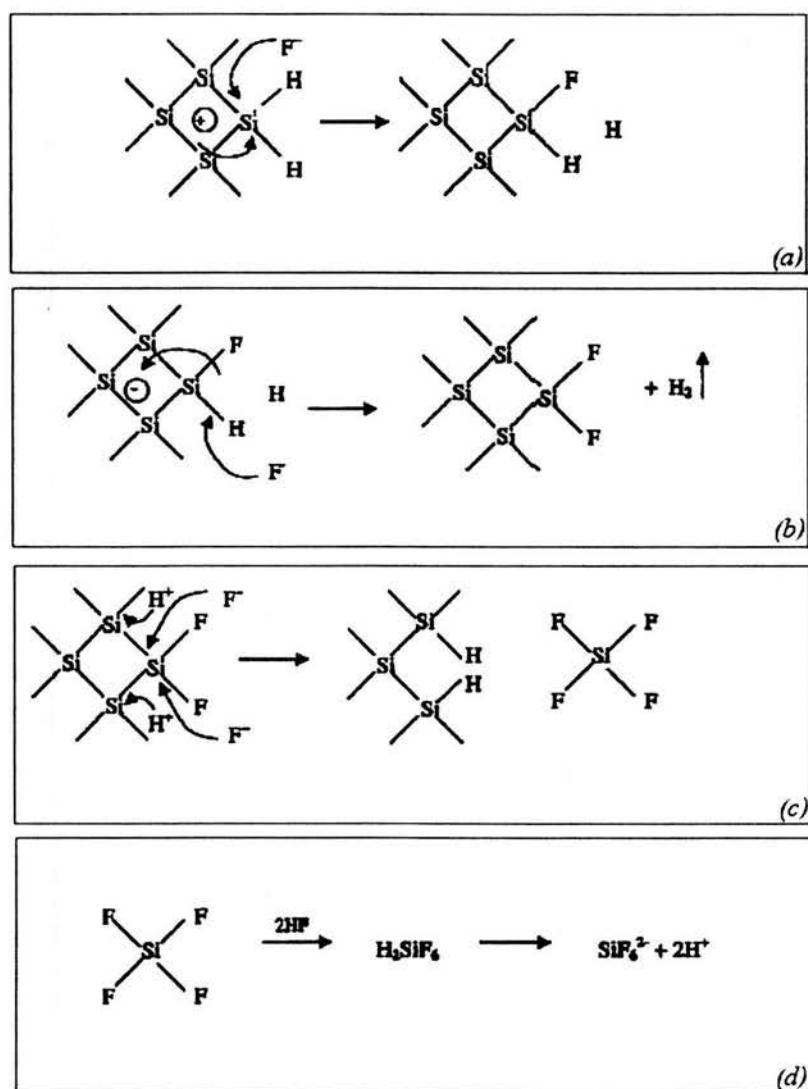


Figura 2.3. Esquema de la disolución electroquímica ocurrida en la formación del *P-Si* [Lehmann, *et al.*, 1991].



### 2.2.1. Secado

Después de la reacción electroquímica del  $P-Si$ , la solución del electrolito se remueve con etanol o agua destilada. Sin embargo, debido a la naturaleza intrínseca del material, queda una mezcla acuosa atrapada en los poros que al secarse produce una fuerte tensión en la estructura.

La magnitud de los esfuerzos capilares generados durante la evaporación del electrolito en una estructura porosa se puede estimar mediante la ecuación de Laplace, que expresa la diferencia de presión  $\Delta P$  entre el líquido y el vapor como:

$$\Delta P = 2 \frac{\gamma_{LV}}{r}, \quad (2.1)$$

donde  $\gamma_{LV}$  es la tensión superficial del líquido y  $r$  el radio del poro. Si se considera que el radio de los poros es del orden de nanómetros y en el agua  $\gamma_{LV}=73 \text{ mJ/m}^2$ , el esfuerzo capilar es aproximadamente de  $150 \text{ MPa}$ . En muestras altamente porosas ( $>80\%$ ), este esfuerzo pueden producir fracturas y degradación del material [Cullis, *et al.*, 1991].

Aunque los esfuerzos capilares no se eliminan completamente, se puede reducir su efecto negativo modificando el proceso de secado [Bellet, *et al.*, 1998]. Existe básicamente dos tipos de secado adecuados para el  $P-Si$ , estos son: secado normal y el secado supercrítico. El secado normal consiste en reemplazar el agua atrapada en los poros por un líquido de baja tensión superficial y continuar con la evaporación en condiciones ambientales. Una buena alternativa es con pentanol, el cual tiene una tensión superficial  $\gamma_{LV}=22 \text{ mJ/m}^2$ , no obstante es necesario remover el agua previamente con metanol ó etanol debido a que el pentanol es insoluble en agua. Este método es sencillo y permite secar muestras con una porosidad hasta del  $90\%$ . El secado supercrítico consiste en llevar el líquido atrapado en los poros por arriba del punto crítico a fin de evitar la interfase *liquido-vapor*. Para ello, la muestra se introduce en una autoclave en una atmósfera de  $CO_2$  donde se calienta ( $\simeq 40 \text{ }^\circ C$ ) y se incrementa la presión (aproximadamente a  $100 \text{ bar}$ ) hasta rebasar el punto crítico. Entonces se reduce la presión y se mantiene constante la temperatura, de esta forma se logra la evaporación del líquido con un mínimo de tensión capilar [Bellet, *et al.*, 1998].

### 2.2.2. Oxidación

El  $P-Si$  tiene un área superficial grande en relación a su volumen ( $\sim 500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ) que le hace vulnerable a reacciones químicas con diferentes fluidos. Los enlaces  $Si-H$  se pueden romper fácilmente ya sea por iluminación, calentamiento y/o exposición a diversos gases y líquidos. Se ha encontrado que aún después del almacenamiento por períodos largos, que van desde minutos hasta meses, la superficie reacciona fuertemente con el agua, el alcohol y el tolueno. Aunque esta característica del  $P-Si$  permite su utilización como sensores de gases, también modifica las propiedades luminescentes y en algunos casos se requiere estabilizar químicamente la superficie. Una forma es mediante la oxidación

por métodos térmicos. Sin embargo, ésta puede ser excesiva y producir la formación de capas gruesas de óxido de silicio e incluso convertir el *P-Si* en una estructura amorfa. La oxidación controlada consiste en introducir la muestra en una atmósfera con bajo contenido de oxígeno ( $\sim 10\%$  de  $O_2$  en  $N_2$ ) y calentar a una temperatura entre  $800^\circ C$ - $900^\circ C$  durante 15 minutos [Fauchet, *et al.*, 1997]. Con ello se forma una película delgada de óxido de silicio en torno a la superficie porosa que estabiliza la reactividad del *P-Si* y se produce un corrimiento del máximo de luminiscencia hacia altas frecuencias a un valor fijo. La oxidación también puede realizarse por una reacción anódica en una solución 1:1 de  $H_2SO_4$  con etanol donde se aplica una corriente baja entre  $1-10 mA/cm^2$ . Aunque este proceso es eficiente, no es compatible con el secado con pentano y/o metanol ya que degrada las propiedades ópticas del *P-Si* [Bisi, *et al.*, 2000].

### 2.2.3. Porosidad

La porosidad se define como la fracción de poros dentro del *P-Si*. Ésta puede determinarse experimentalmente por mediciones de peso mediante la relación:

$$\% \text{ porosidad} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100, \quad (2.2)$$

donde  $m_1$  es el peso del sustrato de *c-Si* antes del ataque,  $m_2$  el peso del sustrato de *c-Si* con *P-Si* y  $m_3$  el peso de sustrato una vez que se ha removido el *P-Si* mediante la disolución en *KOH*.

La porosidad del *P-Si* depende de las condiciones presentes durante la reacción electroquímica, tales como la concentración de *HF*, el tipo y resistividad del sustrato de *c-Si*, la temperatura y la humedad ambiente. Se ha observado en sustratos de *c-Si* de tipo *p*, que dada una concentración de *HF*, la porosidad se incrementa con la densidad de corriente. Además, que para una densidad de corriente dada, la porosidad decrece con la concentración de *HF*. Esto último debido probablemente a que el *HF* tiene cierta hidrofobicidad con el *c-Si*, lo que dificulta la penetración en los poros a altas concentraciones de *HF* [Bisi, *et al.*, 2000].

## 2.3. Morfología

En la formación del *P-Si*, los defectos o irregularidades de la superficie del sustrato de *c-Si* tienen un efecto de punta donde se concentra la carga eléctrica (huecos) y como consecuencia la reacción electroquímica, como se muestra en la figura 2.4. Por el contrario, las paredes de los poros son prácticamente inertes debido posiblemente al aumento en la brecha energética por efecto del confinamiento cuántico dentro del esqueleto [Lehmann, 2002]. Los poros se difunden en la dirección de las líneas del campo eléctrico y también en las direcciones de fácil propagación de defectos del sustrato, usualmente en los planos

(100) [Rönnebeck, *et al.*, 1998]. Esto permite crear capas de *P-Si* cuyo espesor y porosidad depende de la densidad de corriente aplicada y del tiempo de ataque, para un tipo de sustrato y electrolito dado.

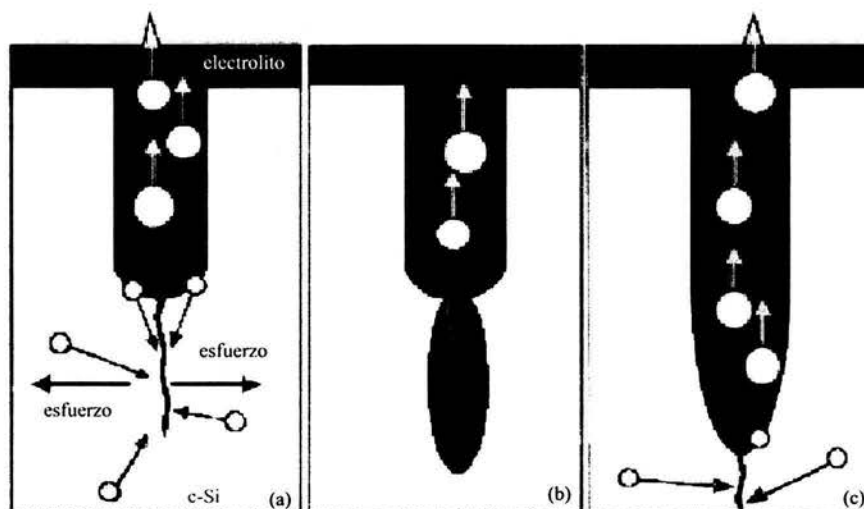


Figura 2.4. Modelo de propagación de los poros durante el ataque electroquímico del *c-Si* [Parkhutik, 1999].

En general, la estructura del *P-Si* se compone de un esqueleto delgado de *c-Si* de forma similar a un coral. El tamaño de los poros y el espacio entre ellos puede variar en un amplio rango que va de unos cuantos nanómetro a micras, dependiendo principalmente de la resistividad eléctrica del *c-Si*, el tipo de impurezas (*p* ó *n*), la densidad de corriente, la temperatura y la composición del electrolito. Así, la micro estructura del *P-Si* sintetizado a partir sustratos de *c-Si* tipo *p* presenta ramificaciones tipo dendrita y el grosor del esqueleto varía dependiendo de la resistividad eléctrica del sustrato. Por ejemplo, en el *P-Si* tipo  $p^+$ , -donde el superíndice + indica una resistividad eléctrica del orden de  $0.01 \Omega\text{-cm}$ -, el esqueleto es mucho más grueso que el obtenido a partir de sustratos de tipo  $p^-$ , donde el superíndice - indica una resistividad eléctrica del orden de  $10 \Omega\text{-cm}$ - [Beale, *et al.*, 1985], como se puede apreciar en la figura 2.5. La formación del *P-Si* en sustratos del tipo  $n^+$  presenta mesoporos similares a los formados en sustratos del tipo  $p^+$ , salvo que se requiere de iluminación en la superficie expuesta para efectuar la reacción electroquímica.

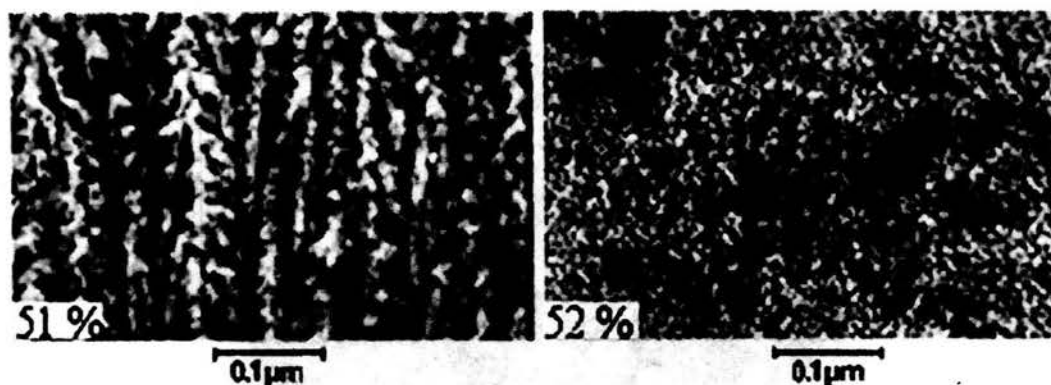


Figura 2.5. Imagen de TEM de la sección transversal de a)  $P-Si$  tipo  $p^+$  y b)  $P-Si$  tipo  $p^-$  [Beale, *et al.*, 1985].

El orden de los poros en cierto tipo de sustratos se puede hacer selectivo mediante técnicas litográficas introduciendo defectos en la superficie para generar un arreglo predefinido de macroporos. Por ejemplo, en sustratos de  $c-Si$  tipo  $n^-$  con una apropiada iluminación desde la superficie opuesta del ataque electroquímico se puede formar una estructura de columnas como se aprecia en la Fig. 2.6.

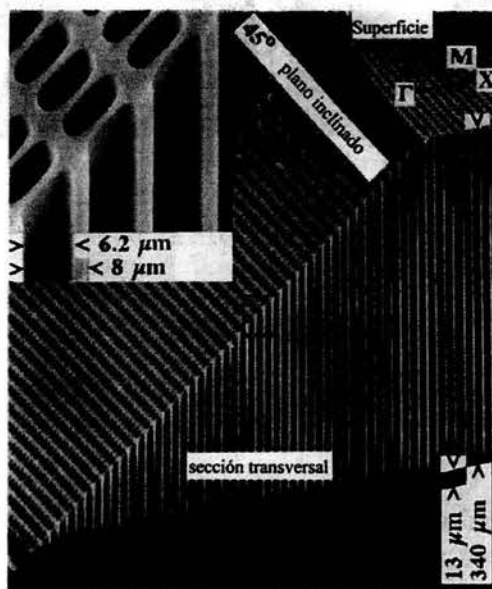


Figura 2.6. Arreglo de macroporos alineados en  $P-Si$  tipo  $n^-$  [Grüning, 1995].

Mediante difracción de electrones se ha comprobado que el  $P-Si$  es esencialmente cristalino de acuerdo al sustrato a partir del cual se sintetiza (ver Fig. 2.7a), no obstante que al incrementar la porosidad, los patrones de difracción de electrones se muestran difusos [Cullis, *et al.*, 1991], como se observa en la Fig. 2.7(b-d). El análisis con rayos  $X$

muestra que en el *P-Si* la red cristalina se expande con respecto al *c-Si* y que la expansión se incrementa con la porosidad [Barla, *et al.*, 1984][Young, *et al.*, 1985][Buttard, *et al.*, 1998]. Los cálculos teóricos predicen que la dilatación de la red puede producirse por los enlaces *Si-H* en la superficie porosa. Además que no sólo la porosidad es importante, sino también la morfología y la simetría de los poros. En particular, existe una correlación entre el parámetro de red *c* con la cantidad de átomos de *H* dentro del poro, lo cual puede explicarse de términos de la superficie mínima [Vázquez, *et al.*, 2002].

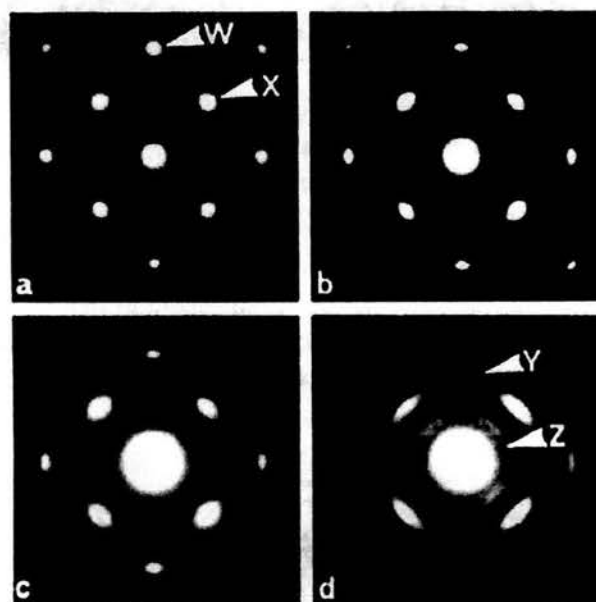


Figura 2.7. Patrón de difracción de electrones de *P-Si* con orientación (001): a) muestra no luminiscente (*Si*), b)-d) muestras luminiscentes con incremento en porosidad [Cullis, *et al.*, 1991].

## 2.4. Luminiscencia

El *c-Si* es un semiconductor de brecha energética indirecta de 1.1 eV con una emisión muy débil en la región del infrarrojo a 1100 nm, por lo que sus aplicaciones optoelectrónicas se limitan a dispositivos que convierten la luz en electricidad, como por ejemplo celdas solares. En contraste, en 1990 Canham reportó que el *P-Si* presenta una fotoluminiscencia fuerte, cuya longitud de onda de emisión puede modularse en la región visible mediante las condiciones de síntesis, llegando a tener una eficiencia hasta del 10 % [Canham, 1990].

La fotoluminiscencia del *P-Si* puede observarse en un amplio rango del espectro, dependiendo de la resistividad del sustrato de *c-Si* y de las condiciones de ataque electroquímico. De acuerdo a la región del espectro donde se manifiesta, la luminiscencia del

*P-Si* se clasifica por bandas que va desde la región del infrarrojo, el visible y se acerca a la región ultravioleta, como lo muestra la Fig. 2.8. Estas bandas se denominan *UV*, *F*, *S* y *IR*, de acuerdo a los diferentes modos de excitación en que se presentan [Cullis, *et al.*, 1997][Lehmann, 2002], como se ve en la tabla 2.1. Las longitudes de excitación van desde la región del ultravioleta de 260 *nm* hasta aproximadamente 520 *nm*.

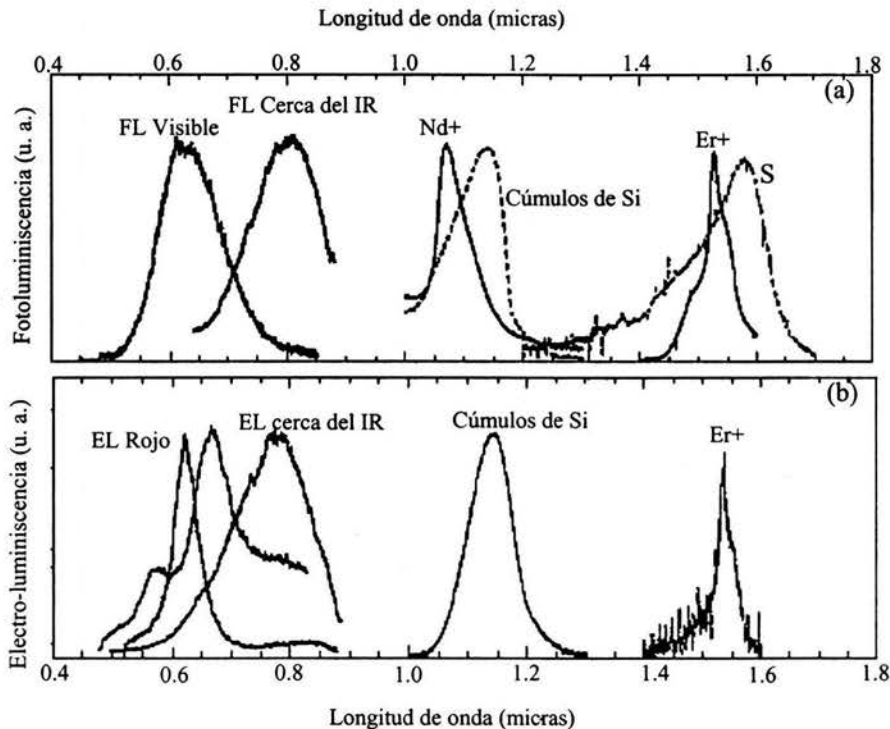


Figura 2.8. Fotoluminiscencia y electroluminiscencia del *P-Si* en diferentes regiones del espectro [Cullis, *et al.*, 1997].

1) *Rojo (S)*.— Esta banda se encuentra en la región visible del espectro y es la más atractiva desde el punto de vista de aplicaciones tecnológicas. El tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia a temperatura ambiente es del orden de varios milisegundos, a lo cual debe el nombre de banda *S* por las siglas en inglés (*slow band*). La curva de la emisión de la luminiscencia de esta banda es del tipo Gaussiana. El máximo de la intensidad varía alrededor de 1.3 *eV* (950 *nm*) hasta 2.1 *eV* (590 *nm*). La longitud de onda de la emisión es función del grado de porosidad y presenta un corrimiento hacia el azul dependiendo de variaciones en las condiciones del ataque electroquímico, como son el incremento en la densidad de corriente, la reducción en la concentración de *HF* y la intensidad de la iluminación durante la formación de *P-Si*, además el envejecimiento de

las muestras produce el mismo efecto. En muestras de *P-Si* sintetizadas en la oscuridad a partir de sustratos de *c-Si* con alta concentración de impurezas ( $\rho \sim 0.01 \Omega\text{-cm}$ ), la fotoluminiscencia presenta un corrimiento hacia el rojo y la intensidad se reduce varios ordenes de magnitud en comparación con las muestras sintetizadas en sustratos de baja concentración de impurezas ( $\rho \sim 1 \Omega\text{-cm}$ ) con el mismo grado de porosidad. Sin embargo, en ambos tipos de sustrato, cuando la porosidad es mayor del 70 %, se presenta un notable incremento en la intensidad de la emisión y un pronunciado corrimiento hacia el azul. Estos hechos son una evidencia indirecta del efecto del confinamiento cuántico.

2) *Azul – verde (F)*.— En esta región de emisión luminiscente se tienen tiempos de decaimiento del orden de nanosegundo (*fast band*) y se presenta el máximo de emisión en el rango de  $2.1\text{eV}$  a  $3.0\text{ eV}$ . La fotoluminiscencia de esta banda puede observarse en muestras de *P-Si* bajo diferentes condiciones, por ejemplo, en el *P-Si* recién sintetizado que aun se encuentre dentro de la solución electrolítica y se puede conservar la energía de la emisión si las muestras se secan en vacío o en una atmósfera inerte. La banda *F* presenta un corrimiento hacia el azul con el tiempo de iluminación. Sin embargo, cuando están en contacto con oxígeno, en unos cuantos segundos presenta la típica luminiscencia en el rojo.

3) *Infrarrojo (IR)*.— Además de la banda de luminiscencia en el rojo, la mayoría de las muestras de *P-Si* presenta también emisión en el infrarrojo ( $0.8\text{eV}$ - $1.3\text{ eV}$ ). A temperatura ambiente, la intensidad de la emisión de esta banda es débil, mientras que a temperaturas criogénicas la intensidad se incrementa sustancialmente, llegando a ser más intensa que la emisión de la banda *S* y los tiempos de decaimiento de las bandas es diferente.

4) *Ultravioleta (UV)*.— Esta emisión se reportó por primera vez en muestras oxidadas y excitadas mediante rayos *X* suaves [Jiang, *et al.*, 1993]. Se presume que esta banda debe su origen al óxido de silicio formado en la superficie de los poros.

Tabla 2.1 Bandas de luminiscencia del *P-Si*, como foto (PL), cátodo (CL) y electro (EL) luminiscencia.

rango del espectro	$\lambda$ (nm)	banda de luminiscencia	PL	CL	EL
UV	$\sim 350$	<i>UV</i>	sí	sí	no
azul-verde	$\sim 470$	<i>F</i>	sí	sí	no
rojo	400-800	<i>S</i>	sí	sí	sí
cerca del infrarrojo	1100-1500	<i>IR</i>	sí	no	no

## 2.5. Modelos teóricos de luminiscencia

La fotoluminiscencia en un semiconductor involucra la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y la subsiguiente recombinación del electrón con un hueco. Esta recombinación da lugar a la creación de un fotón de energía usualmente menor que la de excitación, donde se debe satisfacer la conservación del momento cristalino ( $\hbar k$ ) y de la energía ( $h\nu$ ). Si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se localizan en el mismo valor de  $k$ , Fig. 2.9(a), se trata de un semiconductor de brecha energética directa. Como el momento del fotón es pequeño, la emisión de luz es el resultado de la recombinación directa electrón-hueco, tal es el caso de los semiconductores como el *GaAs* y el *InP*. En contraste, cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se encuentran en diferentes valores de  $k$ , Fig. 2.9(b), se trata de un semiconductor de brecha energética indirecta, como el *c-Si*, en el cual la brecha energética es  $E_g=1.1\text{ eV}$ . Bajo estas circunstancias, el momento cristalino no se puede conservar solamente con la emisión (ó absorción) de un fotón, sino que se requiere la absorción (o emisión) de otra partícula, por ejemplo, de un fonón. Este proceso es mucho menos probable que la recombinación óptica directa, es por ello que el *c-Si* presenta luminiscencia extremadamente deficiente en la región del infrarrojo [Bisi, *et al.*, 2000].

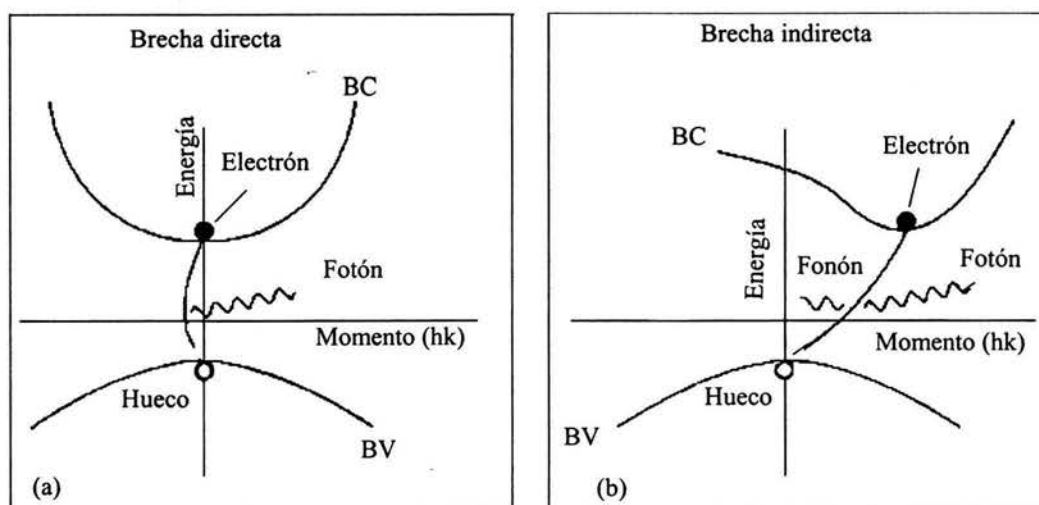


Figura 2.9. Bandas de energía de un semiconductor de (a) brecha directa y (b) brecha indirecta.

La emisión de luz en el *P-Si* corresponde a una energía mayor que la del *c-Si* y dependiendo de las condiciones de preparación puede variar en un rango de  $0.8\text{eV}$ - $2.5\text{eV}$ , es decir, de la región cercana al infrarrojo hasta el azul. Adicionalmente, la naturaleza de la brecha energética del *P-Si* se modifica, es decir, de indirecta a casi directa, como muestra un estudio realizado dentro del modelo de amarre fuerte basado a orbitales  $sp^3s^*$  [Cruz, *et al.*, 1996]. El origen de la luminiscencia del *P-Si* es aún controvertido ya que existen diversos factores que intervienen en dicho fenómeno. En general, hay consenso en que las



propiedades del *P-Si* están determinadas principalmente por la estructura del esqueleto y no tanto por el tamaño de los poros [Barla, *et al.*, 1984 ].

Se ha reportado que la energía de la luminiscencia se incrementa al aumentar el tiempo del ataque electroquímico [Canham, 1990]. Si un tiempo largo corresponde a una reducción en el tamaño del esqueleto, se podría concluir que el tamaño de los nanocristales se correlaciona con la energía de la luminiscencia. Sin embargo, durante la formación del *P-Si* ocurren otros fenómenos que influyen en su luminiscencia, tales como oxidación, hidrogenación, creación de defectos, etc. De acuerdo con ello, los modelos microscópicos del *P-Si* se pueden clasificar en dos grupos: (1) se enfatizan los efectos del confinamiento cuántico [ver Fig. 2.10(a)] y (2) se atribuye a la superficie de los poros el origen de la luminiscencia. En este último grupo se encuentran modelos tales como: silicio amorfo hidrogenado [Fig. 2.10(b)], superficies de  $SiH_2$  [Fig. 2.10(c)], defectos [Fig. 2.10(d)], moléculas [Fig. 2.10(e)] y estados superficiales [Fig. 2.10(f)]. Estos modelos remarcan diferentes aspectos del *P-Si* como se discuten a continuación:

#### a) Nanocristales de silicio

Los modelos que enfatizan el confinamiento cuántico como responsable de la luminiscencia del *P-Si* sugieren que cuando el esqueleto alcanza dimensiones de nanómetros, dicho confinamiento conduce al ensanchamiento de la brecha energética [Beale, *et al.*, 1985][Bellet, *et al.*, 1998]. Dentro de la aproximación de masa efectiva, se puede estimar la brecha energética de la nanoestructura ( $E_g$ ) como [Collins, *et al.*, 1997]:

$$E_g = E_c + \frac{1}{2} \hbar^2 \pi^2 \left[ \frac{1}{w_x^2} + \frac{1}{w_y^2} + \frac{1}{w_z^2} \right] \left[ \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right] \quad (2.3)$$

donde  $E_c$  es la brecha energética del material cristalino,  $m_v^*$  y  $m_c^*$  son respectivamente la masa efectiva de la banda de valencia y de la banda de conducción,  $w_x$ ,  $w_y$  y  $w_z$  son las dimensiones del nanocristal en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Como resultado del confinamiento, tanto de electrones como de huecos, la brecha energética se incrementa conforme disminuyen las dimensiones del sistema, *i.e.*, el grosor del esqueleto.

#### b) Silicio amorfo hidrogenado

Este modelo supone que durante el ataque electroquímico se crea una fase amorfa de silicio hidrogenado (*a-Si:H*) y se sabe que esta fase genera una banda luminiscente en la región visible [Fathauer, *et al.*, 1992]. Las variaciones en la cantidad de hidrógeno y oxígeno presentes en la superficie del material podrían en principio explicar la modulación de la luminiscencia observada en el *P-Si*. Algunos autores inclusive proponen que la luminiscencia está asociada al grado de desorden del material [Estes, *et al.*, 1996]. Sin embargo, los estudios por TEM muestran que existe una insignificante porción de *a-Si* en el *P-Si*. Aún en muestras altamente porosas se observa que existe una reorientación de los nanocristales, pero que el material es esencialmente cristalino. Adicionalmente, mediante estudios de espectroscopia se muestra un incremento en la fotoluminiscencia conforme

aumenta la temperatura (de  $\sim 150K$  a temperatura ambiente) contrario a lo observado en la fase  $\alpha$ -Si : H.

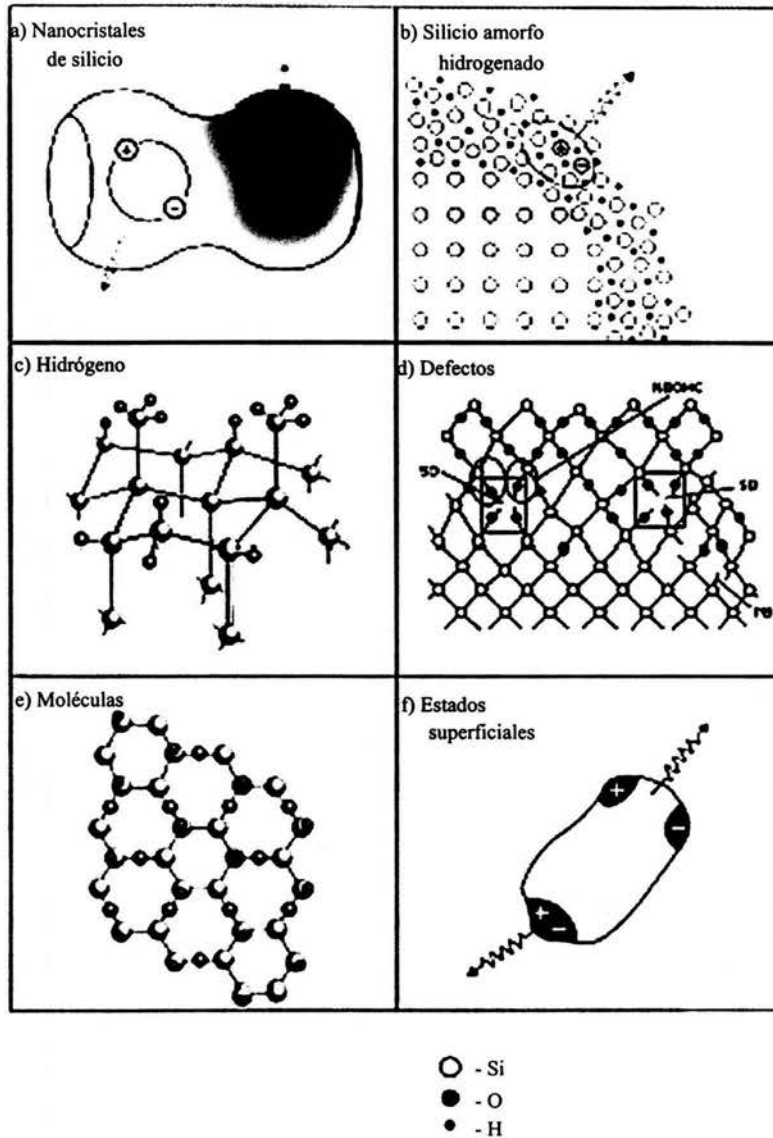


Figura 2.10. Modelos propuestos para explicar la luminiscencia del silicio poroso.

### c) Superficie hidrogenada

El modelo de superficie hidrogenada ( $SiH_2$ ) tiene como base las observaciones de que la fotoluminiscencia del  $P$ -Si decrece conforme se libera hidrógeno de la superficie y que ésta se puede recuperar al introducirlo de nuevo  $HF$  [Prokes, 1992]. Además, que la existencia de grupos  $SiH_x$  pueden modificar la posición de la banda luminiscente en la región visible. Sin embargo, los experimentos muestran que la luminiscencia se puede

reducir aún cuando quede un gran porcentaje de  $H$ . Incluso, cuando se somete el  $P-Si$  a un proceso de oxidación se presenta fotoluminiscencia, aún más estable [Fauchet, 1999]. Esto conduce a creer que en realidad la disminución de la luminiscencia observada con la pérdida de  $H$  de la superficie se debe a los enlaces no saturados que actúan como trampas e inhiben la emisión de luz [Cullis, *et. al.*, 1991]. Varios grupos consideran que es necesario un proceso de saturación de enlaces por medio de oxidación para mejorar la calidad y estabilidad del material.

#### d) Moléculas

Este modelo sugiere que se crean moléculas luminiscente durante la formación del  $P-Si$  y que están presentes en la superficie [Xu, *et al.*, 1992]. En particular, se considera que el siloxano, un polímero de base  $Si/H/O$ , es posiblemente el agente luminiscente debido a que sus propiedades ópticas son muy similares a las del silicio poroso. El espectro de luminiscencia del siloxano recocido a  $400\text{ }^{\circ}C$  está en la misma región espectral que el  $P-Si$ . También el espectro de IR del siloxano recocido y del  $P-Si$  envejecido tienen las mismas bandas de vibración  $Si-Si$ ,  $Si-O$  y  $Si-H$ . Sin embargo, cuando el  $P-Si$  no tiene contacto con oxígeno, aún presenta luminiscencia. Además, el  $P-Si$  expuesto a tratamientos térmicos por arriba de  $1000\text{ }^{\circ}C$  presenta aún luminiscencia, lo cual descompondría el siloxano a temperaturas inferiores.

#### e) Defectos

En el modelo de defectos se genera la luminiscencia tanto en defectos del mismo  $P-Si$  como en una película de  $SiO_2$  que rodea la superficie porosa [Kanemitsu, *et. al.*, 1993]. Este modelo presenta problemas para explicar el incremento de la luminiscencia con el aumento en la porosidad, *i.e.*, la disminución del tamaño del esqueleto, ya que el nivel de energía de tales defectos debiera ser independiente del tamaño de la estructura del  $P-Si$ .

#### f) Estados superficiales

Debido a la gran superficie del  $P-Si$ , se ha propuesto que ella está involucrada en el proceso de emisión de luz. En este modelo se supone que la absorción se debe al confinamiento cuántico en el esqueleto y que la recombinación ocurre en los estados localizados en la superficie de los poros del  $Si$ , ó en la región interfacial entre el  $SiO_2$  y el  $Si$  cristalino, dando lugar a la emisión [Koch, *et. al.*, 1992]. La gran diferencia entre el pico de absorción y el pico de fotoluminiscencia del  $P-Si$  se ha tomado como evidencia de este modelo.

En resumen, hoy en día se piensa que la luminiscencia en el visible del  $P-Si$  se debe por un lado al confinamiento cuántico, el cual incrementa la brecha energética del material, y por otro, a los estados superficiales, los cuales se ubican en dicha brecha y actúan como centros de la luminiscencia.

En este capítulo se ha expuesto el procedimiento para producir el  $P-Si$  y controlar la porosidad del mismo, mientras que en el capítulo anterior se presentó el método teórico para modelar la propagación de la luz en multicapas, por lo que se cuenta con las bases para a continuación construir las multicapas cuasiperiodicas de  $P-Si$ .

## Capítulo 3

# Multicapas cuasiperiódicas fotónicas

Las propiedades ópticas y la microestructura del *P-Si* dependen considerablemente de la resistividad eléctrica del sustrato de *c-Si* a partir del cual se hace la síntesis, del tipo de dopaje (*p* o *n*), de la densidad de corriente, de la composición del electrolito, etc. En particular, el *P-Si* sintetizado en sustratos de *c-Si* tipo *p* de baja resistividad ( $\rho \sim 0.01-0.001 \Omega\text{-cm}$ ) presenta un esqueleto grueso del orden de 10nm [Beale, *et al.*, 1985], sólo una débil fotoluminiscencia en el infrarrojo y tienen la ventaja de que el índice de refracción puede variar en un amplio rango en función de la densidad de corriente aplicada durante la síntesis, para una composición del electrolito dada. Esto ha permitido su empleo en un gran número de estructuras fotónicas predominantemente periódicas [Lugo, *et al.*, 2002][Buyant, *et al.*, 2003][Bisi, *et al.*, 2000]. Recientemente ha surgido el interés en la aplicación del *P-Si* en estructuras de Fibonacci y se ha observado para generaciones grandes (generación 12 de 233 capas) una reducción en la velocidad de grupo en los bordes de la banda [Dal Negro, *et al.*, 2002, 2003][Oton, *et al.*, 2002, 2003], aunque no se aprecia un espectro cuasiperiódico claro. Esto posiblemente sea consecuencia de que las estructuras cuasiperiódicas son muy sensibles a pequeñas variaciones en el camino óptico y el desfaseamiento se hace acumulativo al incrementar el número de capas [Nava, *et al.*, 2003]. Es por ello que en este capítulo se estudia experimentalmente en detalle las propiedades fotónicas de las multicapas de Fibonacci de *P-Si* de sustrato de baja resistividad en función del número de capas.

### 3.1. Síntesis de multicapas de silicio poroso

Las multicapas dieléctricas tienen diversas aplicaciones en dispositivos ópticos tales como: reflectores de Bragg, interferómetros de Fabry-Perot, guías de onda, fotodiodos sensibles al color, cavidades resonantes, entre otros. Estas aplicaciones son posibles empleando *P-Si* debido a que su índice de refracción puede regularse con el grado de porosidad [Pavesi, 1997]. Existen principalmente dos métodos para sintetizar las multicapas de *P-Si*, éstos se basan en el hecho de que el ataque electroquímico es auto limitante y sólo ocurre en las puntas de los poros donde hay mayor concentración de huecos. Es decir, la región donde ya se han formado los poros no se afecta por el subsiguiente ataque electroquímico [Berger, *et al.*, 1994]. Sin embargo, es de esperarse un ligero gradiente de porosidad en la dirección de formación de cada capa [Barla, *et al.*, 1984]. El primer método consiste en atacar electroquímicamente sustratos de *c-Si* dopados periódicamente (ejem.  $p^+p^-p^+...$ ) y entonces aplicar una densidad de corriente constante, en cuyo caso la porosidad y la morfología depende principalmente del grado de dopaje de cada capa. Esto da como resultado multicapas con interfaces bien definidas, aunque es costoso debido a que se requiere de crecimiento epitaxial molecular para construir multicapas de *c-Si* con diferente dopaje. En el segundo proceso se varía periódicamente la densidad de corriente durante el ataque electroquímico de un sustrato homogéneo de *c-Si*, lo que permite crear un perfil de porosidades en función de la densidad de corriente aplicada. Este último método es simple y de bajo costo, por lo que se eligió en este trabajo, sin embargo se requiere de una celda diseñada cuidadosamente y del máximo control de la densidad de corriente y tiempos de ataque para crear multicapas de buena calidad.

El primer paso para producir las multicapas de *P-Si* consiste en determinar el índice de refracción y la velocidad de ataque electroquímico. Esto se efectúa mediante la caracterización en monocapas en función de la densidad de corriente, composición del electrolito y tipo de sustrato de *c-Si*, como se describe a continuación.

#### 3.1.1. Índice de refracción y velocidad de ataque

El *P-Si* se produjo con el ataque electroquímico del *c-Si* en una solución de ácido fluorhídrico (*HF*) empleando el arreglo experimental mostrado en la Figura 2.1. En el proceso de síntesis se usaron sustratos de *c-Si* con orientación (100) tipo *p* dopado con boro, que presentan una resistividad eléctrica ( $\rho$ ) de 0.002-0.005  $\Omega\text{-cm}$ . El electrolito se compone de una solución acuosa de *Etanol:HF:glicerina* en una razón 7:3:1. Cabe mencionar que el *HF* comercial contiene aproximadamente 50% de  $H_2O$ , por lo que la concentración en volumen del *HF* en el electrolito es  $\approx 14\%$ . En estas condiciones, las densidades de corriente apropiadas para dar un buen contraste de índices de refracción en una estructura de multicapas son  $J_A=5\text{mA/cm}^2$  y  $J_B=45\text{mA/cm}^2$  [Agarwal, *et al.*, 2003].

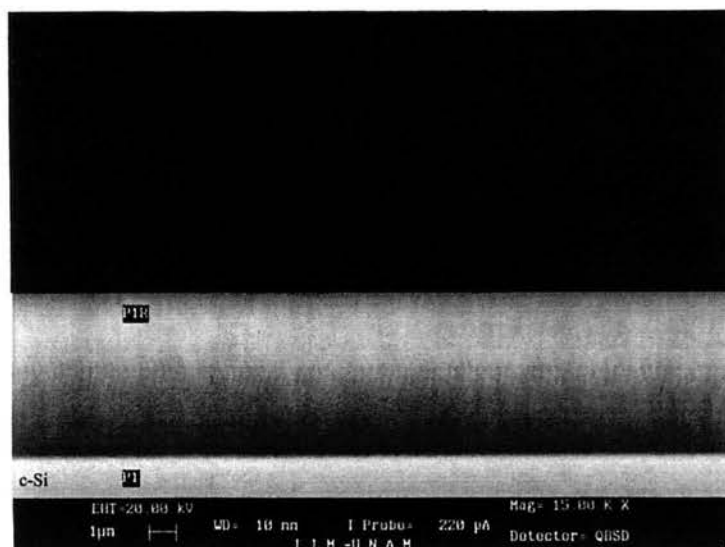


Figura 3.1. Capa de *P-Si* sobre el sustrato *c-Si* con  $\rho : 0.002-0.005 \Omega\text{-cm}$ , para una densidad de corriente de  $J_A=5\text{mA}/\text{cm}^2$  aplicada durante 2000s.

El índice de refracción y la velocidad de ataque del *P-Si* para un tipo de sustrato y composición del electrolito, se miden en muestras de monocapas creadas a una densidad de corriente constante. Después de la síntesis, las muestras se enjuagan con metanol y se secan con un gas inerte a baja presión. Posteriormente, para estabilizar la propiedades del *P-Si*, este se somete a un proceso de oxidación a  $300^\circ\text{C}$  durante 15 min en una atmosfera de bajo contenido de  $\text{O}_2$ . En la Fig. 3.1 se muestra la imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) de la sección transversal de una capa de *P-Si* sobre el sustrato de *c-Si*, producida al aplicar  $J_A$  y en la Fig.3.2 la imagen correspondiente de otra capa sintetizada con  $J_B$ . Dada una densidad de corriente, el espesor de cada capa es función del tiempo, en estos casos fueron  $t_A=2000\text{ s}$  y  $t_B=200\text{ s}$ , a los que corresponden los espesores  $d_A=6.13\mu\text{m}$  y  $d_B=4.21\mu\text{m}$ . La velocidad de ataque ( $v$ ) del *P-Si* es una función lineal del tiempo, ésta se determinó para cada densidad de corriente en una serie de muestras de monocapas, donde se varió el tiempo de ataque y midió el correspondiente espesor, siendo aproximadamente  $v_A=3.5\text{ nm/s}$  y  $v_B=26\text{ nm/s}$ .

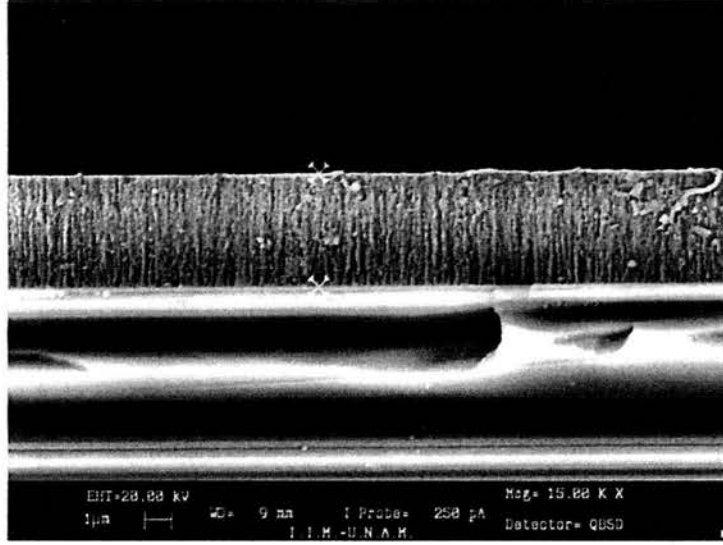


Figura 3.2. Capa de  $P-Si$  de  $\rho : 0.002-0.005 \Omega\text{-cm}$ , para una densidad de corriente de  $J_B=45\text{mA}/\text{cm}^2$  aplicada durante 200s.

La reflectancia de las monocapas de  $P-Si$  sobre el sustrato de  $c-Si$  se midió con un espectro fotómetro de barrido UV-Vis-NIR marca Shimadzu a un ángulo de incidencia de  $5^\circ$ . En las figuras 3.3(a-b) se muestran los espectros de reflectancia experimentales de las capas producidas con  $J_A=5\text{mA}/\text{cm}^2$  y  $J_B=45\text{mA}/\text{cm}^2$ . El índice de refracción del  $P-Si$  para cada densidad de corriente se determinó al aplicar la ecuación (1.37), conociendo la ubicación de los máximos del espectro de reflectancia y el espesor de las capas  $d_A=6.13\mu\text{m}$  y  $d_B=4.21\mu\text{m}$ . En la Figura 3.3(c) se muestra el índice de refracción como función de la longitud de onda para ambas densidades de corriente. Como se puede observar, el índice de refracción del  $P-Si$  en la región del infrarrojo es aproximadamente constante, mientras que aproximadamente a partir de la región visible presentan un notable incremento para ambas densidades de corriente. Para la longitud de onda  $\lambda=650\text{nm}$  tiene un valor aproximado de  $\eta_A \simeq 2.3$  y  $\eta_B \simeq 1.4$ .

Debido a que el tamaño de los poros del  $P-Si$  es mucho menor que la longitud de onda de la luz, la porosidad se puede estimar mediante la relación

$$\eta_{P-Si} = (\eta_{Si} - 1)(1 - p) + 1, \quad (3.1)$$

donde  $\eta_{Si}$  es el índice de refracción del  $c-Si$  y  $p$  la porosidad del  $P-Si$ . Tomando  $\eta_{Si}=3.4$ ,  $\eta_A \simeq 2.3$  y  $\eta_B \simeq 1.4$ , se estima que las porosidades de las muestras son  $p_A \simeq 45\%$  y  $p_B \simeq 83\%$ .

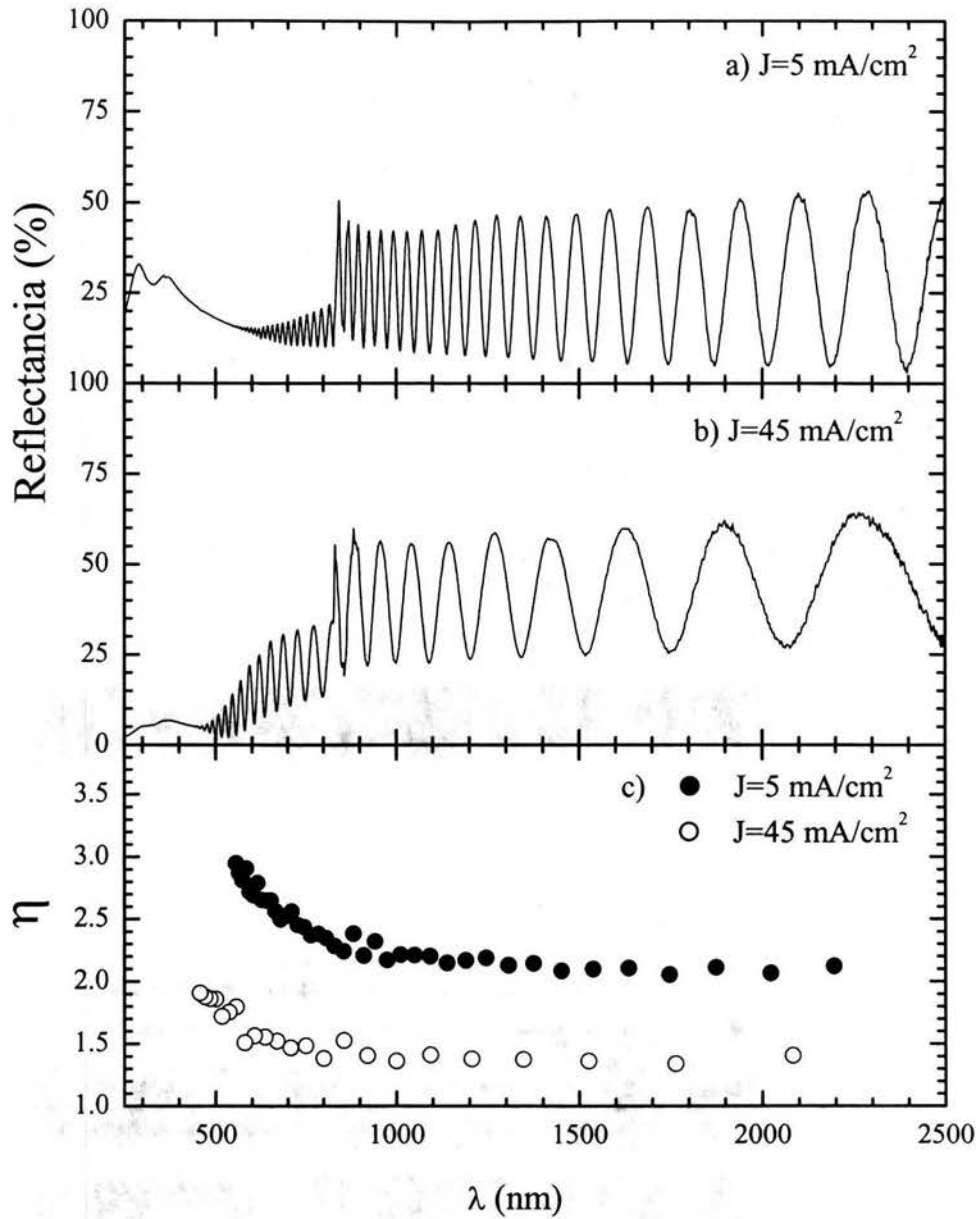


Figura 3.3. Espectro de reflectancia (a y b) e índice de refracción (c) de monocapas de *P-Si* de  $\rho : 0.002-0.005 \Omega\text{-cm}$  sintetizadas con  $J_A = 5 \text{ mA/cm}^2$  y  $J_B = 45 \text{ mA/cm}^2$ .



### 3.1.2. Multicapas de Fibonacci

Las multicapas cuasiperiódicas de *P-Si* se sintetizaron al alternar la densidad de corriente en la secuencia de Fibonacci como  $J_A J_B J_A J_A J_B \dots$  durante el ataque electroquímico de un sustrato homogéneo de *c-Si*. Previo a la síntesis, se deposita una película de Al en el sustrato de *c-Si* para asegurar un buen contacto eléctrico. El espesor de las capas se fija en función del camino óptico que debe cumplir. En este caso, el efecto de la cuasiperiodicidad es más intenso si el camino óptico de cada capa es igual a un cuarto de longitud de onda, esto es  $\eta_A d_A = \eta_B d_B = \lambda_0/4$ . Si se considera  $\lambda_0 = 650 \text{ nm}$ ,  $\eta_A = 2.3$  y  $\eta_B = 1.4$ , se espera que las capas tengan un espesor aproximado de  $d_A = 70 \text{ nm}$  y  $d_B = 116 \text{ nm}$ . Cabe mencionar que las multicapas sintetizadas en sustratos de baja resistividad presentadas en esta sección no luminescen en el visible y que el valor de  $\lambda_0 = 650 \text{ nm}$  se eligió en función de la máxima emisión del *P-Si* de las multicapas luminiscentes que se presentaran en el siguiente capítulo, ver Fig. 4.15, a fin comparar con los espectros en la misma región. De esta forma, dado  $\lambda_0$  y tomando las velocidades de ataque para cada densidad de corriente como  $v_A = 3.5 \text{ nm/s}$  y  $v_B = 26 \text{ nm/s}$ , los tiempos de ataque deben ser  $t_A = 23 \text{ s}$  y  $t_B = 5 \text{ s}$ . Además, resulta conveniente hacer una pausa entre capa y capa con un tiempo de descanso  $t_d = 5 \text{ s}$  para permitir la recirculación del electrolito [Agarwal, *et al.*, 2003].

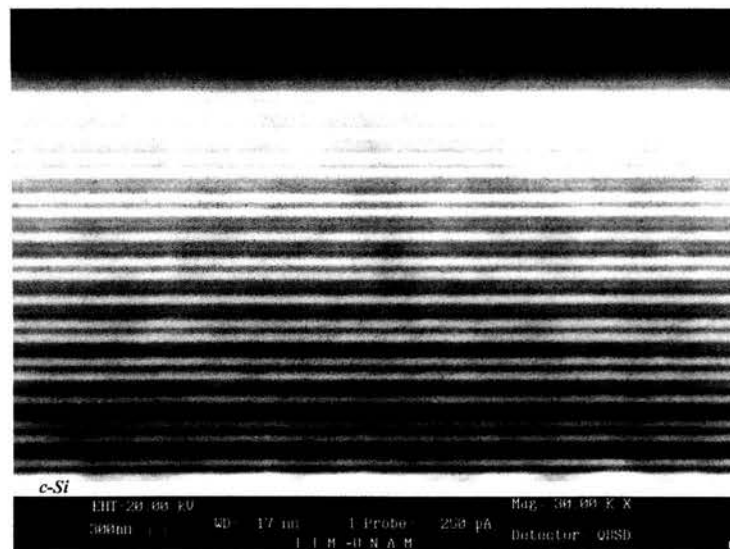


Figura 3.4. Multicapa de *P-Si* tipo  $p^+$  en secuencia de Fibonacci de generación 10 (89 capas), sintetizadas con  $J_A = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_A = 23 \text{ s}$ ,  $J_B = 45 \text{ mA/cm}^2$  y  $t_B = 5 \text{ s}$ .

En la figura 3.4 se muestra la imagen del SEM del corte transversal de una multicapa de Fibonacci de generación  $F_{10}$  (89 capas) sobre el sustrato de *c-Si*. En esta imagen se aprecian una serie de franjas claras y oscuras, las bandas claras corresponde a las capas del tipo A (baja porosidad) y las bandas oscuras a las capas del tipo B (alta porosidad). La serie inicia en la parte superior de la figura (ABAAB...) y termina sobre el sustrato

de *c-Si*, región inferior. Es claro que se tienen capas planas e interfaces bien definidas en toda la estructura. En consecuencia, se espera una buena coincidencia entre el espectro de reflectancia experimental y el teórico calculado en el capítulo 1, como se muestra en la siguiente sección.

## 3.2. Reflectancia en multicapas de Fibonacci

En la figura 3.5 se muestran los espectros de reflectancia en función de  $\lambda$  de las multicapas en secuencia de Fibonacci para las generaciones (a)  $F_5$  (de 8 capas) a la (g)  $F_{11}$  (de 144 capas). La línea negra corresponde a los espectros medidos experimentalmente y la línea gris a los calculados teóricamente. En el cálculo se empleó el método de la matriz de transferencia presentado en la sección 1.3 y se consideraron las condiciones de frontera aire en un extremo de la multicapa y el sustrato de *c-Si* en el otro (con un índice de refracción de 3.4 y  $\lambda_0=650nm$ ). Nótese que en general existe una buena concordancia entre la teoría y el experimento, teniendo únicamente tres parámetros ajustable  $\lambda_0$ ,  $\eta_A$  y  $\eta_B$ , donde los dos últimos se determinaron experimentalmente en muestras de monocapas y se han supuesto constantes  $\eta_A$  y  $\eta_B$  en todo el espectro. Se observa que para  $\lambda > \lambda_0$ , todos los máximos de reflectancia y sus intensidades se predicen correctamente, con un ligero desfase debido a que se ha supuesto constante el Índice de refracción del *P-Si* y en realidad presenta una pequeña variación, como se puede ver en la gráfica 3.3. A medida que decrece  $\lambda < \lambda_0$ , los picos van perdiendo definición debido a la gran dispersión de índice de refracción para longitudes de onda cortas y al desfase acumulativo conforme aumenta en número de capas. Cuando la longitud de onda es menor a  $360 nm$ , que corresponde a la región ultravioleta, no hay una relación entre los espectros teórico y experimental, debido a que el *P-Si* presenta una fuerte absorción en esa región.

En la figura 3.6 se muestran los mismos espectros que en la figura anterior ahora como función de  $\lambda_0/\lambda$ . Teóricamente se predice la auto similaridad de los espectros cada seis generaciones en torno a  $\lambda_0/\lambda=1$ , ver Fig. 1.6. Como se puede observar en las figuras 3.6(a) y 3.6(g), que corresponden respectivamente a las series  $F_5$  y  $F_{11}$ , hay una clara autosimilaridad de los espectros teóricos, mientras que experimentalmente dicha autosimilaridad es menos evidente. El principal problema radica en que los espectros de reflectancia de las multicapas cuasiperiódicas son muy sensibles a pequeñas variaciones en el camino óptico. Las variaciones del índice de refracción del *P-Si* modifican la longitud del camino óptico, en especial se acentúan desde la región visible hasta el ultravioleta, con lo que se altera la condición de un cuarto de longitud de camino óptico de las capas. Conforme se incrementa el número de capas, el desfase en el camino óptico se hace acumulativo. Para mostrar este efecto, en la figura 3.7 se presenta el espectro teórico de una multicapa de Fibonacci de generación 10 con variaciones en el camino óptico, (a) corresponde a la condición ideal  $\eta_A d_A = \eta_B d_B = \lambda_0/4$ , (b) a la condición  $\eta_A d_A = \lambda_0/4.5$  y  $\eta_B d_B = \lambda_0/4$  y por último (c) a  $\eta_B d_B = \lambda_0/4$  y  $d_A = \lambda_0/5.6$  con  $\eta_A(\lambda)$ .

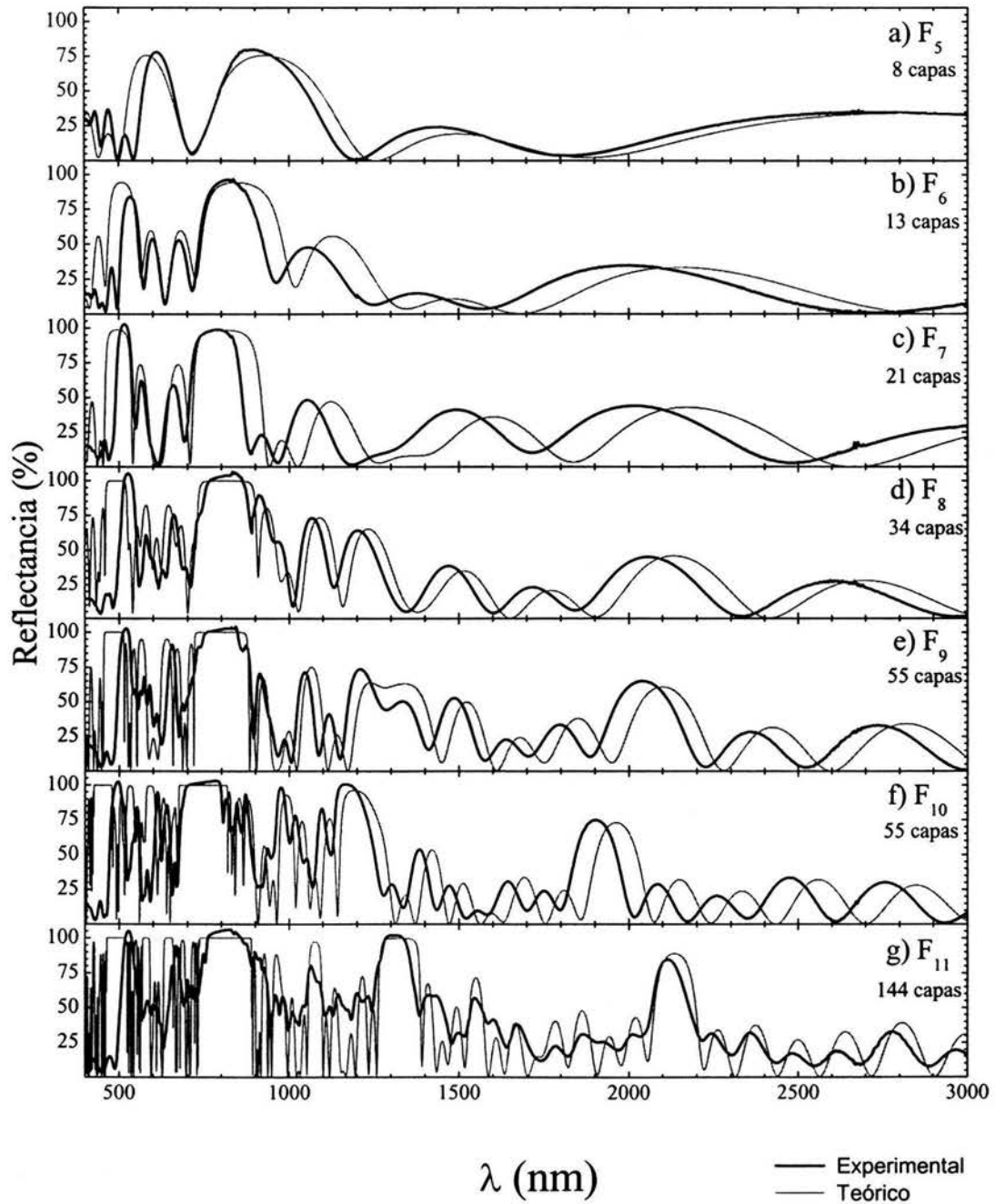


Figura 3.5. Espectro de reflectancia teórico y experimental como función de  $\lambda$  de la multicapa de Fibonacci para las generaciones  $F_5$  a  $F_{11}$ .

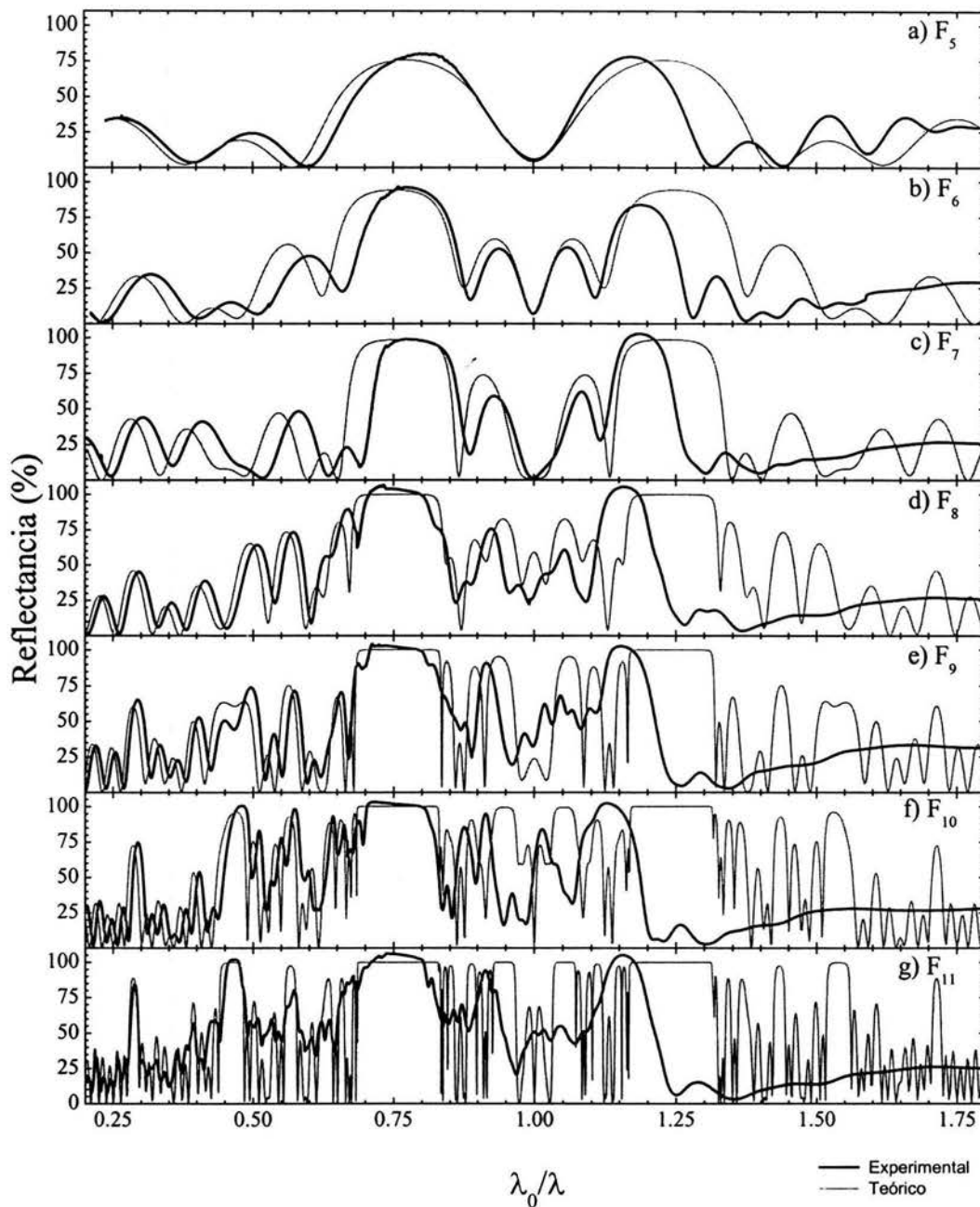


Figura 3.6. Espectro de reflectancia teórico y experimental como función de  $\lambda_0/\lambda$  de la multicapa de Fibonacci para las generaciones  $F_5$  a  $F_{11}$ .

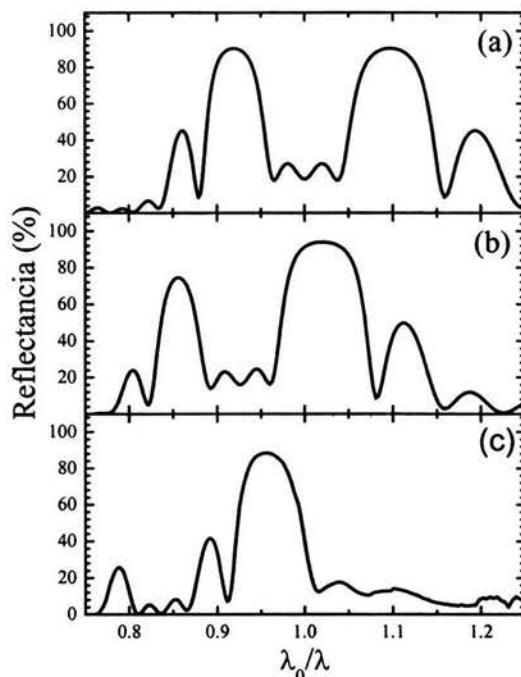


Figura 3.7. Espectro de reflectancia teórico de una multicapa de Fibonacci de generación 6 (13 capas) con variaciones en el camino óptico (a)  $\eta_A d_A = \eta_B d_B = \lambda_0/4$ , (b)  $\eta_A d_A = \lambda_0/4,5$  y  $\eta_B d_B = \lambda_0/4$ , (c)  $\eta_B d_B = \lambda_0/4$  y  $d_A = \lambda_0/5,6$  con  $\eta_A(\lambda)$ .

De lo anterior se concluye en estas condiciones experimentales, es posible construir multicapas de Fibonacci de *P-Si* para generaciones pequeñas, posiblemente de hasta 89 capas. Sin embargo, si se hacen combinaciones de Fibonacci se puede acentuar el efecto de la cuasiperiodicidad en generaciones relativamente pequeña. Por ejemplo, la multicapa de Fibonacci ( $F_{j-1} \oplus F_{j-2}$ ) unida con su serie de espejo ( $F_{j-2} \oplus F_{j-1}$ ) forma la serie de Fibonacci combinada ( $F_{j-1} \oplus F_{j-2} \oplus F_{j-2} \oplus F_{j-1}$ ). Teóricamente se esperan una especie de filtros de frecuencia muy delgados donde la transmisión es perfecta, *i. e.*, la reflectancia es cero, ver figura 1.7. Esta combinación de capas de Fibonacci se construyó experimentalmente para  $j=7$ , con las condiciones de síntesis descritas en la sección 3.2. En este caso la estructura consta de 42 capas, 26 capas tipo A y 16 tipo B. En la figura 3.8 se presenta el espectro de reflectancia teórico y experimental de una multicapa de *P-Si* en la secuencia de Fibonacci combinada. En general, los espectros muestra una buena concordancia entre los resultados teóricos y experimentales. Se observa un ligero desfase en torno a  $\lambda_0/\lambda=1$  hacia longitudes de onda  $\lambda > \lambda_0$ , debido a la dispersión del índice de refracción del *P-Si* y evidentemente una pérdida de coherencia para  $\lambda < \lambda_0$ , que se acentúa al acercarse a la región ultravioleta donde hay absorción de *P-Si*. También se observa la reducción en el ancho de los picos predicho teóricamente, aunque no alcanzan

el mínimo de reflectancia. Este mismo problema ha sido observado en microcavidades periódicas de *P-Si* formadas por espejos de Bragg y se presume es debido a la dispersión de Rayleigh en el esqueleto del *P-Si* [Toledo, *et. al*, 2004].

En resumen, las multicapas de *P-Si* sintetizadas a partir de sustratos de baja resistividad muestran interfaces planas muy bien definidas, con un alto contraste de índices de refracción del orden de  $\eta_A/\eta_B=2.3/1.4$  y no presentan emisión luminiscente en la región visible. Así mismo, los espectros de reflectancia teórico y experimental muestran una buena concordancia, aún cuando se ha supuesto constante los índices de refracción de las capas de *P-Si*. Aún para generaciones grandes se pudieron reproducir los espectros de reflectancia con casi todos los picos del espectro predichos por la teoría en la región del infrarrojo, como se muestra en la figura 3.6(g) para una multicapa de Fibonacci de 144 capas. Aunado a esto, durante este trabajo de investigación se encontró que ciertas combinaciones de secuencias de Fibonacci pueden generar estados transparentes con ancho de banda extremadamente delgado que se podría emplear como filtros policromáticos. En general, las multicapas cuasiperiódicas representan una alternativa interesante en la generación de filtros ópticos, en comparación con las multicapas periódicas, puesto que dichos picos están estructurados por generaciones en un espectro fractal.

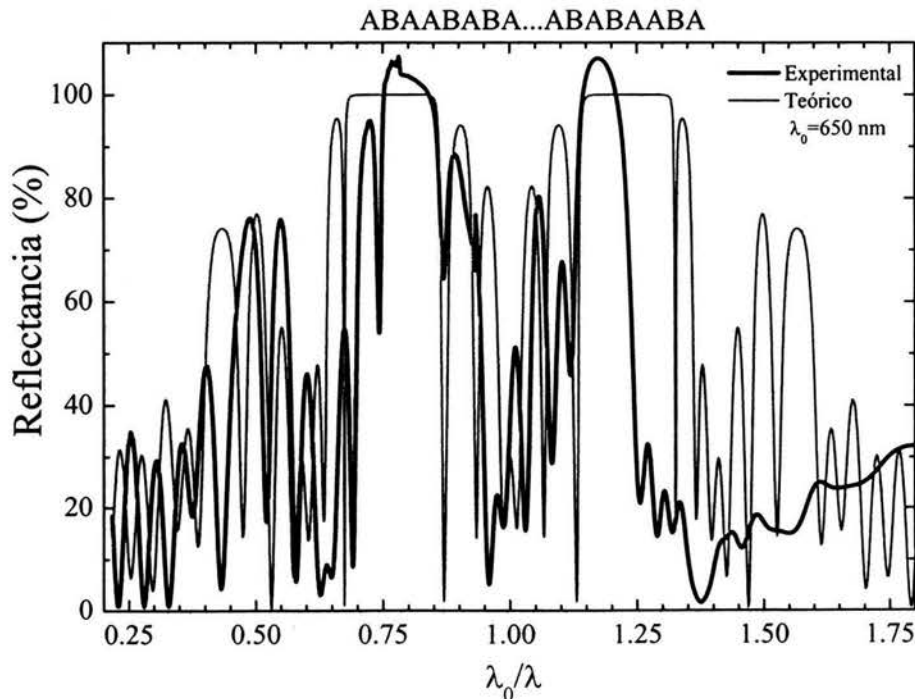


Figura 3.8. Reflectancia en combinaciones de secuencias de Fibonacci ( $F_{j-1} \oplus F_{j-2}$ ) con Fibonacci Reflejado ( $F_{j-2} \oplus F_{j-1}$ ) para la generación  $j=7$  ( $\eta_A=2.3$  y  $\eta_B=1.4$ ).



## Capítulo 4

# Multicapas cuasiperiódicas luminiscentes

El descubrimiento en 1990 de la emisión luminiscente del *P-Si*, hoy aceptada como un efecto de confinamiento cuántico, generó mucha expectación sobre la posibilidad de construir dispositivos optoelectrónicos para continuar con la tecnología en base al silicio. En los últimos años ha habido un gran avance en el procesamiento de multicapas de *P-Si* con contrastes de índices de refracción, que ha permitido su aplicación en el área de la fotónica. Sin embargo, pese al enorme interés en combinar las propiedades ópticas y luminiscentes, parece haber una competencia entre ambas. En general, el *P-Si* sintetizado a partir de sustratos de *c-Si* tipo  $p$  presenta ramificaciones tipo dendritas y el grosor del esqueleto varía dependiendo de la resistividad eléctrica del sustrato de *c-Si*, la densidad de corriente aplicada, la temperatura y la composición del electrolito. En el *P-Si* tipo  $p^+$  ( $\rho \simeq 0.001 \Omega\text{-cm}$ ) el espesor del esqueleto es aproximadamente de 10 a 20 nm [Beale, *et al.*, 1985] y presenta excelentes propiedades ópticas para aplicaciones fotónicas, como se ha mostrado en el capítulo anterior, aunque sólo una baja luminiscencia en la región del infrarrojo. Por el contrario, el grosor de esqueleto del *P-Si* obtenido a partir de sustratos de tipo  $p^-$  ( $\rho \simeq 10 \Omega\text{-cm}$ ) está en el rango de 5 nm [Beale, *et al.*, 1985] y su luminiscencia se puede manifestar en un amplio rango del espectro, que va desde el infrarrojo, el visible y se acerca al ultravioleta. En muestras de *P-Si* sintetizadas en la oscuridad a partir de sustratos de *c-Si* tipo  $p^+$ , la fotoluminiscencia presenta un corrimiento hacia el rojo y la intensidad es varios órdenes de magnitud menor en comparación con muestras sintetizadas en sustratos de baja resistividad (tipo  $p^-$ ) con el mismo grado de porosidad [Cullis, *et al.*, 1997]. En sustratos tipo  $p^-$ , la longitud de onda de la emisión presenta un corrimiento hacia el azul, pudiendo alcanzar una eficiencia hasta del 10 %, dependiendo de las variaciones en las condiciones del ataque electroquímico, tales como la densidad de corriente, la reducción en la concentración de *HF* y la intensidad de la iluminación durante la formación de *P-Si*. Sin embargo, no se ha reportado la aplicación de multicapas luminiscentes de *P-Si* debido a las dificultades que se presentan en la síntesis de



sustratos de alta resistividad, la baja concentración de hueco [Mulloni, *et al.*, 1999] y a que la misma nanoestructura que limita el flujo del electrolito. Es decir, la luminiscencia y el contraste de índices de refracción que permitirían su aplicación en dispositivos fotónicos activos se manifiesta por separado en diferentes condiciones de formación de *P-Si*. Debido a ello, se investigaron las condiciones de síntesis en función de la resistividad del sustrato y composición del electrolito apropiadas para crear multicapas luminiscentes en la región visible y su aplicación en multicapas de Fibonacci.

## 4.1. Síntesis en sustratos de alta resistividad

Una de las características del *P-Si* es que su índice de refracción puede regularse con el grado de porosidad, lo cual hace factible el diseño de materiales fotónicos. Actualmente, en las aplicaciones del *P-Si* como material fotónico se emplean sustratos de *c-Si* tipo *p* de baja resistividad ( $\rho \sim 0.01 \Omega\text{-cm}$ ) a partir de los cuales es posible crear un alto contraste de índices de refracción. No obstante, en este caso presentan una baja luminiscencia y sólo en la región del infrarrojo. Por el contrario, en la literatura se reporta que el *P-Si* sintetizado a partir de sustratos de *c-Si* tipo *p* de alta resistividad ( $\rho \sim 10 \Omega\text{-cm}$ ) presentan un alta emisión luminiscente en la región visible, no obstante es difícil producir multicapas debido a la baja concentración de huecos.

Como se ha visto en el capítulo anterior, si se parte de sustratos de *c-Si* de baja resistividad tipo *p*<sup>+</sup> se pueden sintetizar multicapas de *P-Si* alternando la densidad de corriente durante el ataque electroquímico. Con ello es posible crear una estructura con el suficiente contraste de índices de refracción entre capas adecuado para aplicaciones fotónicas. En ese caso, la alta densidad de portadores de carga positivos, *i.e.* huecos, que se acumula en las puntas o defectos del sustrato facilitan la reacción electroquímica. Este mismo proceso electroquímico se puede emplear para crear multicapas en sustratos de *c-Si* de alta resistividad (tipo *p*<sup>-</sup>) que sean luminiscentes, aunque resulta más complejo debido a que se tiene una baja densidad de huecos, además que la propia nano estructura porosa limita el flujo del electrolito durante la reacción electroquímica. Existen pocos reportes en la literatura acerca de la síntesis de multicapas de *P-Si* partiendo de sustratos de *c-Si* con bajo nivel de dopaje, debido a que en general sólo se puede obtener un contraste bajo de índices de refracción entre capas, además que estas presentan una rugosidad alta [Mulloni, *et al.*, 1999] y no hay una interfaz plana. Es por ello que se requiere investigar las condiciones óptimas de síntesis en función de la resistividad del sustrato, la densidad de corriente y la composición del electrolito para crear multicapas de *P-Si* luminiscentes. Con este propósito, se probaron sustratos de *c-Si* tipo *p* dopados con boro y una orientación (100) con diferentes valores de resistividad eléctrica, estos fueron 10, 5-7 y 1  $\Omega\text{-cm}$  para garantizar la emisión fotoluminiscente en la región visible del espectro. La composición del electrolito se varió hasta encontrar el máximo contraste de índices de refracción en función de la densidad de corriente y producir capas con interfaces planas.

### 4.1.1. Resistividad de $10 \Omega\text{-cm}$

En la primer etapa de este estudio se fabricaron monocapas de *P-Si* luminiscentes en las que se emplearon sustratos de *c-Si* tipo *p* con una resistividad eléctrica de  $10 \Omega\text{-cm}$  y un electrolito compuesto de la solución acuosa de *Etanol:HF:glicerina* en una razón de 7:7:1. La menor densidad de corriente se mantuvo en  $J_A=5\text{mA}/\text{cm}^2$  y se midió por elipsometría un índice de refracción de  $\eta_A=2.15$  con  $\lambda=632\text{nm}$ . La velocidad de ataque se estimó mediante la medición del espesor de una serie de monocapas en función del tiempo de ataque, obteniendo un valor aproximado  $v_A=2\text{nm}/\text{s}$ . La mayor densidad de corriente se eligió como la máxima con la que se puede formar una capa sin que ésta se fracture durante el secado, en este caso  $J_B=60\text{mA}/\text{cm}^2$ , que corresponde un índice de refracción de  $\eta_B=1.6$  a  $\lambda=632\text{nm}$  y una velocidad de ataque  $v_B=30\text{nm}/\text{s}$ . En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran las imágenes del SEM del corte transversal de las capas sintetizadas con  $J_A=5\text{mA}/\text{cm}^2$  y  $J_B=60\text{mA}/\text{cm}^2$ , respectivamente. Es importante mencionar que la estructura del *P-Si* obtenida con  $J_B=60\text{mA}/\text{cm}^2$  es muy frágil por lo que las muestras se sumergen en pentanol después del ataque electroquímico, permitiendo por varias horas que este penetre en la estructura porosa, para posteriormente dejarlas que sequen por la evaporación natural del pentanol.

En la figura 4.3 se muestra la dependencia del índice de refracción como función de la longitud de onda para  $J_A=5\text{mA}/\text{cm}^2$  y  $J_B=60\text{mA}/\text{cm}^2$  obtenido mediante el espectro de reflectancia en monocapas. Como se puede apreciar, el índice de refracción se incrementa al disminuir la longitud de onda, de forma similar a las muestras con sustratos de *c-Si* de baja resistencia. Sin embargo, el contraste de índices de refracción en este caso  $u_{10 \Omega\text{-cm}}=\eta_A/\eta_B=1.6/2.15$  es ligeramente menor que el obtenido en sustratos de baja resistividad  $u_{0,002 \Omega\text{-cm}}=\eta_A/\eta_B=1.4/2.3$ . Además, debido a que las muestras producidas con  $J=60\text{mA}/\text{cm}^2$  son altamente porosas ( $\sim 90\%$ ), la estructura es muy frágil y presenta una superficie poco plana.

En estas condiciones se produjeron las multicapas de Fibonacci con las densidades de corriente  $J_A=5\text{mA}/\text{cm}^2$  y  $J_B=60\text{mA}/\text{cm}^2$ . Los espesores de cada capa son  $d_A=98\text{nm}$  y  $d_B=132\text{nm}$  para un cuarto de longitud de onda de camino óptico ( $\eta d=\lambda_0/4$ ) con  $\lambda_0=850\text{nm}$ . Los tiempos de ataque electroquímico para producir los espesores de cada capa son  $t_A=45\text{s}$  y  $t_B=4\text{s}$ . En la figura 4.4 se muestra una imagen del SEM del corte transversal de la multicapa de Fibonacci de generación  $F_9$  (55 capas) sobre el sustrato de *c-Si*. La serie de capas inicia en la parte superior de la figura (ABAAB...) y termina sobre el sustrato de *c-Si*. En esta imagen se aprecia claramente una deformación de las capas y una serie de canales que se acentúa con la profundidad. Cabe mencionar que la deformación de las capas se observa también en las multicapas sintetizadas a partir de *c-Si* de baja resistividad y en ese caso son menos pronunciadas, posiblemente debido a que los poros del *P-Si* son más gruesos.

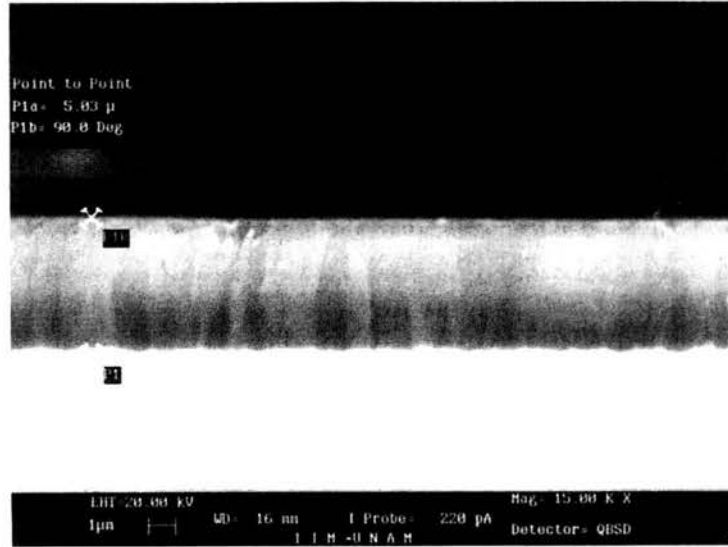


Figura 4.2. Capa de *P-Si* de  $\rho : 10 \Omega\text{-cm}$  sintetizada en una solución de 7:7:1 con una densidad de corriente de  $J_A=5\text{mA}/\text{cm}^2$  aplicada durante 1500s.

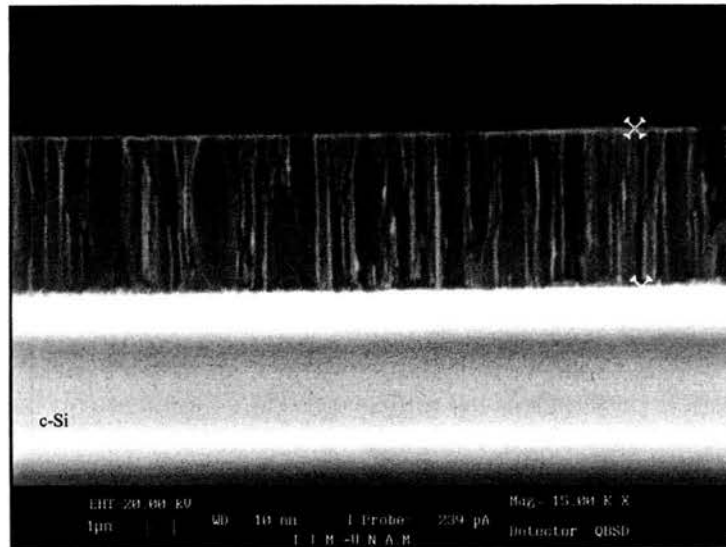


Figura 4.2. Capa de *P-Si* de  $\rho : 10 \Omega\text{-cm}$  sintetizada en una solución de 7:7:1 con una densidad de corriente de  $J_B=60\text{mA}/\text{cm}^2$ .

La deformación de las capas y formación de canales mostrada en la figura 4.4 se debe posiblemente a una inestabilidad de tipo Saffman. Esta se presentan en la interfaz de medios viscosos cuando fluyen por un medio poroso o recintos confinados en una escala pequeña. El origen de la formación de canales en forma de dedos se puede ilustrar por el flujo dentro de una celda de Hele-Shaw, que consta de un par de porta objetos separados por una distancia pequeña, dentro del cual se colocan dos fluidos de diferente viscosidad

separados por una interfaz. Al ejercer una presión lentamente sobre el fluido de menor viscosidad, éste empuja al de mayor viscosidad desplazándolo completamente tal que la interfaz entre ambos avanza uniformemente. Cuando se incrementa la velocidad de desplazamiento se generan puntos de inestabilidades, donde el fluido de menor viscosidad avanza rápidamente en comparación con otros puntos, formando ramificaciones viscosas conocidas como dedos de Saffman [Saffman, 1958][Homsy, 1987]. La forma de la interfaz entre los fluidos depende de varios parámetros, tales como la tensión superficial, la velocidad del flujo, el ancho del ducto o tamaño de los poros y la viscosidad [Corvera, *et al.*, 2004]. En nuestro caso el sistema es más complejo, pero se puede hacer una analogía al considerar que la solución electrolítica puede desplazar al *c-Si* mediante la reacción electroquímica. Una posibilidad para reducir la velocidad de la reacción electroquímica consiste en incrementar la viscosidad del electrolito para frenar el frente y reducir la formación de los dedos de Saffman. La interpretación del fenómeno de esta forma dio paso a la solución del problema al añadir glicerina a la solución electrolítica para incrementar la viscosidad y reducir este efecto negativo, como se verá a continuación.

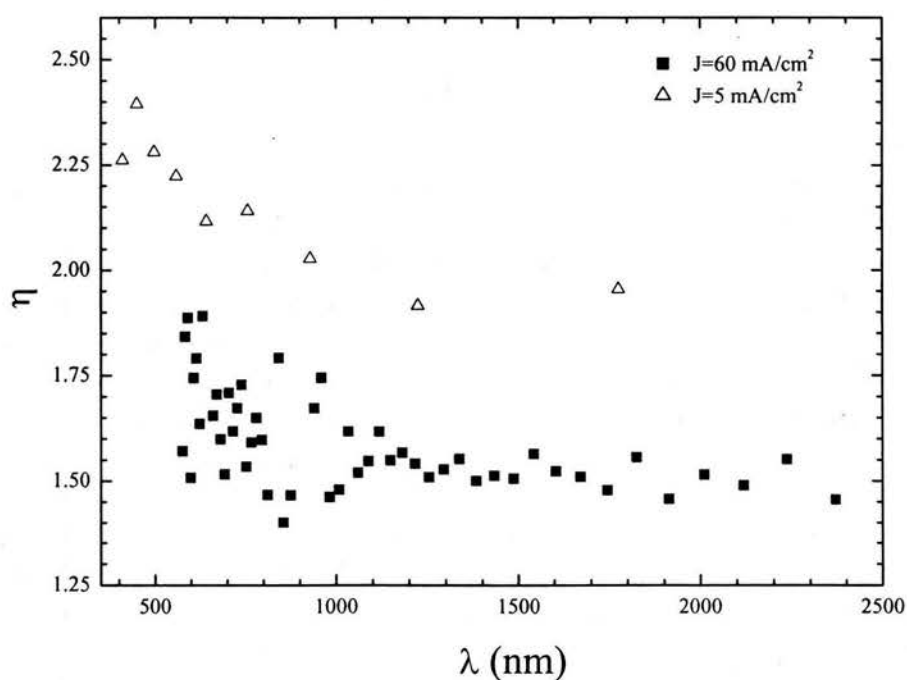


Figura 4.3. Índice de refracción del *P-Si* de  $\rho : 10 \Omega\text{-cm}$  sintetizado en un electrolito de concentración 7:7:1.

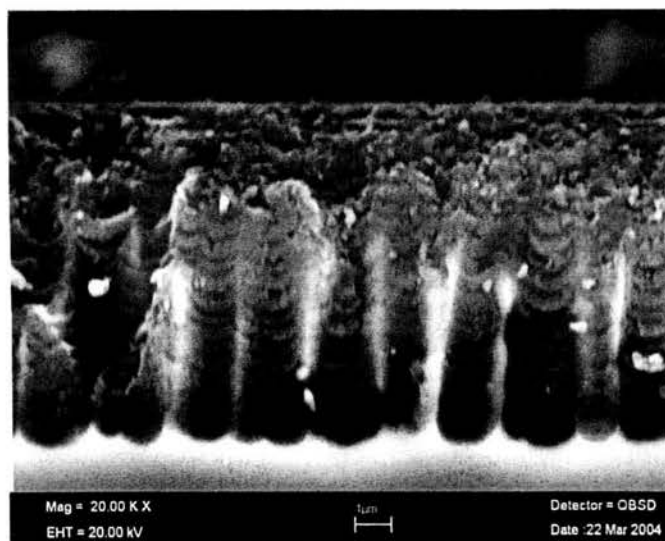


Figura 4.4. Multicapa de  $P-Si$  tipo  $p^-$  ( $10 \Omega\text{-cm}$ ) en secuencia de Fibonacci de generación 9 (55 capas), con  $J_A=5\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $t_A=45\text{s}$  y  $J_B=60\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $t_B=4\text{s}$ .

#### 4.1.2. Resistividad de 5-7 $\Omega\text{-cm}$

En la segunda etapa de síntesis, se incrementó la concentración de glicerina y se varió la composición del electrolito *etanol:HF:glicerina* en una razón de 7:5:2. Además, se emplearon sustrato de  $c-Si$  tipo  $p$  de resistividad eléctrica de 5-7  $\Omega\text{-cm}$ . Como se ha mencionado, la velocidad de ataque y las propiedades ópticas del  $P-Si$  dependen de las condiciones de la síntesis, por lo que en cada cambio de composición del electrolito y resistividad del sustrato es necesario caracterizar nuevamente al  $P-Si$  en las condiciones específicas. Se encontró, que para esta composición del electrolito, la máxima densidad de corriente que se puede aplicar sin producir el electropulido de la muestra es del orden de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ . De tal forma que las densidades de corriente para estas condiciones de síntesis se fijaron como  $J_A=2.5\text{mA}/\text{cm}^2$  y  $J_B=30\text{mA}/\text{cm}^2$ . La velocidad de ataque del  $P-Si$  se determinó para cada densidad de corriente en una serie de muestras de monocapas, donde se varió el tiempo de ataque y el correspondiente espesor, siendo aproximadamente  $v_A=1.8 \text{ nm/s}$  y  $v_B=22 \text{ nm/s}$ . En estas condiciones, el contraste de índices de refracción está limitado, ya que al bajar la concentración de  $HF$  y aumentar la viscosidad se produce el electropulido de  $c-Si$  a una densidad de corriente menor y se reduce el rango de variación de esta, por consiguiente el contraste de índices que se puede generar [Lehman, 2002].

En la figura 4-5 se muestra el índice de refracción del  $P-Si$  como función  $\lambda$  de las monocapas producidas con las densidades de corriente  $J_A=2.5\text{mA}/\text{cm}^2$  y  $J_B=30\text{mA}/\text{cm}^2$ . Se puede apreciar la reducción en el contraste de índices de refracción del  $P-Si$ , siendo aproximadamente  $n_{5-7 \Omega\text{-cm}}=n_A/n_B=1.7/1.4$  con  $\lambda=850 \text{ nm}$ , en relación al caso anterior y con el  $P-Si$  producido con sustratos  $p^+$  (Fig. 3.3).

En estas condiciones de síntesis se construyeron multicapas en la secuencia de Fibonacci, donde los tiempos de ataque electroquímico fueron  $t_A=80s$  y  $t_B=7s$  con  $\lambda_0=850nm$ . En la figura 4.6 se muestra una imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) del corte transversal de una multicapa de Fibonacci de generación 8 con 34 capas. Como se puede apreciar, el cambio en composición del electrolito al incrementar la porción de glicerina, reduce la formación de los dedos de Saffman, no obstante aún se aprecia una ligera deformación de las últimas capas. Además, la imagen muestra que las primeras capas del tipo B (bandas oscuras) se colapsa, posiblemente por la fragilidad de la estructura para esa densidad de corriente, por lo que sólo aparecen 10 capas oscuras (tipo B) en lugar de las trece que corresponden a esta generación de Fibonacci.

Los resultados de esta sección, muestran una mejora significativa en la formación de las capas, aunque este persiste, en menor grado que el caso anterior, al incrementar el número de capas. Continuando con la interpretación de la deformación de las capas como una inestabilidad de tipo Saffman, se puede incrementar un poco el límite inferior de la densidad de corriente para ensanchar los poros de estas capas y reducir otro tanto el límite superior para darle mayor rigidez a la estructura, como se verá a continuación.

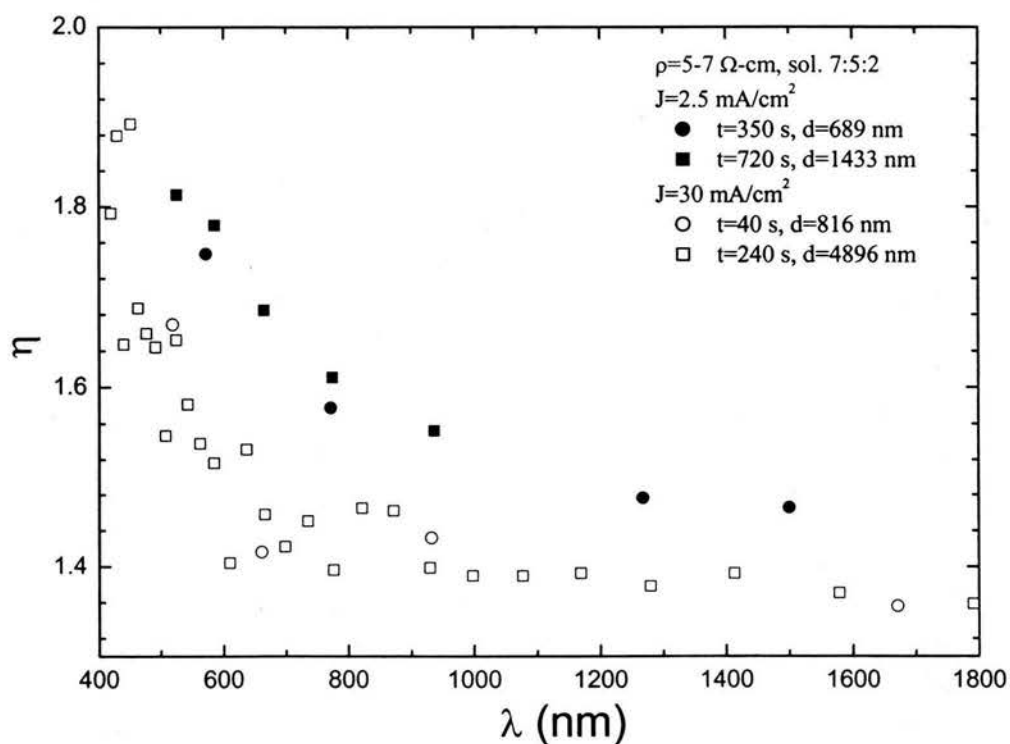


Figura 4.5. Índice de refracción del *P-Si* de  $\rho : 5 - 7 \Omega\text{-cm}$  sintetizado en un electrolito de concentración 7:5:2.

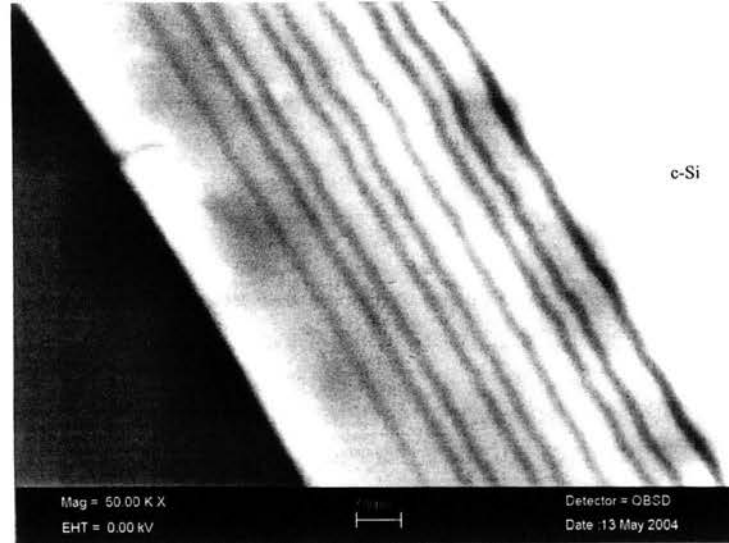


Figura 4.6. Multicapa de *P-Si* tipo  $p^-$  ( $5 - 7 \Omega\text{-cm}$ ) en secuencia de Fibonacci de generación 7 (21 capas), con  $J_A=2.5\text{mA/cm}^2$ ,  $t_A=80\text{s}$  y  $J_B=30\text{mA/cm}^2$ ,  $t_B=7\text{s}$ . Sol. 7:5:2.

### 4.1.3. Resistividad de $1 \Omega\text{-cm}$

En esta última etapa de síntesis se emplearon sustrato de *c-Si* tipo *p* con una resistividad eléctrica de  $1 \Omega\text{-cm}$  y un electrolito compuesto de la solución acuosa de *Etanol:HF:glicerina* en una razón de 7:5:2, como en el caso anterior. La menor densidad de corriente se incrementó a  $J_A=5\text{mA/cm}^2$ , para abrir los poros en estas capas, mientras que el límite superior de la densidad de corriente se redujo a  $J_B=28\text{mA/cm}^2$ , para darle mayor rigidez mecánica a la estructura. En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestran las imagen del SEM del corte transversal de las monocapas sintetizadas con  $J_A=5\text{mA/cm}^2$  y  $J_B=28\text{mA/cm}^2$ , respectivamente. Los índices de refracción determinados mediante las mediciones del espectro de reflectancia en monocapas para estas dos densidades de corriente se muestra en la figura 4.9. La velocidad de ataque en estas condiciones de síntesis fueron  $v_A=3.5\text{nm/s}$  y  $v_B=18\text{nm/s}$ .

Bajo estas condiciones de resistividad del sustrato y composición del electrolito se construyeron las multicapas de Fibonacci sintetizadas con  $J_A=5\text{mA/cm}^2$  y  $J_B=28\text{mA/cm}^2$ , donde los tiempos de ataque fueron  $t_A=27\text{s}$  y  $t_B=6\text{s}$  para cumplir con la condición de un cuarto de longitud de onda de camino óptico de  $\lambda_0=650\text{nm}$ . Es importante mencionar que  $\lambda_0$  se modificó en relación a los dos casos anteriores con el fin de que la emisión luminiscente coincidiera con el centro de fractalidad de estructura de Fibonacci, como se verá en la siguiente sección.

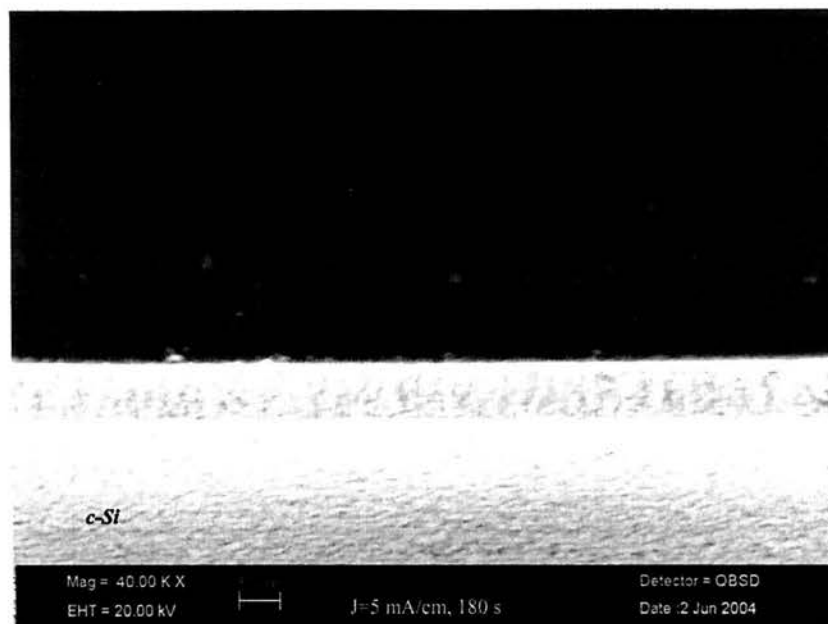


Figura 4.7. Capa de *P-Si* de  $\rho : 1 \Omega\text{-cm}$  sintetizada en una solución de 7:5:2 con una densidad de corriente de  $J_A=5\text{mA}/\text{cm}^2$  aplicada durante 180s.

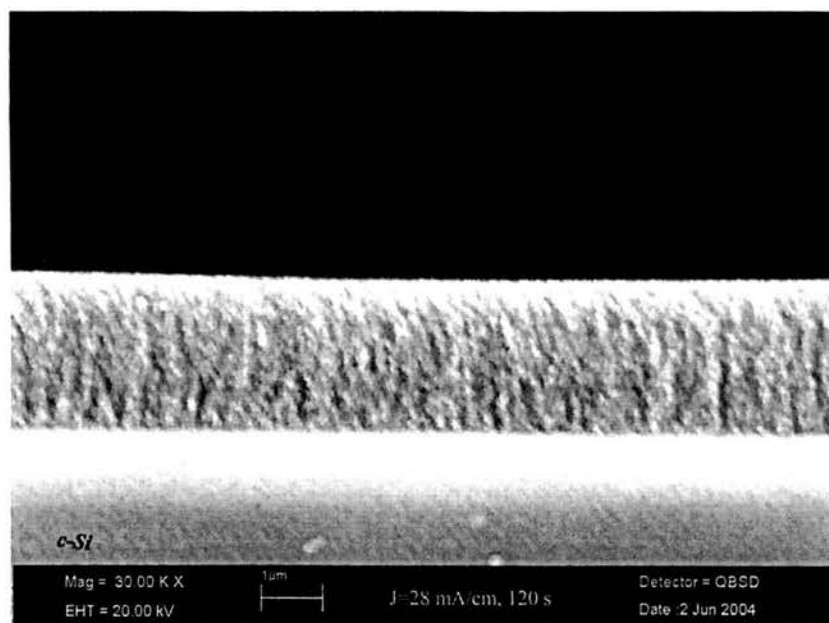


Figura 4.8 Capa de *P-Si* de  $\rho : 1 \Omega\text{-cm}$  sintetizada en una solución de 7:5:2 con una densidad de corriente de  $J_B=28\text{mA}/\text{cm}^2$  aplicada durante 120s.



En la figura 4.10 se muestra la imagen del SEM de una multicapa de Fibonacci de generación 10 con 89 capas. Las bandas oscuras en la figura corresponden a las capas de alta porosidad y las claras, a las de baja. Como se puede apreciar, el cambio en composición del electrolito reducen la formación de canales, aún para un mayor número de capas. Cabe mencionar que en este tipo de sustratos, en general es difícil la observación en el microscopio electrónico de barrido ya que es bajo el contraste de porosidades y alta la resistividad de sustrato. Para efectuar dicha observación se requirió depositar una película muy delgada de *Au* de unos cuantos angstroms.

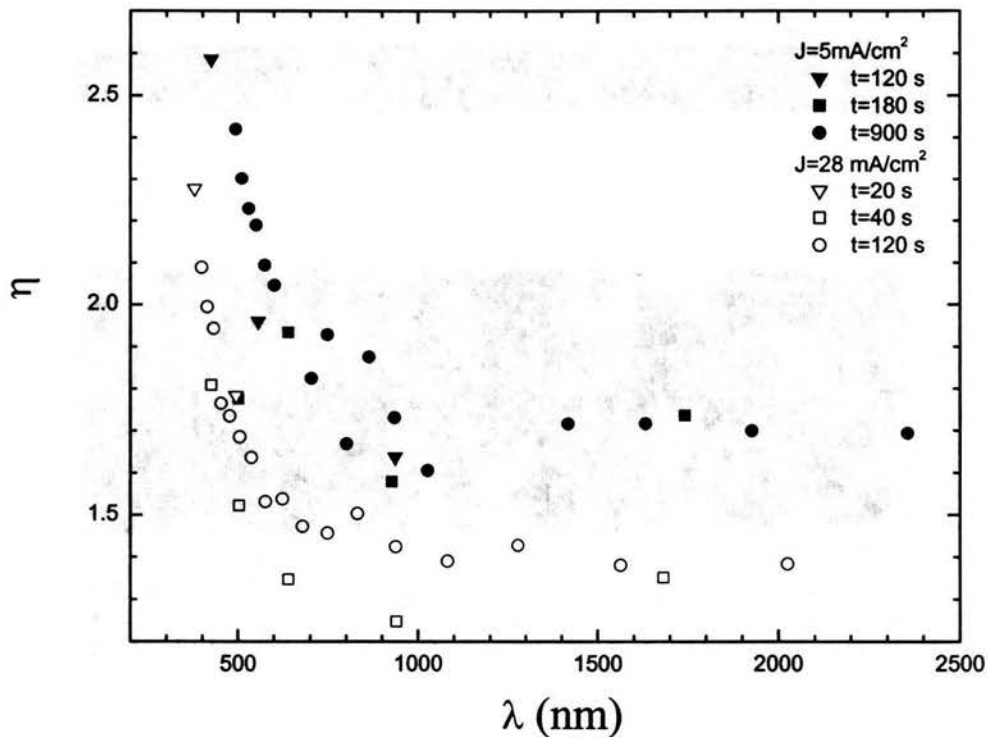


Figura 4.9. Índice de refracción del *P-Si* de  $\rho : 1 \Omega\text{-cm}$  sintetizado en un electrolito de concentración 7:5:2.

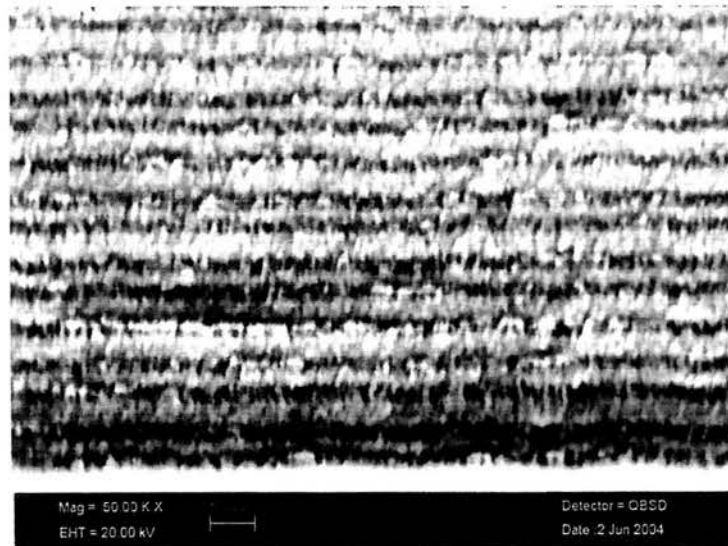


Figura 4.10. Extremo inferior de la multicapa de  $P-Si$  de  $1 \Omega\text{-cm}$  en secuencia de Fibonacci, generación 10 (89 capas), con  $J_A=5\text{mA/cm}^2$ ,  $t_A=27\text{s}$ ,  $J_B=28\text{mA/cm}^2$  y  $t_B=6\text{s}$ .

## 4.2. Reflectancia y fotoluminiscencia

La reflectancia de las multicapas de Fibonacci de  $P-Si$  se midió usando un espectro fotómetro de barrido UV-Vis-NIR marca Shimadzu a un ángulo de incidencia de  $5^\circ$ . La fotoluminiscencia se midió utilizando un fluoro espectrómetro "Fluoromax" modelo SPEX.

En la figura 4.11 se muestran los espectros de reflectancia teóricos (línea gris) y experimentales (línea negra) de las multicapas de Fibonacci para las generaciones 5 a la 8 sintetizadas a partir de sustratos de  $c-Si$  de  $10 \Omega\text{-cm}$  en la solución *Etanol: HF: Glicerina* en la razón 7:7:1. En las primeras dos generaciones se observa una buena concordancia entre los espectros teórico y experimental. Sin embargo, conforme se aumenta de generación, los espectros van perdiendo coherencia como consecuencia de la deformación de las capas a mayor profundidad, mostradas en la Fig. 4.4. En este tipo de sustratos sólo se pudieron crear muestras de hasta 34 capas con calidad suficiente. En la figura 4.12 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de estas multicapas de Fibonacci, donde la excitación se produjo con luz ultravioleta de  $350 \text{ nm}$ . La figura 4.12(a) corresponde a una capa de  $P-Si$  de de aproximadamente  $12 \mu\text{m}$  preparada en las mismas condiciones que las capas  $B$  de las multicapas ( $J_B=60\text{mA}$ ), donde se observa una emisión máxima a aproximadamente a  $680 \text{ nm}$ . En la figura 4.12(b) se muestran los espectros correspondientes a las multicapas de Fibonacci de las generaciones 5 a la 9. En general, se observa que la emisión de las multicapas de Fibonacci es mayor que la esperada de una capa de  $P-Si$  con un espesor equivalente. Es importante mencionar que las capas del tipo A ( $J_A=5\text{mA}$ ) no presentan luminiscencia en esa región del espectro.

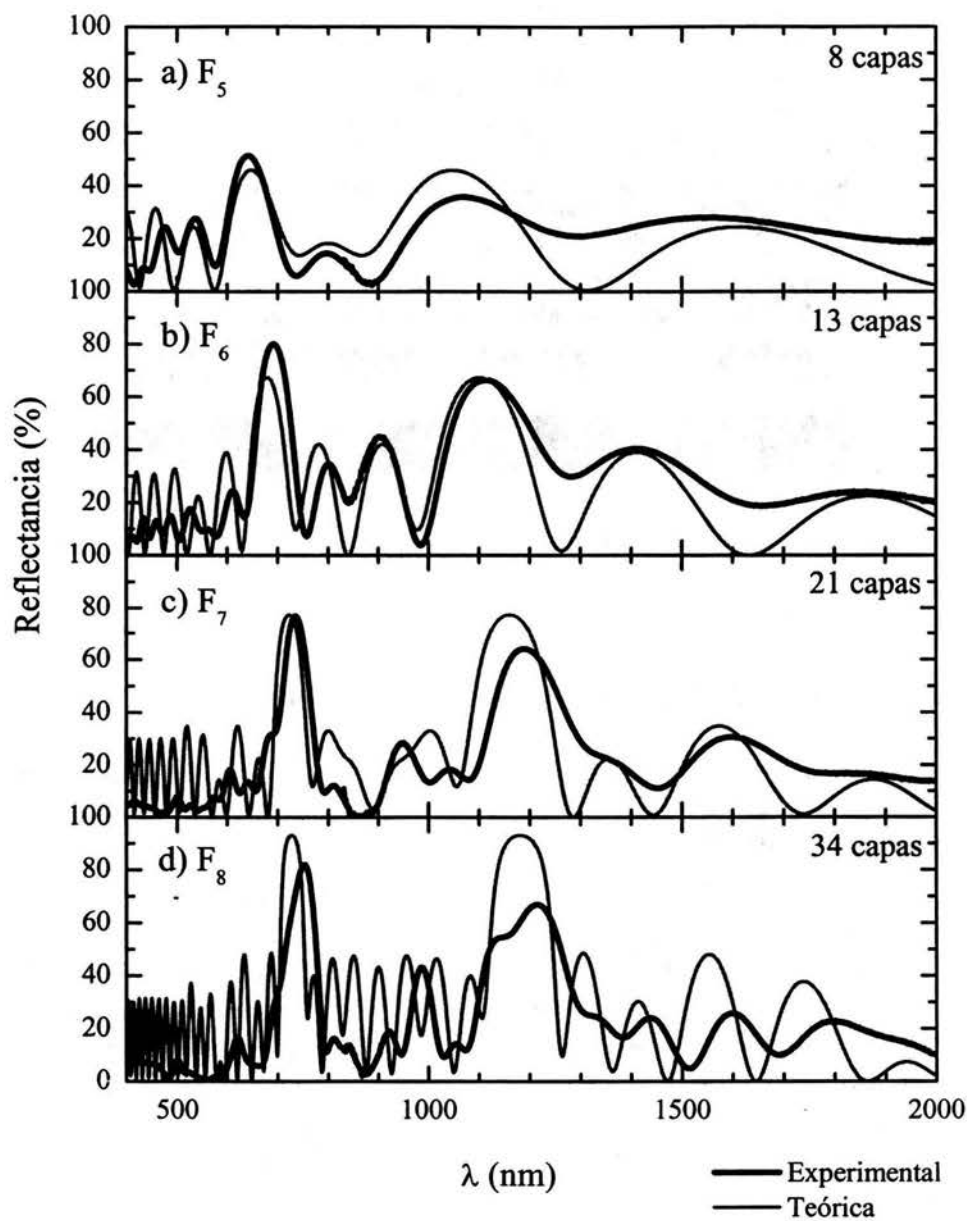


Figura 4. 11. Espectro de reflectancia como función de  $\lambda$  de la multicapa de Fibonacci para las generaciones  $F_5$  a  $F_8$  en sustratos de  $c\text{-Si}$  tipo  $p^-$  ( $10 \Omega\text{-cm}$ ).

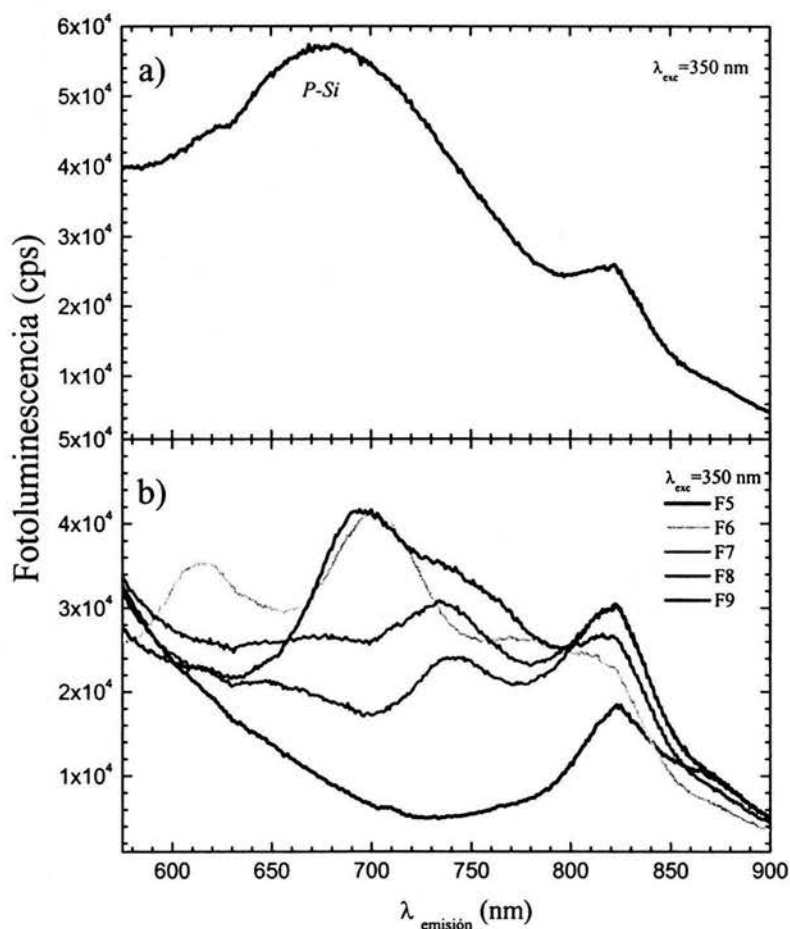


Figura 4.12. Fotoluminiscencia del a) *P-Si* y b) de las multicapas cuasiperiodicas producidas con *c-Si* de  $\rho:10 \Omega\text{-cm}$  sintetizado en un electrolito de concentración 7:7:1.

Por otro lado, en la figura 4.13 se presentan los espectros de reflectancia teóricos (línea gris) y experimentales (línea negra) de las multicapas de Fibonacci para las generaciones 7, 8 y 9, sintetizadas en sustratos de *c-Si* de  $5\text{-}7 \Omega\text{-cm}$  en la solución 7:5:2. En las primeras dos generaciones se observa una buena concordancia entre los espectros teórico y experimental. Sin embargo, aún cuando bajo estas condiciones de síntesis se ha mejorado la calidad y permitido crear un número mayor de capas que en el caso anterior, en las muestras correspondientes a la generación  $F_9$  de 55 capas se pierde la coherencia entre los espectros teórico y experimental. Esto es consecuencia de la deformación de las capas que aún persiste.

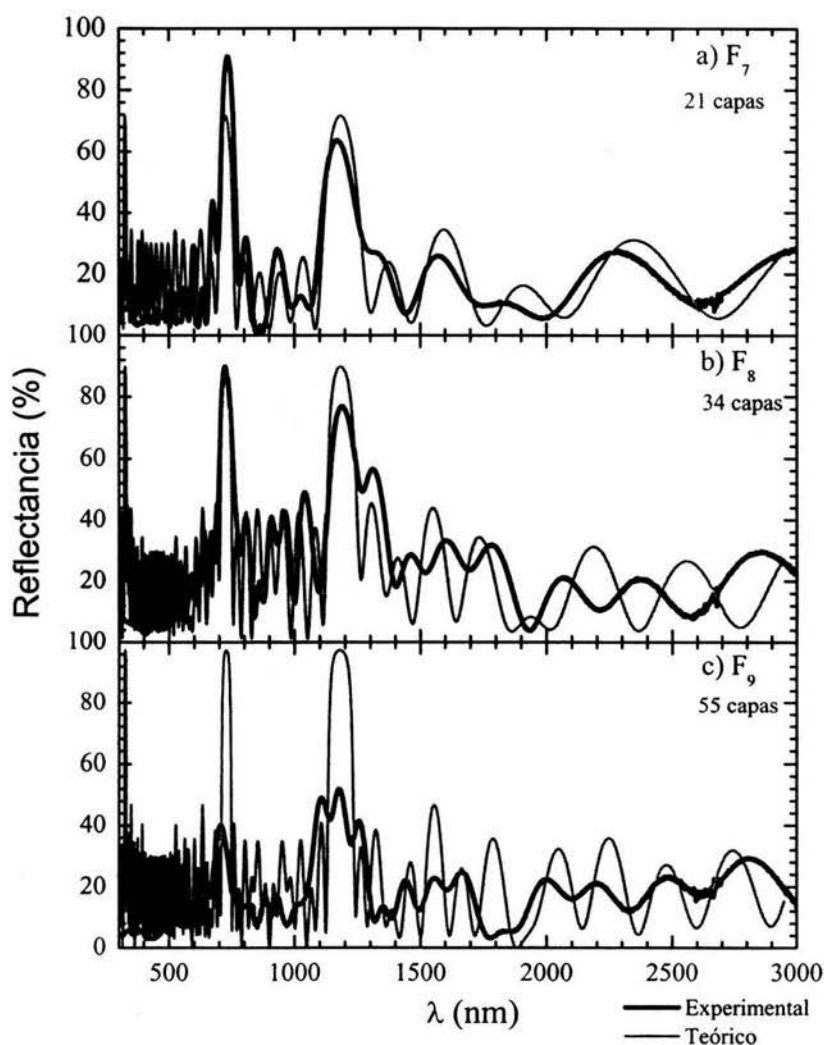


Figura 4.13. Espectro de reflectancia como función de  $\lambda$  de la multicapa de Fibonacci para las generaciones  $F_7$  a  $F_9$  en sustratos de  $c$ -Si tipo  $p^-$  ( $5-7 \Omega\text{-cm}$ ).

En la figura 4.14 (a-f) se muestran los espectros de reflectancia teórico (línea gris) y experimental (línea negra) de las multicapas de Fibonacci para las generaciones 5-10 creadas a partir de  $c$ -Si de  $1 \Omega\text{-cm}$  en la solución de 7:5:2. En general, para  $\lambda > 500 \text{ nm}$  se observa una buena concordancia entre los espectros teórico y experimental, donde todos los máximos del espectro de reflectancia se predicen correctamente, aunque se observa que no alcanzan los valores mínimos y hay un ligero desfase debido a que se ha supuesto constante el índice de refracción en todo el espectro. Para longitudes de onda menores que  $500 \text{ nm}$ , difieren los espectros teórico y calculado debido a que el  $P$ -Si presenta una fuerte absorción en esa región que da lugar a la fotoluminiscencia.

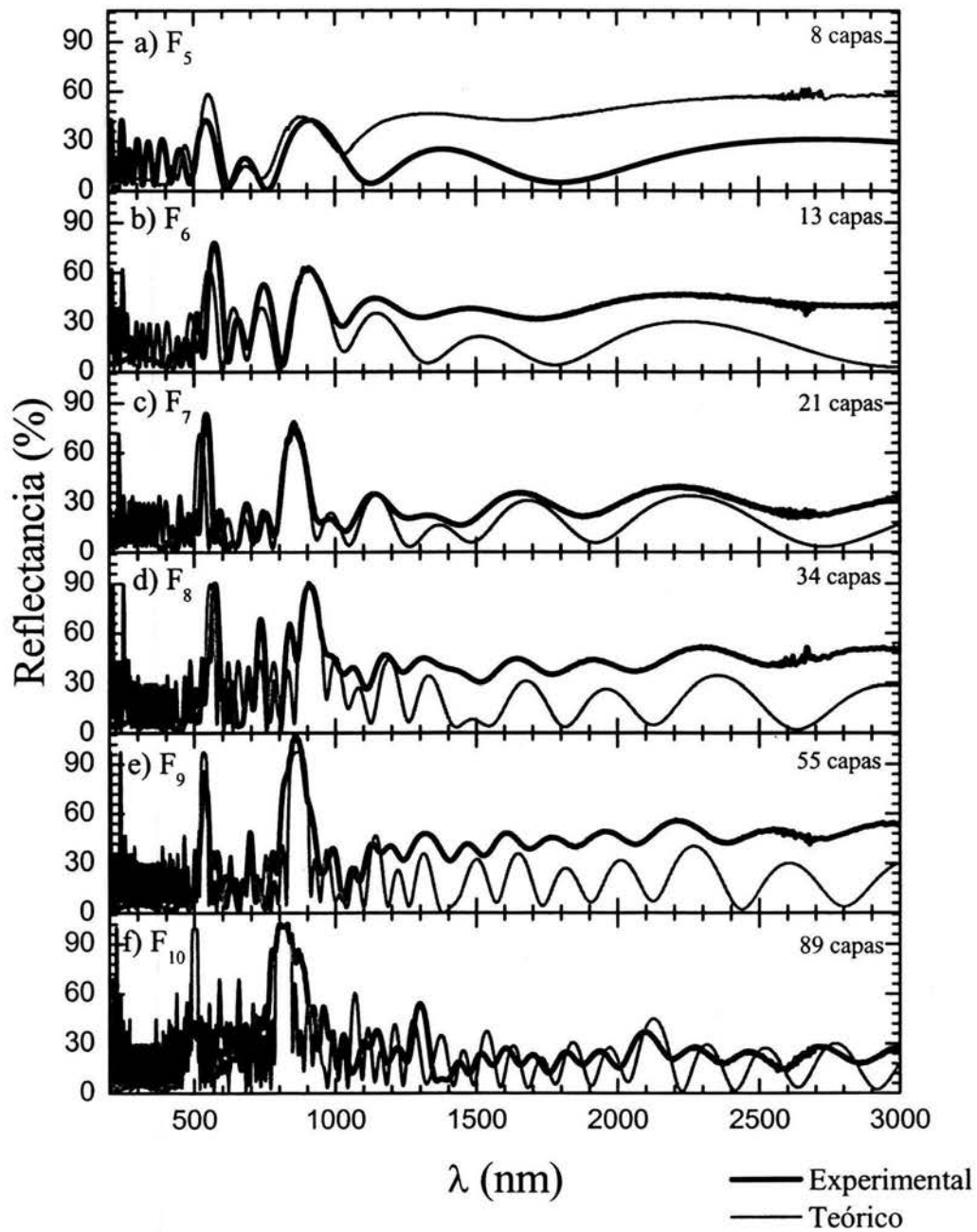


Figura 4.14. Espectro de reflectancia teórico y experimental como función de  $\lambda$  de la multicapa de Fibonacci de P-Si para las generaciones  $F_5$  (8 capas) a  $F_{10}$  (89 capas), con  $\rho=1\Omega\text{-cm}$  y un electrolito de 7:5:2.

En la figura 4.15 se muestra el espectro de fotoluminiscencia de una capa de *P-Si* de  $1 \Omega\text{-cm}$  sintetizada con  $J_B=28\text{mA/cm}^2$  con un tiempo de ataque electroquímico de 40 s, que corresponde un espesor aproximado de 800 nm. En esta región correspondiente al visible se ha omitido el espectro de fotoluminiscencia de las capas sintetizadas con  $J_A=5\text{mA/cm}^2$  debido a que la emisión es muy baja en esa escala. Podemos observar que el espectro tiene una forma del tipo Gaussiana, como se ha reportado para la emisión de la banda roja del *P-Si*, donde la máxima emisión se encuentra alrededor de 650 nm. En importante resaltar que en las multicapas de Fibonacci, tanto de sustratos de baja resistividad como de alta, se eligió  $\lambda_0=650 \text{ nm}$  para que el centro de fractalidad coincida con esta emisión en todas las multicapas.

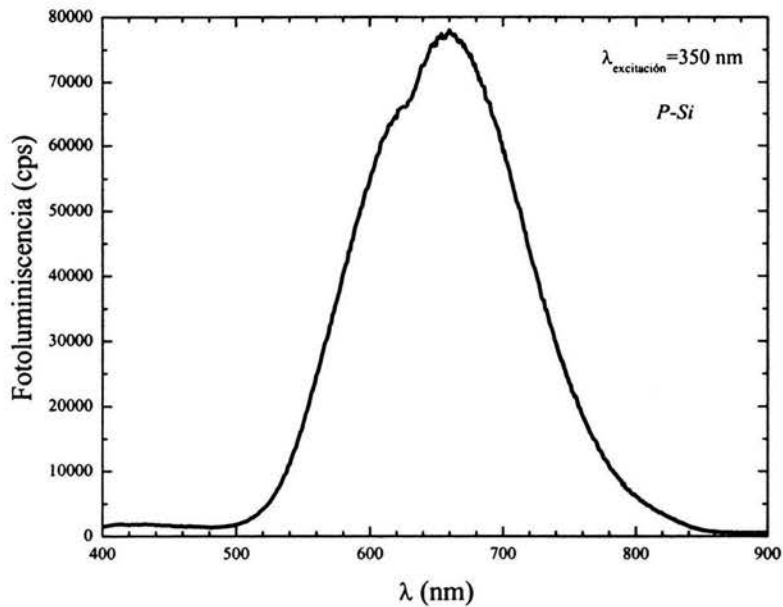


Figura 4.15. Fotoluminiscencia de una capa de *P-Si* de  $\rho :10 \Omega\text{-cm}$  sintetizado en un electrolito de concentración 7:5:2 con  $J_B=28\text{mA/cm}^2$ .

En la Fig. 4.16 se muestran los espectros de fotoluminiscencia experimentales de las multicapas de Fibonacci para generaciones 6 (13 capas) a la 10 (89 capas). Como se puede apreciar, existe un sistemático aumento en la intensidad de la fotoluminiscencia debido al incremento en el número de capas emisoras. En la figura 4.17 (a-f) se muestran los espectro de fotoluminiscencia experimentales en comparación con los espectros teóricos para las seis

generaciones anteriores. Cabe mencionar que los espectros teóricos se calcularon bajo la aproximación de la matriz de transferencia con índices de refracción complejos, presentado en la sección 1.4. El índice de refracción de las capas  $A$  se consideró real y constante con un valor  $\eta_A = 1.6$ , ver Fig.4.9 y para las capas  $B$  se supone complejo  $\eta_B(\lambda)=1.4 + i g(\lambda)$ , con  $g(\lambda)$  dado por la curva de emisión de  $P-Si$  presentada en la gráfica 4.15 y proporcional al espesor de las capas. Los espectro teórico y experimental para las generaciones 5 a la 8 muestran cualitativamente el mismo comportamiento. Nótese que los espectro de fotoluminiscencia de estas multicapas son poco sensible a la estructura cuasiperiódica, posiblemente debido a que es bajo el contraste de índices de refracción entre capas y la luz se propaga practicamente como en un medio contínuo.

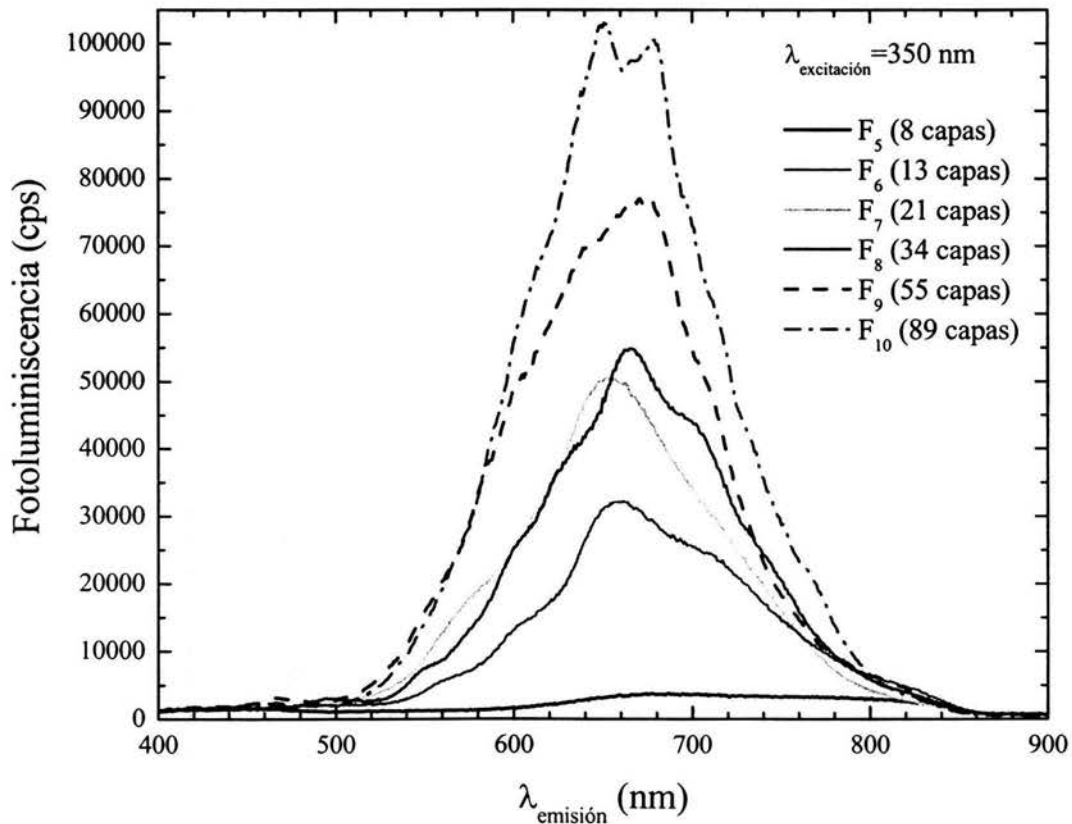


Figura 4.16 Fotoluminiscencia experimental de las multicapas de Fibonacci de  $p-Si$  de  $\rho : 1 \Omega\text{-cm}$  sintetizado en un electrolito de concentración 7:5:2 con  $J_A=5\text{mA/cm}^2$  y  $J_B=28\text{mA/cm}^2$ .



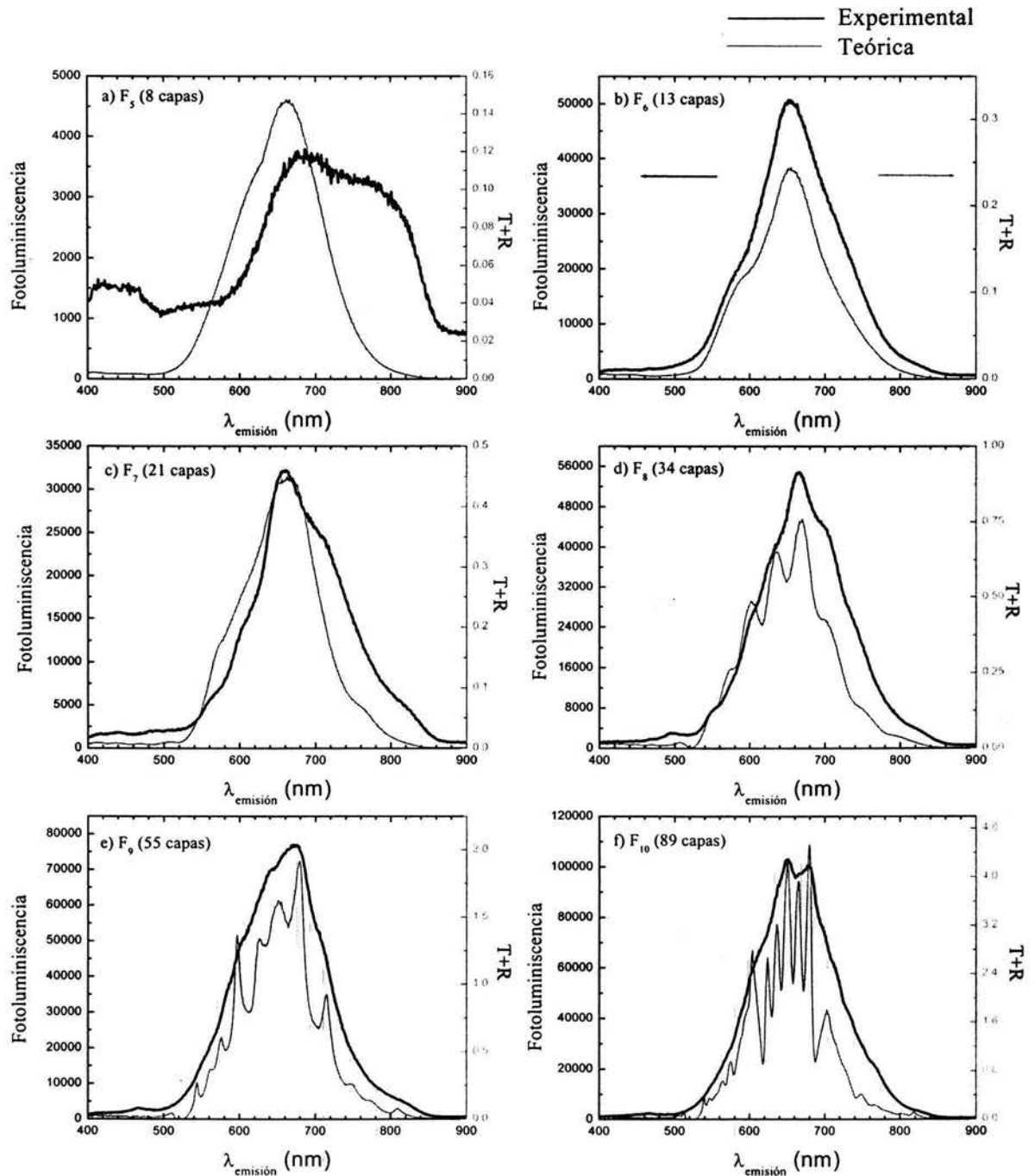


Figura 4.17 Fotoluminiscencia experimental y teórica de las multicapas de Fibonacci de  $P\text{-Si}$  de  $\rho : 1 \Omega\text{-cm}$  sintetizado en un electrolito de concentración 7:5:2 con  $J_A = 5 \text{ mA/cm}^2$  y  $J_B = 28 \text{ mA/cm}^2$ .

Por ultimo, se sintetizó una multicapa de Fibonacci ( $F_{j-1} \oplus F_{j-2}$ ) unida con su serie de espejo ( $F_{j-2} \oplus F_{j-1}$ ), con  $j=7$ , esto es la multicapa consta de 42 capas, 26 capas tipo A y 16 tipo B. Las condiciones de síntesis son: sustrato de *c-Si* de  $1 \Omega\text{-cm}$ , electrolito con la composición 7:5:2 y las densidades de corriente  $J_A=5\text{mA/cm}^2$  y  $J_B=28\text{mA/cm}^2$ . En la figura 4.18 se presentan el espectro reflectancia medido experimentalmente (línea negra) y el calculado (línea gris) de esta estructura. Se observa en general una buena concordancia entre ambos espectros para  $\lambda_0/\lambda < 1$ , como en los casos anteriores. Aunque ciertamente, el contraste de índices de refracción entre capas es menor que el obtenido con sustratos del tipo  $p^+$  (ver la figura 3.7), como consecuencia las brechas prohibidas son menos anchas. Además, los mínimos en torno a  $\lambda_0/\lambda=1$  no alcanza la transmitancia perfecta ( $R=0$ ). En la figura 4.19 se muestra el espectro de fotoluminiscencia experimental de esta estructura combinada de Fibonacci, donde la longitud de onda de excitación fue de  $\lambda_{excitación}=350\text{nm}$ , en comparación con la emisión calculada (T+R). En general, cualitativamente se observa una buena concordancia entre ambos espectros, particularmente para  $\lambda > 650\text{nm}$ .

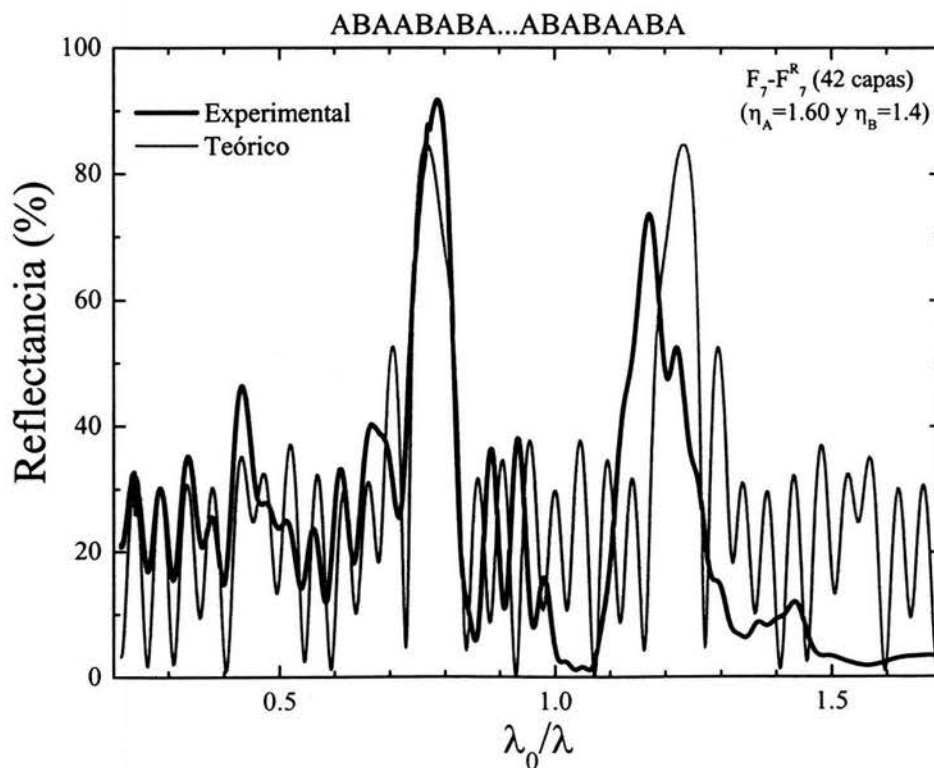


Figura 4.18. Reflectancia en combinaciones de secuencias Fibonacci -Fibonacci Reflejado ( $\eta_A=1,6$ ,  $\eta_B=1,4$  y  $j=7$ ) de 42 capas.

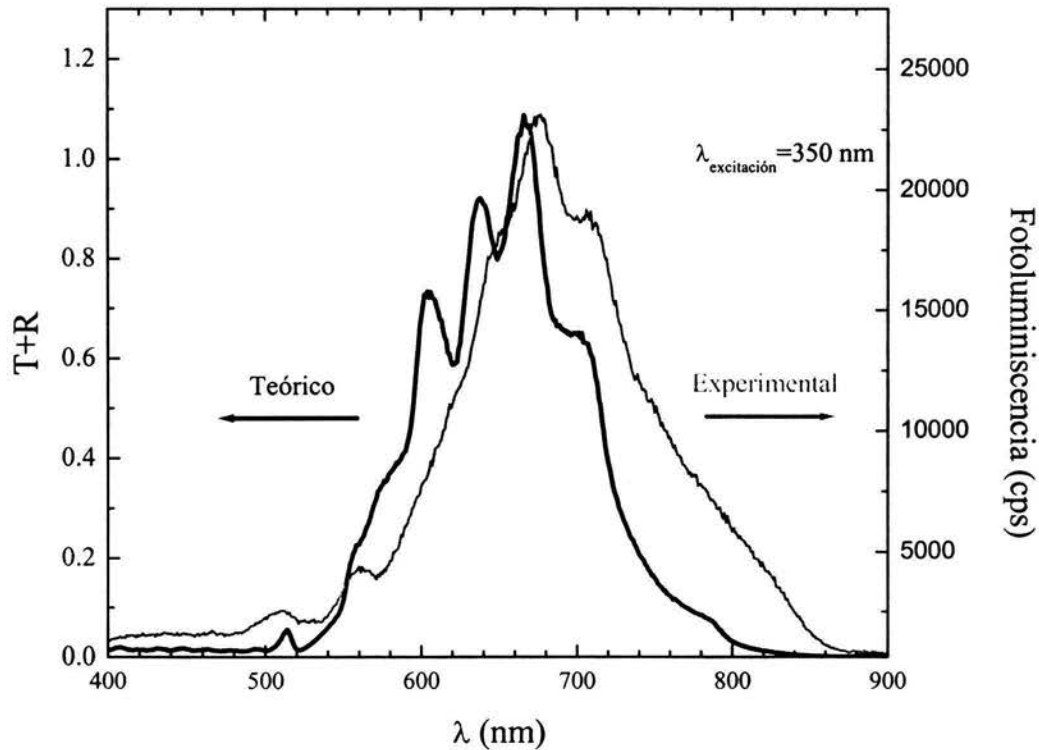


Figura 4.19 Fotoluminiscencia teórica y experimental en combinaciones de secuencias de Fibonacci -Fibonacci Reflejado ( $\eta_A=1,6$ ,  $\eta_B=1,4$  y  $j=7$ ) de 42 capas.

En resumen, las multicapas de Fibonacci con simetría de espejo con suficiente contraste de índice de refracción, como el *P-Si* tipo  $p^+$ , pueden dar un efecto de filtro para crear microcavidades, como las mostradas en Figura 3.7. Por otro lado, en las multicapas sintetizadas en sustratos de alta resistividad presentados en esta sección, se observa fotoluminiscencia en el visible, pero un bajo contraste de índices de refracción, lo que limita su aplicación como estructuras fotónicas. Sería posible conciliar estas propiedades del *P-Si* de dos diferentes sustratos si se elige una resistividad intermedia, por ejemplo de  $0.1 \Omega\text{-cm}$ , donde se espera que baje la emisión pero se incremente el contraste de índices. Otra posibilidad se podría conseguir sintetizando multicapas de *P-Si* a partir de sustratos de baja resistividad e infiltrar elementos luminiscentes en la estructura. Teóricamente, esto permitiría crear una microcavidad de secuencias de Fibonacci combinadas para generar resonancia en la emisión y aumentar la eficiencia, como lo muestran los espectros de la figura 4.20. En el cálculo se ha supuesto un contraste de índices  $u=2.3/1.4$ , como el correspondiente a las multicapas de *P-Si* producidas en sustratos de  $\rho : 0.005 - 0.005\Omega\text{-cm}$ ,

y la emisión  $g(\lambda)$  del  $P$ - $Si$  de sustratos de  $\rho=1\Omega\text{-cm}$ , mostrada en la Figura 4.15. Cabe mencionar que el efecto de microcavidad mostrado en la secuencias de Fibonacci combinadas se predice teóricamente también en otras estructuras cuasiperódicas como la de Thue-Morse y de Cantor, por lo que queda un amplio campo por explorar.

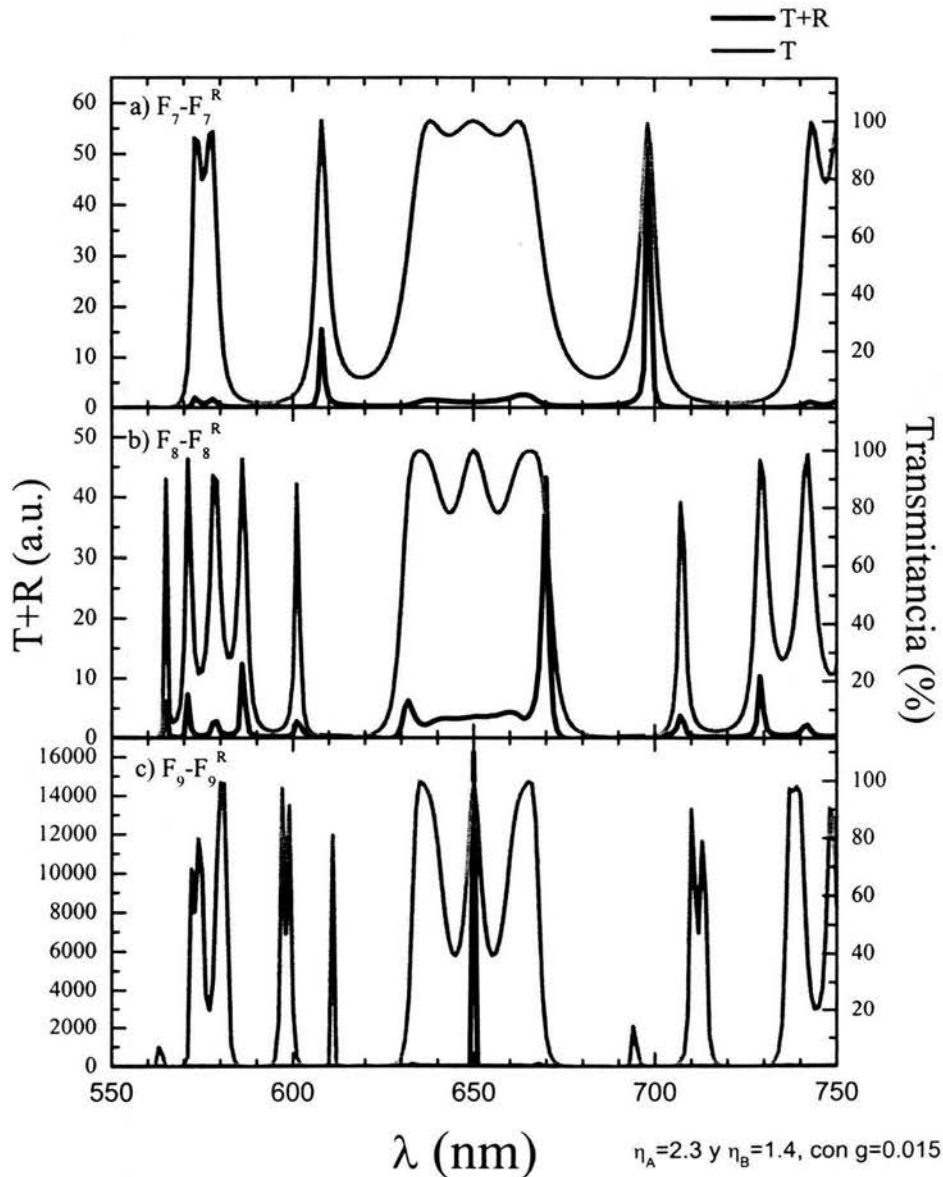


Figura 4.20. Espectros de transmitancia y fotoluminiscencia (T+R) teóricos para multicapas de Fibonacci con simetría de espejo, a)  $F_7-F_7^R$  (42 capas), b)  $F_8-F_8^R$  (64 capas) y c)  $F_9-F_9^R$  (110 capas).



# Conclusiones

En esta tesis hemos abordado teórica y experimentalmente el estudio de la propagación de la luz en multicapas cuasiperiódicas de silicio poroso, un material nanoestructurado que luminesce a temperatura ambiente y que es compatible con la tecnología electrónica actual. Siguiendo la idea del diseño de materiales hemos iniciado la investigación construyendo un modelo de propagación de luz en medios dieléctricos y luminiscentes dentro de la teoría de la matriz de transferencia. Dicho modelo nos permite diseñar las estructuras y el espesor de las capas para que el camino óptico de cada una de ellas sea igual a un cuarto de longitud de onda. Así mismo, el modelaje nos ha servido para determinar el índice de refracción del silicio poroso a partir del espectro de reflectancia y mediciones de espesor de una capa. Para el caso de fotones dentro del espectro visible, las interfaces de las multicapas de silicio poroso reúnen las condiciones necesarias para considerarlas ideales. En particular, cuantificamos los efectos de la cuasiperiodicidad en las propiedades ópticas de las multicapas de Fibonacci, así como de sus estructuras combinadas, encontrando un número importante de estados transparentes con un ancho medio extremadamente pequeño. Esto es debido a que los estados permitidos en un cuasicristal están estructurados por generaciones dentro de un espectro fractal. Como se ha visto, en las secuencias de capas dieléctricas de Fibonacci una porción del espectro de una generación  $n$  reproduce el espectro completo de una generación  $n-6$ .

En el aspecto experimental, hemos iniciado con estructuras fotónicas de silicio poroso con un alto contraste de índices de refracción, las cuales muestran una aceptable concordancia con lo predicho por la teoría, excepto una clara presencia de la autosimilaridad en los espectros, posiblemente debido a la acumulación del efecto de la dispersión del índice de refracción del silicio poroso y su efecto en el camino óptico de las capas. Así mismo, hemos observado que los espectros cuasiperiódicos son altamente sensibles a pequeñas perturbaciones, por ejemplo, pequeñas variaciones en la longitud del camino óptico modifican fuertemente el espectro de reflectancia [Nava, *et. al.*, 2003]. En el caso de las multicapas de silicio poroso luminiscente, existen pocos reportes en la literatura debido a las dificultades en la síntesis. Hemos encontrado por vez primera las condiciones de síntesis para obtener una emisión luminiscente importante y un mínimo de contraste de índices de refracción requerido en aplicaciones fotónicas, donde el control de la velocidad de ataque en función de la viscosidad fue crucial para la obtención de multicapas de calidad [Nava, *et. al.*, 2004]. Las condiciones reportadas en esta tesis pueden ser utilizadas también para crear

cualquier secuencia de capas luminiscentes, tanto periódica como cuasiperiódica, aunque existe una limitación en cuanto al número de capas.

En resumen, las principales conclusiones de este estudio son las siguientes:

1. El modelo basado en el formalismo de la matriz de transferencia permite predecir adecuadamente el comportamiento de los fotones en multicapas de silicio poroso.
2. Una secuencia de capas generada por la unión de la serie de Fibonacci con su conjugada da origen a un gran número de estados transparentes con un ancho medio muy delgado.
3. Las propiedades ópticas de las multicapas de Fibonacci son extremadamente sensibles a pequeñas variaciones en el camino óptico de las capas.
4. Se ha demostrado que se pueden sintetizar multicapas de silicio poroso luminiscente a partir del ataque electroquímico de sustratos de silicio cristalino tipo  $p$  de alta resistividad,  $\rho \sim 1 \Omega\text{-cm}$ , en un electrolito compuesto de *etanol:HF:glicerina*. Estas estructuras presentan interfaces planas y un bajo contraste de índices de refracción.
5. La intensidad de la fotoluminiscencia de las multicapas de Fibonacci se incrementa con el número de capas y la forma del espectro muestra evidencia de la estructura cuasiperiódica. Sin embargo, se requiere de una mejor resolución para mejorar la definición de los espectros experimentales .

Los resultados de este estudio podrían emplearse para el diseño de filtros ópticos y microcavidades policromáticas a partir de estructuras cuasiperiódicas, como las multicapas de Fibonacci con simetría de espejo o su conjugada. Se ha visto que el silicio poroso obtenidos en las muestras de alto dopaje ( $p^+$ ) es adecuado para construir estructuras fotónicas y que las multicapas fotoluminiscentes se pueden generar a partir de sustratos de alta resistividad ( $p^-$ ). Es factible conciliar estas dos propiedades del silicio poroso en sustratos con un dopaje intermedio. Sin embargo, el incremento del contraste de índices de refracción repercute en la reducción de la fotoluminiscencia y viceversa. Se puede pensar en varias alternativas para crear las microcavidades cuasiperiódicas de silicio poroso, como por ejemplo, infiltrar las multicapas fotónicas con pigmentos orgánicos o crear las multicapas a partir de sustratos dopados con centros luminiscentes. Como ello se abre la posibilidad de fabricar láseres con silicio poroso en base a estructuras cuasiperiódicas, un campo aún sin explorar. Así mismo, dichos resultados podrían contribuir al entendimiento del comportamiento de las excitaciones elementales en sistemas cuasiperiódicos, por ejemplo la generación de estados transparentes múltiples. Finalmente, este estudio podría extenderse a estructuras tales como multicapas de Cantor y de Thue-Morse.

# Referencias

- Abrahams E., Anderson P. W., Licciardello D. C. y Ramakrishnan T. V., 1979, Phys. Rev. Lett. **42**, 673.
- Agarwal V. y del Río J. A., 2003, Appl. Phys. Lett. **82**, 1512.
- Agarwal V., del Río J. A., Malpuech G., Zamfirescu M., y Kavokin A., 2004, Appl. Phys. Lett. **92**, 97401.
- Albuquerque E.L. y Cottam M.G., 2003, Physics Reports **376**, 225–337.
- Barla K. L., Herino R., Bonchil G., Pfister J.C. y Freund A., 1984, J. Cryst. Growth **68**, 727.
- Beale M.I. J., Benjamin J. D., Uren M. J., Chew N.G. y Cullis A., 1985, J. Cryst. Growth **73**, 622.
- Bellet D. y Canham L., 1998, Adv. Mater **10**, 487.
- Berger M. G., Dieker C., Thönissen M., Vescan L., Lüth H., Münder H., Theiss W., Wernke M. y Grosse P., 1994, Phys. D: Appl. Phys. **27**, 1333.
- Berger M.G., Arens-Fisher R., Frohnhoff S., Dieker C., Winz K., Lüth H., Münder H., Artzen M., Theiss W., 1995, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **358**, 327.
- Bisi O., Issicini S. y Pavesi L., 2000, Surface Sci. Reports **38**, 1.
- Born M. y Wolf E., 1965, "*Principles of Optics*", pergamon press, 3ra. ed..
- Buttard D., Bellet D. y Dolino G., 1998, J. Appl. Phys. **83**, 5814.
- Bruyant A., Léron del G., Reece P. J. y Gal M., 2003, Appl. Phys. Lett. **82**, 3227.
- Canham L.T., 1990, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046.
- Chan S. y Fauchet P. M., 1999, Proc. SPIE **3630**, 144.
- Collins R. T., Fauchet M. P. y Tischler M. A., 1997, Phys. Today, enero, 24.



- Corvera-Poiré E. y del Río J. A., 2004. *J. Phys. Condens. Matter*, 16, S2055.
- Cruz M., C. Wang, M. R. Beltrán y J. Tagüeña-Martínez, 1996, *Phy. Rev. B* **53**, 3827.
- Cullis A. G., Canham L. T , 1991, *Nature* **353**, 335.
- Cullis A.G., Canham L.T.yCalcott D. J., 1997, *Appl. Phys. Rev.* **82**, 909.
- Dal Negro L., Oto C. J. , Gaburro Z., Pavesi L., Johnson P. , Lagendijk A., Righini R., Colocci M.yWiersma D. S., 2002, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 2003, 055501-1.
- Dal Negro L.,Oto C., Gaburro Z., Pavesi L., Johnson P., Lagendijk A. y Wiersma D., 2002, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **722**, L6.9.1.
- Eddowes M. J., 1990, *J. Electroanal. Chem.* **280**, 297.
- Estes M. J. y Moddel G., 1996, *Phys. Rev. B* **54**, 14633.
- Fathauer R. W., George T., Ksendzov A.,yVasquez R. P., 1992, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 995.
- Fauchet P. M., Tsybescov L., Duttgupta S. P.y Hirshmann K. D., 1997, *Thin solid films* **297**, 254.
- Fauchet P.M., 1999, *J. Lum.* **80**, 53.
- Gellermann W, Kohomoto M., Sutherland B. y Taylor P.C., 1994, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 633.
- Gonchond J. P. , Halimaoui A. y Ogara K., 1991, in *Microscopy of semiconducting materials*, edited by A.G. CullisyN. J Long (IOP, Bristo, 1991), p. 235.
- Goy P, J.M. Raimond J.M , Gross M, Haroche S., *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1903 (1983).
- Homsy G., 1987. "Viscous fingering in porous media". *Annual Rev of Fluid Mech.* **19**, 271.
- Huang X. Q., Jiang S. S., Peng W. y Hu A., 2001. *Phy. Rev. B*, **63**, 245104.
- Jackson, 1999, "*Classical electrodynamics*", John Wiley & Sons, third edition.
- Janot C., 1997, "*Quasicrystals*", Oxford University Press.
- Jiang D. T. , I. Coulthard, T. K. Sham, J. W. Lorimer, S. P. Frigo, X. H. Feng,yR. A. Rosenberg, 1993, *J. Appl. Phys.* **74**, 6335.

- Joannopoulos J. D., 1991, "*Photonic crystals*", Princeton University Press.
- Kanemitsu Y., Uto H., Masumoto Y., Matsumoto T., Futagi T. y H. Mimura, 1993, Phys. Rev. B 48, 2827.
- Kittel, 1996, "*Introduction to solid state physics*", John Wiley, seventh edition.
- Koch F., Petrova-Koch V., Muschik T., Nikolov A., y Gavrilenko V., 1992, in *Microcrystalline Semiconductors: Materials Science y Devices*, editado por Fauchet P. M., Tsai C. C., Canham L. T., Shimizu I. y Aoyagi Y. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, p. 197.
- Kohomoto M., Sutherland B. y Iguchi K., 1987, Phys. Rev. Lett., **58**, 2436.
- Knzner N., Kovalev D., Diener J., Gross E, Timoshenko V. Yu., Polisski G., Koch F., Fujii M., 2001, Optics Letters **26**, 1265.
- Grüning U, Lehmann V. y Engelhardt C. M., 1995, Appl. Phys. Lett. **66** (24).
- Lee P. y Ramakrishnan T., 1985, Rev. Mod. Phys. **57**, 287.
- Lehmann V. y Foll H., 1990, J. Electrochem. Soc. **137**, 653.
- Lehmann V. y Gösele, 1991, Appl. Phys. Lett, **58**, 856.
- Lehman V., 1993, J. Electrochem. Soc. **140**, 2836.
- Lehman V., 2002, "*Electrochemistry of Silicon*". Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim.
- Lipson S.G., Lipson H y Tannhauser D.S., 1995, "*Optical physics*". Cambridge University Press, third edition.
- Lugo J. E., Lopez H. A., S. Chan y Fauchet P. M., 2002, J. Appl. Phys. **91**, 4966.
- Maciá E., Domínguez-Adame F., 1996, Phys. Rev. Lett. **76**, 2957.
- Maciá E., 1998, Appl. Phys. Lett. **73**, 3330.
- Mazzoleni C. y Pavesi L., 1995, Appl. Phys. Lett. **67**, 2983.
- Mott N. F. y Davis E. A., 1979, "*Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*", 2nd edition.
- Mulloni V., Mazzoleni C. y Pavesi L., Semicond. Sci. Technol. 1999, **14**, 1052.

- Nava R., Agarwal V., del Rio J. A. y Wang C., 2003, *J. Non-Crystalline Solids*, **329**, 140.
- Nava R., del Rio J. A., Alonso J. C. y Wang C., 2004, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 797, W5.2.1.
- Nojima S., 1998, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L565.
- O'Mara W., Hering R. y Hunt L., 1990, "*HandBook of semiconductor silicon technology*". Noyes Pub. USA.
- Oton C. J.,<sup>1</sup> Dal Negro L, Gaburro Z., Pavesi L., Johnson P. J., Lagendijk A. y Wiersma D. S., (2003), *phys. stat. sol. (a)* 197, No. 1, 298-302 .
- Oviedo-Roa R., Pérez L. A. y Wang C., 2000, *Phys. Rev. B* **62**, 13805.
- Parkhutik V., 1999, *Solid State Eletronics* **43**, 1121.
- Pavesi L., 1997, *La revista del nuovo cimento* **20** (10), 1.
- Pavesi L.yMulloni V., 1998. *J. Lumin.* **80**, 43.
- Pochi Y., 1988, "*Optical Waves in Layered Media*", John Wiley, New York.
- Purcell E. M., 1946, *Phys. Rev.* **69**, 681.
- Rönnebeck S., S. Ottow S., Carstensen JyFöll H., 1998, *Proceeding of The International Conference: Porous Semiconductors-ScienceyTechnology*, Mallorca, Spain, 16-20 March (1998).
- Rosencher E. , Fiore A. , Vinter B. , Berger V. , Bois Ph., J. Nagle, 1996, *Science*, **271**, 168.
- Saffman P. G. y Taylor G. I., 1958, The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more visous fluid. *Proc. Royal Society*, 245, 312-329.
- Sajeev J.yWang J., 1991, *Phys. Rev. B* **43**, 12 772.
- Sajeev J., 1991, *Physics Today*, May, p. 32.
- Sajeev J., 1993, Edited by C.M. Soukoulis, Plenum Press, N. Y. .
- Sakoda K., 2001. "*Optical properties of photonic crystals*", Springer-Verlag, N. Y..
- Setzu S., Ferrand P.yRomestain R., 2000, *Mat. Sci and Eng.* **B69**, 34.

- Shechtman, D. , Blech I., Gratias D., y Cahn J. W., 1984, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951.
- Smith R. L, Collins S. D., 1992, J. Appl. Phys, **71**, R1.
- Prokes S. M., Glembocki O. J., Bermudez V. M. , Kaplan R. , Friedersdorf L. E. y Searson P. C., 1992, Phys. Rev. B **45**, 13788.
- Squire E. K. , Russell P. J. y Snow P.A., 1998, Appl. Opt. **37** (30), 7107.
- Squire E. K. , Snow P. A. , Russell P. J. , Canham L. T. , Simons A. J. y Reeves C. L. , 1999, J. of Luminescence **80**, 125.
- Sütö A, 1994, "Beyond Quasicrystals", editado por F. Axely D. Gratias (Les Editions de Physique, France, ), p. 483.
- Tayeb G., Gralak B. y Enoch S., 2003, Optics & Photonics news, Febrero, p. 40.
- Toledo Solano M., Rubo Yuri G., del Río J. A. y M. S. Arenas, 2004, a ser publicado.
- Uhler A., 1956, Bell System Tech. J. **35**, 33.
- Vázquez E., Tagüeña-Martínez J., Sansores L. E. y Wang C., 2002, J. Appl. Phys. **91**(5), 3085.
- Vázquez R. P., Madhukar A. y Tanguay J. A. R., 1985, J. Appl. Phys. **58**, 2337.
- Vincent G., 1994, Appl. Phys. Lett. **64**, 2367.
- Xu Z. Y. , Gal M. y Gross M., 1992, Appl. Phys. Lett. **60**, 1375.
- Yablonovitch E., 1987, Phys. Rev. Lett., **58**, 2059.
- Yablonovitch E., 1993. "Photonic Band gaps and Localization", p.207. Edited by C. M. Soukoulis, Plenum press, N. Y..
- Yablonovitch E., 2001, Sci. American, Dec. 47.
- Young I. M., Beale M. I. J. y Benjami J. D., 1985, Appl. Phys. Lett. **46**, 1133.
- Zhu S., Zhu Y. y Ming N., 1997, Science, **278**, 843.