

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

"FOTÓNICA PARA APLICACIONES SOLARES"

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

(ENERGÍA-FUENTES RENOVABLES)

PRESENTA

MARÍA BEATRIZ DE LA MORA MOJICA.

TUTOR



DR. JESÚS ANTONIO DEL RÍO PORTILLA.

2006



Universidad Nacional Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

UNAM a difundir er	ción General de 1 formato electrós	Bibliotecas de la
contenido de	mi trabajo	recepcienat.
NOMBRE: MA	Bealing de	to mora
FECHA: 7-0	1-01	
	Min	

Presidente: Dr. Mariano López de Haro

Secretario: Dr. Jesús Antonio del Río Portilla.

Vocal: Dra. Julia Tagüeña Parga.

1er. Suplente: Dra. Marina Elizabeth Rincón González.

2do. Suplente: Dr. Rubén José Dorantes Rodríguez.

Lugar o donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

TUTOR DE TESIS:

DR. JESÚS ANTONIO DEL RÍO PORTILLA

Anthe

FIRMA

Estoy satisfecho con el misterio de la eternidad de la vida y con el conocimiento, el sentido, de la maravillosa estructura de la existencia. Con el humilde intento de comprender aunque más no sea una porción diminuta de la razón que se manifiesta en la naturaleza.

Albert Einstein

Dedicado a Dios, mi familia y mis amigos Agradezco profundamente a mi director de tesis, el Dr. Jesús Antonio del Río Portilla, la asesoria, el conocimiento proporcionado, la paciencia y especialmente la amistad que me brindó durante el desarrollo de mi tesis de maestría. De igual forma, quiero agradecer, la acertada contribución de los miembros de mi comité tutorial: Dr. Mariano López de Haro, Dra. Julia Tagüeña Parga, Dra. Marina E. Rincón González y Dr. Rubén José Dorantes Rodríguez; quienes con sus atinados comentarios y observaciones, no sólo enriquecieron el trabajo desarrollado en esta tesis, sino que ayudaron a mi formación personal y profesional.

Quiero agradecer también al Dr. Oscar Jaramillo Salgado por auxiliarme con la parte térmica de la tesis y el uso del DEFRAC, al M.C. José Campos Álvarez por la ayuda con la parte electrónica de los experimentos, a los técnicos M.I. Maricruz Reséndiz González del CIICAP-UAEM y Dr. Osvaldo Flores del IF-UNAM por las mediciones de SEM de mis muestras. A la M.I. Gabriela Palestino Escobar del IF-UASLP por la caracterización mediante SEM y AFM de mis muestras, así como por sus útiles comentarios.

De igual forma agradezco a CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios, así como al proyecto Estudio de las Propiedades Opto-Térmicas a Alta Temperatura de Materiales Absorbedores de Flujo Radiativo Solar Concentrado. No. IN-113805 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT).

Un cariñoso agradecimiento a mi otra familia: mi amigos, de manera especial a: Nelly, David F., Arely, Ulises, David G., Armando, Dulce, Oliva y Conrado por su invaluable amistad durante todos estos años. A las chicas del departamento de materiales solares quienes son todo un ejemplo a seguir; a todos los del departamento de refrigeración, gracias por hacerme sentir parte de su grupo; a mis gurús por excelencia Rosemberg, Jorge Andaverde y Alex, por las discusiones filosóficas, profesionales y personales. A mis compañeros del CIE por hacer de la cotidianidad algo placentero, ha sido un privilegio compartir estos 2 años con ustedes.

Fotónica para aplicaciones solares.

Ma. Beatriz de la Mora Mojica

Centro de Investigación en Energía PROYECTO DE TESIS

1 de agosto de 2006

Contenido

1.	Ante	ecedentes	10
	1.1.	Un cristal fotónico	10
		1.1.1. Ecuación de la fotónica	12
	1.2.	Dispositivos fotónicos	14
		1.2.1. Espejos dieléctricos	14
		1.2.2. Filtro	15
	1.3.	Cálculo teórico del espectro de la estructura fotónica	18
	1.4.	Uso del silicio poroso para elaborar estructuras fotónicas	23
		1.4.1. Estructura	23
		1.4.2. Fabricación de silicio poroso	24
2.	Disp	ositivos fotónicos basados en silicio poroso: Desarrollo expe-	
	rime	ental	27
	2.1.	Proceso de elaboración de silicio poroso nanoestructurado	27
		2.1.1. Elaboración de monocapas de silicio poroso	33
		2.1.2. Estructuras multicapas	44
3.	Con	portamiento de espejos dieléctricos basados en silicio poroso	
	ante	radiación solar concentrada	56
	3.1.	Consideraciones teóricas	57
	3.2.	Desarrollo experimental	59
	3.3.	Resultados	67
4.	Con	clusiones y trabajo futuro	74
Α.	Cód refle	igo numérico utilizado para el cálculo del espectro teórico de ctancia.	77

В.	Código numérico utilizado para la automatización del experimen- to	79
С.	Hojas de datos de seguridad	81
Re	ferencias	85

Lista de Figuras

1.1.	Esquema de una estructura utilizada para el espejo dieléctrico	16
1.2.	Esquema de una estructura utilizada para el filtro Fabry-Perot	18
1.3.	Diagrama de una onda plana o de un modo armónico incidien-	
	do en la frontera z=0 entre dos medios homogéneos, isótropos,	
	sin pérdidas. $\theta_1, \theta_1', \theta_2$, son los ángulos de incidencia, reflejado y	
	transmitido de los vectores de onda k_1, k'_1, k_2 , respectivamente .	19
1.4.	Primer paso; disolución electroquímica.	24
1.5.	Segundo paso; disolución química.	25
1.6.	Tercer paso; disolución química.	25
1.7.	Cuarto paso; disolución química	25
1.8.	Celda de anodización.	26
2.1.	Evaporador de alto vacío; con el equipo de evaporación, en la	
	parte superior. El equipo de alto vacío y control de instrumentación	
	se ecuentran en la parte inferior	29
2.2.	Horno utilizado para sinterizar las obleas de c-Si aluminizadas	30
2.3.	Espejo 1.1 en la región infrarojo-visible.	32
2.4.	Equipo utilizado para el ataque electroquímico	33
2.5.	Espectros de reflectancia teórico y experimental de monocapa	
	de $45mA/cm^2$ atacada durante 5 minutos, la línea azul corres-	
	ponde al espectro determinado experimentalmente, la línea negro	
	representa el espectro calculado con el método de la matriz de	
	transferencia	34
2.6.	Espectros de reflectancia teórico y experimental de monocapa	
	de $5mA/cm^2$ atacada durante 15 minutos, la línea azul corres-	
	ponde al espectro determinado experimentalmente, la línea negra	
	representa el espectro calculado con el método de la matriz de	
	transferencia	35

2.8.	Imagen SEM monocapa de alta porosidad 45 mA/cm^2 atacada	
	durante 5 min, espesor: 7.993 μm , tornada en el CIICAP-UAEM.	37
2.7.	Imagen SEM monocapa de baja porosidad 5 mA/cm^2 atacada	
	durante 15 min, espesor: 2.831 μm , tomada en el CIICAP-UAEM.	38
2.9.	Visualización de la topografía mediante AFM de una monocapa	
	de 45 mA/cm^2 atacada durante 5 minutos	40
2.10.	Visualización de la topografía mediante AFM de una monocapa	
~	de 5 mA/cm^2 atacada durante 15 minutos	40
2.11.	Indices de refracción calculados. Los puntos negros y rojos corres-	
	ponden a las monocapas de 45 mA/cm^4 y 5 mA/cm^4 respecti-	
0.40		43
2.12.	Espejo de la region infrarrojo-visible. Es importante mencionar	47
0 10	que la fotografia no fue tomada en un plano paralelo al del espejo	47
2.13.	. Imagen SEM tipica de una estructura de multicapas fabricada en	40
0.14		48
2.14,	Espectro de renectancia correspondiente a los espejos utilizados	
	Al(SiO) Oriel Instruments	40
2 15	Espectro de reflectancia experimental correspondiente al espeio	49
£.1J.	$11: n_{\rm T} = 20 n_{\rm T} = 15$ con $\lambda_{\rm T} = -450$ 30 subspaces	50
2 16	Function $n_H = 2.0, n_L = 1.0$ con $\lambda_{inicial} = 450, 50$ subespectos	50
4.10.	al especie 1 1: $n_{rr} = 2.0 n_r = 1.5 \text{ con } \lambda_{rrr} = 450.30 \text{ subespectors}$	50
2 17	Espectro de reflectancia experimental correspondiente a espejo	50
	3.8 : $n_{H} = 2.0 n_{I} = 1.5 \text{ con } \lambda_{initial} = 450 \text{ -} 30 \text{ subspectors}$	51
2.18.	Espectro completo de reflectancia experimental correspondiente	
	a espeio 3.8: $n_H = 2.0, n_L = 1.5 \text{ con } \lambda_{inicial} = 450, 30 \text{ subespeios}$	52
2.19.	Espectro de reflectancia para espejo en la región infrarrojo-visible,	
	los trazos en negro corresponden al espectro teórico obtenido	
	mediante simulación, los trazos en azul y rojo corresponden a los	
	datos experimentales para el espejo 3.8 y 1.1 respectivamente	53
2.20.	Espejo en la región visible. Es importante mencionar que la fo-	
	tografía no fue tomada en un plano paralelo al del espejo	54
2.21.	Espectro de reflectancia para el espejo en región visible, los tra-	
	zos en negro corresponden al espectro teórico obtenido mediante	
	simulación, los trazos en rojo y azul corresponden a los datos	
	experimentales para el espejo oxidado y sin oxidar respectivamente.	55
3.1.	Espectro solar, tomado de la referencia [1]	58

3.2.	Dibujo esquemático del equipo de alta concentración radiativa [2].	60
3.3.	Equipo de alta concentración radiativa [2] en la plataforma del CIE-UNAM.	61
3.4.	Espectros de reflectancia antes ser sometidos a radiación. Los tra-	
	zos en negro y rojo corresponden a los espejos dieléctrico basado	
	en silicio poroso 3.8 y de aluminio, respectivamente.	62
3.5.	Datos de irradiancia. Los trazos en negro y rojo corresponden a	
	los experimentos realizados con el espejo dieléctrico basado en	
	silicio poroso 3.8 y el de aluminio, respectivamente.	65
3.6.	Temperatura medida en función del tiempo para el espejo de	
	aluminio durante irradiación	65
3.7.	Temperatura medida en función del tiempo para el espejo dieléctri-	
	co basado en silicio poroso 3.8, durante irradiación	66
3.8.	Espejo de aluminio antes de ser irradiado	68
3.9.	Espejo de aluminio después de ser irradiado.	68
3.10.	Espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8 antes de ser irradiado	69
3.11.	Espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8 después de ser irra-	
	diado	69
3.12.	Espectros de reflectancia después de ser sometidos a radiación.	
	basado en silicio poroso 3.8 y de aluminio, respectivamente.	70
3 13	Comparación teórico-experimental de la temperatura en función	
0.10.	del tiempo para el espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8	
	sometido a radiación solar concentrada	71
3 14	Comparación teórico-experimental de la temperatura en función	• -
0.14.	del tiempo para el espejo de aluminio sometido a radiación solar	
	concentrada	71
		• -
A.1.	Ejemplo: Espectro teórico de reflectancia correspondiente a una	
	estructura con; $n_H = 2.3$, $n_L = 1.3 y \lambda_{inicial} = 900$.	78

Lista de Tablas

. ·

2.1.	Propiedades de las obleas de c-Si, utilizadas para la fabricación	
	de p-Si	30
2.2.	Valores de porosidad de las monocapas de 45 mA/cm^2 atacadas	
	durante 5 minutos, y 5 mA/cm^2 atacadas durante 15 minutos.	37
2.3.	Valores de espesor para monocapas de 45 mA/cm^2 atacadas du-	
	rante 5 minutos, y 5 mA/cm^2 atacadas durante 15 minutos;	
	obtenidos mediante SEM	39
2.4.	Parámetros utilizados para el diseño del espejo en la región infrarrojo-	
	visible	45
2.5.	Ejemplo de cálculo realizado para diseñar un espejo; correspondi-	
	ente a los espejos 1.1 y 3.8	46
2.6.	Parámetros utilizados para el diseño del espejo en la región visible.	53
3.1.	Tiempos utilizados para aumentar gradualmente la radiación so-	
	bre el espejo en la región infrarojo-visible 3.8	63
3.2.	Tiempos utilizados para aumentar gradualmente la radiación so-	
	bre el espejo de aluminio.	64
3.3.	Parámetros utilizados para evaluar el modelo térmico.	66

Introducción

Uno de los principales retos para cualquier sociedad es poder disfrutar de las ventajas del progreso y extenderlo por todo el mundo sin comprometer su futuro, al hacer posible un desarrollo sostenible. El XVI congreso del Consejo Mundial de Energía, que tuvo lugar en Tokio [3], hizo ver la necesidad de definir una estrategia para un desarrollo sostenible a largo plazo. El panorama es preocupante; por una parte el inevitable crecimiento de la población que se prevé en el 2020 pasará a más de 8,000 millones de personas y a 10,000 en el 2050, la prioridad del desarrollo económico para que todos los pueblos tengan acceso a una calidad de vida aceptable, y por otro lado, el impacto negativo del desarrollo económico en el ambiente, con especial atención al calentamiento del planeta y las amenazas a la biodiversidad, hacen necesaria una nueva estructura social, política y de desarrollo. En este contexto es indispensable buscar fuentes de energía renovables que permitan satisfacer las necesidades de la población mejorando su calidad de vida sin comprometer al ambiente.

Las energías renovables, son una alternativa para proporcionar a la creciente población la energía necesaria para su desarrollo, con un menor impacto al entorno. Dentro de las energías renovables, se encuentra la energía solar. La energía solar es una de las más atractivas fuentes energéticas del presente, no sólo por ser limpia, sino también por su abundancia y su carácter inagotable a escala humana. Utilizada desde el principio de la civilización como fuente de luz, de calor, para preparación de alimentos e incluso para medir el tiempo, el uso de la energía solar ha evolucionado de modo que en la actualidad existe una gran variedad de sistemas y dispositivos que permiten utilizarla de forma más eficiente. Por ejemplo, los concentradores solares que usan la luz solar para generar calor que a su vez se destina para aplicaciones diversas como generación de electricidad, climatización, calentamiento de agua entre otras; o las celdas solares que transforman directamente la energía solar en energía eléctrica. Sin embargo, el uso de la energía solar se ha limitado debido a que la tecnología es aún insuficiente para satisfacer la cuantiosa demanda de energía así como por los altos costos de instalación de los dispositivos solares, en comparación con las fuentes energéticas más comúnes y de mayor densidad energética. De manera que para la comercialización de este tipo de tecnologías es indispensable encontrar métodos y materiales innovadores convirtiendo a los dispositivos solares en opciones atractivas, no sólo por ser de bajo impacto ambiental sino por tratarse de una opción económicamente rentable.

En el caso particular de los dispositivos para concentración solar, la búsque-

da de materiales para su perfeccionamiento requiere de espejos con una muy alta reflectividad. Los cristales fotónicos son materiales que poseen una brecha fotónica. Debido a ello tienen la capacidad de modificar la propagación de la luz; con este tipo de materiales es posible elaborar espejos de Bragg o dieléctricos que son capaces de reflejar el 99% de la luz que reciben. Además de ser selectivos del rango de longitud de onda a reflejar. Estas características los hacen una posible opción para los sistemas de concentración solar, por ejemplo: como material reflector, como un segundo espejo en colectores solares lo que podría mejorar su eficiencia [4], o bien en dispositivos termofotovoltaicos para recuperar los fotones perdidos colocando un espejo de Bragg entre la celda y el emisor [5].

Otra aplicación importante de los cristales fotónicos se refiere a la eficiencia de conversión energética de las celdas solares que no excede el 30%. Al utilizar materiales fotónicos esta eficiencia podría incrementarse hasta un 50%, lo cual contribuiría además a utilizar menor área superficial para la instalación de las celdas solares [6]. De hecho las estructuras fotónicas tienen multiples aplicaciones además de las energéticas; ópticas, telecomunicaciones y ciencias de la vida, entre otras. La Business Communications Company, Inc. reportó que el mercado global de nanodispositivos fotónicos crecerá de 420.7 millones de dólares en el año 2004 a 9,325 millones de dólares en el año 2009, lo cual implica una velocidad de crecimiento anual promedio de 85.8% entre los años 2004 y 2009. Los principales rubros en los que se distribuyen las ventas de los nanodispositivos fotónicos en el año 2009 se espera que sean diodos emisores de luz, dispositivos ópticos de campo cercano y celdas solares [7].

Dada la importancia del tema, en el presente trabajo se pretenden diseñar y fabricar estructuras fotónicas que sean espejos en el visible y cercano infrarrojo, para evaluar su desempeño en dispositivos solares. En particular se usa un material nanoestructurado de bajo costo y sencillo de preparar: el silicio poroso. Un objetivo colateral de este trabajo es mostrar un ejemplo donde la física del estado sólido, que principlamente se dedica a aplicaciones fotovoltaicas, se utiliza para desarrollar aplicaciones fototérmicas.

En lo referente a la estructura del trabajo, en el capítulo I, se presentan las definiciones necesarias para comprender en qué consiste una estructura fotónica, sus características y los fundamentos teóricos, donde se parte de las ecuaciones de Maxwell y se obtiene la forma de la brecha fotónica usando la técnica de la matriz de transferencia. Así mismo se exponen las definiciones y los criterios de diseño de las estructuras fotónicas de interés para los espejos dieléctricos. Enseguida se comenta ampliamente la elección del silico poroso como material nanoestructurado para elaborar dichas estructuras.

En el segundo capítulo, se describe el desarrollo experimental de los dispositivos fotónicos; los elementos necesarios para su elaboración, y las características de los mismos. Se detallan los procesos de aluminización, ataque electroquímico y oxidación requeridos para la obtención de los dispositivos fotónicos. De igual manera se describen los métodos y equipos necesarios para la caracterización de los mismos. Se muestran también los dispositivos elaborados: espejo en el rango infrarrojo-visible, espejo en el rango visible; sus propiedades, ventajas y desventajas. Finalmente, se comparan los espectros de reflectancia de los dispositivos elaborados obtenidos teóricamente mediante el uso de técnica de la matriz de transferencia con los espectros obtenidos experimentalmente.

El capítulo III hace referencia al estudio del comportamiento térmico de los dispositivos fotónicos basados en silicio poroso en el rango infrarrojo-visible en un equipo de alta concentración radiativa: el Dispositivo para el Estudio de Flujos Radiativos Concentrados, DEFRAC [2]. Este dispositivo se encuentra en el CIE y con él se han hecho varios estudios de flujos radiativos [8]. El principal resultado de este capítulo radica en que los espejos dieléctricos no resisten el impacto de radiación solar concentrada y sufren daños irreversibles. Esta caída en la reflectividad tiene dos posibles orígenes: 1) efectos no lineales en la parte óptica [9] (índice de refracción no lineal dependiente de la intensidad de la radiación) y 2) respuesta de dilatación térmica inhomogénea debido a la inhomogeneidad del silicio poroso y a la propia estructura fotónica. Ambos efectos producen la degradación y final destrucción del espejo.

En el capitulo IV, se exponen las conclusiones del trabajo realizado en la tesis, se enfatiza la aportación original del mismo y las perspectivas para un trabajo futuro basado en el desarrollo de las estructuras fotónicas aquí presentadas.

Capítulo 1 Antecedentes

En este capítulo se presentan las bases teóricas necesarias para comprender y sustentar este trabajo, la definición de una estructura fotónica y sus fundamentos. Se parte de las ecuaciones de Maxwell y se obtiene la brecha fotónica de cristales fotónicos unidimensionales. Igualmente se señalan las ventajas de su uso en la elaboración de dispositivos ópticos, por ejemplo espejos dieléctricos. Posteriormente, se justifica la elección del silicio poroso, p-Si, como material nanoestructurado para desarrollar las estructuras fotónicas deseadas, al describir sus propiedades, las ventajas de su uso y el proceso de elaboración del mismo.

1.1. Un cristal fotónico

La idea de un cristal con una brecha fotónica, donde la luz no pueda propagarse en cualquier dirección dentro del material fue propuesta por Yablonovich en 1987 [10]. Unos cuantos años después en 1991, Yablonovitch y sus colaboradores elaboraron el primer cristal fotónico haciendo hoyos de un milímetro de diámetro dentro de un material con un índice de refracción de 3.6. La estructura así obtenida evita que ciertas longitudes de onda se propaguen en cualquier dirección, en otras palabras, exhibe una brecha fotónica tridimensional [11].

En un esfuerzo por simplificar la estructura y reducir la dimensionalidad de los cristales fotónicos, distintos grupos de investigación han intentado producir materiales macroporosos ordenados de titanio, silicio y zirconia, utilizando distintas técnicas por ejemplo: sol-gel, ataque electroquímico, y recientemente litografía holográfica en 3D [12].

Los cristales fotónicos tienen 3 propiedades extraordinarias: (1) prohiben la

propagación de ciertas longitudes de onda de luz, es decir, tiene una brecha fotónica,(2) dispersión birefrigente y anisotrópica y (3) dispersión no lineal. Los lasers de bajo umbral [13], las estructuras de guías de onda que provocan que la luz se curve a ángulos agudos [14] y los espejos dieléctricos perfectos [15] se obtienen utilizando la primera propiedad antes descrita. Los polarizadores reflectivos [16] y platos de onda ópticos (*waves plates*) [17] son consecuencia de la utilización la segunda propiedad. Uno de los efectos derivado de la tercera propiedad es el llamado fenómeno de superprisma [18] que consiste en una dispersión de la luz 500 veces mayor que la presentada en un prisma ordinario.

Para construir un cristal fotónico es necesario crear una estructura periódica de un material dieléctrico que puede ser un aislante eléctrico o un material en donde el campo eléctrico se perpetúe con una pérdida mínima en potencia. El material debe ser acomodado en estructuras idénticas que se repitan en intervalos regulares. Al utilizar diferentes materiales (por ejemplo con diferentes índices de refracción) y al ajustar parámetros geométricos, la propagación de luz puede ser modificada de una manera controlada [15].

Un dieléctrico es un material que no conduce la electricidad, por ejemplo el plástico. No todos los materiales dieléctricos presentan una reflexión suficiente como para elaborar un espejo. Una forma práctica de resolver esto, es elaborar una estructura que alterne capas delgadas de 2 materiales dieléctricos con distintos índices de refracción, es decir un cristal fotónico. Cada vez que la luz pasa de una capa a la otra un poco de ella es reflejada. Si se elige cuidadosamente el espesor de cada capa las ondas de luz reflejada se combinan y refuerzan a otras, de modo que aumenta la intensidad de la luz reflejada. De esta forma se pueden elaborar espejos perfectos.

Además de la alta reflectividad, otra propiedad interesante de este tipo de espejos es la posibilidad de diseñarlos para reflejar en un pequeño intervalo de frecuencias, dejando pasar todas las demás a través del dispositivo. Por ejemplo se puede diseñar un espejo dieléctrico que refleje la luz infrarroja y transmita la visible. Con esta propiedad se pueden elaborar ventanas que aislen una habitación de la radiación infrarroja sin impedir una buena visibilidad [19].

Una analogía que ayuda a entender el comportamiento de la luz en un cristal fotónico es compararlo con el movimiento de electrones y huecos en un semiconductor. En un cristal semiconductor los átomos se encuentran distribuídos en arreglos periódicos; de tal forma que, cuando un electrón viaja a través de éste, lo hace a través de bandas de energía donde E = E(k), separadas por una brecha que consiste en un conjunto de estados energéticos inaccesibles para el electrón. De manera similar en un cristal fotónico, el contraste en el índice de refracción emula un potencial periódico para el fotón, debido a ello se genera una brecha de energía prohibida para los fotones, conocida como brecha fotónica.

Una brecha fotónica también puede ser formada por una red de un material con alto índice de refracción, dentro de un medio que posee un bajo índice de refracción. Un ejemplo de este tipo de estructura se encuentra en la naturaleza, el ópalo. El contraste entre los índices de refracción en esta gema es pequeño, por lo que el ancho su brecha fotónica es pequeño. La descripción matemática de estos fenómenos se realizó a través de las ecuaciones de Maxwell.

1.1.1. Ecuación de la fotónica

Los aspectos que hemos discutido se pueden describir a través de las ecuaciones de Maxwell al estudiar los fenómenos electromagnéticos dentro del material [15].

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \qquad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0,$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho, \qquad \nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J},$$
(1.1)

donde E y H son los campos macroscópicos eléctrico y magnético, D y B, el desplazamiento y la inducción magnética, ρ y J, la densidad de carga libre y la densidad de corriente, respectivamente.

Generalmente los componentes D_i del campo de desplazamiento **D** se relacionan con los componentes E_i del campo eléctrico **E** mediante una complicada relación constitutiva:

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j + \sum_j k \chi_{ijk} E_j E_k + O(E^3).$$
(1.2)

El sistema de interés al estar compuesto de materiales dieléctricos no posee cargas libres, ni corrientes; es decir, $\rho = 0$ y J = 0; con el afán de tener un esquema analítico en la descripción de la interacción, radiación materia, podemos considerar las siguientes condiciones de trabajo:

1.-Las intensidades de los campos son suficientemente pequeñas como para permanecer en un régimen lineal y entonces considerar solamente los primeros términos de la ecuación (1.2).

2.-El material es macroscópico e isotrópo, entonces $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ y $\mathbf{D}(\tilde{\mathbf{r}},t)$ están relacionados por un escalar que es la constante dieléctrica del material $\epsilon(\mathbf{r},t)$. 3.- $\epsilon(\mathbf{r})$ es real, es decir los materiales no absorben. 4.-Para la mayoría de materiales dieléctricos, la permeabilidad magnética es cercana a la unidad, en cuyo caso $\mathbf{B} = \mathbf{H}$.

De lo anterior, las ecuaciones de Maxwell toman la forma:

$$\nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r},t) = 0, \qquad \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}(\mathbf{r},t)}{\partial t} = 0, \qquad (1.3)$$
$$\nabla \cdot \epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = 0, \qquad \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r},t) - \frac{\epsilon(\mathbf{r})}{c} \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r},t)}{\partial t} = 0.$$

En general \mathbf{E} y \mathbf{H} son funciones del tiempo y espacio. Sin embargo dado que las ecuaciones de Maxwell son lineales, se puede separar la dependencia temporal si se expanden los campos en un grupo de modos armónicos. Además si se considera una onda monocromática, es posible escribir un modo armónico de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{r},t) &= \mathbf{H}(\mathbf{r})e^{\imath\omega t}, \\ \mathbf{E}(\mathbf{r},t) &= \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{\imath\omega t}. \end{aligned}$$
 (1.4)

---*·*

Para encontrar las ecuaciones de la parte espacial, es posible sustituir la ecuación anterior, en las ecuaciones de Maxwell. Las dos ecuaciones de divergencia dan las siguientes condiciones:

$$\nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0. \tag{1.5}$$

Si tenemos una ecuación de onda plana $\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{a} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ se requiere que $\mathbf{a} \cdot \mathbf{k} = 0$. Si se consideran ahora las ecuaciones que involucran rotacionales, se tiene:

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{i\omega}{c} \mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0,$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) - \frac{i\omega}{c} \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0.$$
(1.6)

Es posible desacoplar las ecuaciones anteriores, dividiendo la ecuación superior por $\epsilon(\mathbf{r})$ y tomando el rotacional; de modo que se pueda eliminar $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Como resultado se obtiene una ecuación completamente en $\mathbf{H}(\mathbf{r})$:

$$abla imes \left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} \nabla imes \mathbf{H}(\mathbf{r})\right) = \left(\frac{w}{c}\right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}).$$
 (1.7)

Ésta es la ecuación clave para el trabajo, de modo que para un cristal fotónico dado $\epsilon(\mathbf{r})$ en forma periódica, la cual corresponde a diferentes materiales, simplemente se resuelve la ecuación (1.7) para encontrar $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ y, posteriormente, se

puede recuperar el valor de E(r):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \left(\frac{-ic}{\omega\epsilon(\mathbf{r})}\right) \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}).$$
(1.8)

Del lado izquierdo de la ecuación (1.8), se puede observar la forma de un operador hermitiano \ominus , de modo que esto se convierte en un problema de autovalores:

$$\Theta \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \left(\frac{w}{c}\right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r})$$
(1.9)

Los autovectores **H** son los patrones de campo de modos armónicos y los autovalores $\left(\frac{w}{c}\right)^2$ son proporcionales al cuadrado de las frecuencias de esos modos. Es importante mencionar que el operador hermitiano \ominus es un operador lineal, de modo que, una combinación lineal de las soluciones es una solución en sí. De tal forma que, de acuerdo a lo expuesto anteriormente, el sistema de nuestro interés, un cristal fotónico, puede ser estudiado al conocer $\epsilon(\mathbf{r})$ que contiene la información estructural del material utilizado y al resolver la ecuación (1.7) o bien la ecuación (1.9), lo que es, como se ha visto, un problema de autovalores. Una vez resuelta la ecuación se puede retomar la ecuación del campo eléctrico, con ello conocemos la información básica para manipular la brecha fotónica de energía y así desarrollar las estructuras o dispositivos deseados.

1.2. Dispositivos fotónicos

Una estructura o dispositivo fotónico es un arreglo de materiales que poseen una brecha fotónica. Al utilizar el principio de cristal fotónico explicado en la sección anterior se puede modificar dicha estructura de manera que se cambie el ancho de la brecha fotónica lo que provoca un cambio en las propiedades ópticas y estructurales de la misma. Analicemos el caso de una estructura fotónica unidimensional.

1.2.1. Espejos dieléctricos

Los espejos son probablemente los dispositivos ópticos más utilizados para imágenes y cavidades láseres. Existen dos tipos de espejos, los metálicos y los dieléctricos. Los primeros son los más conocidos y se pueden observar en la vida cotidiana, reflejan la luz en un intervalo de frecuencias a ángulos arbitrarios, de manera

general trabajan bastante bien. Sin embargo, a frecuencias en el infrarrojo y ópticas un porcentaje de la potencia incidente se pierde debido a la absorción. De manera que los espejos metálicos no pueden ser utilizados en aplicaciones como comunicaciones y lasers de alta potencia, donde se requiere de una pérdida de energía mínima. Para este tipo de aplicaciones se requieren estructuras más sofisticadas como los espejos dieléctricos.

Un espejo dieléctrico de Bragg consiste en la alternación de capas con índices de refracción altos (n_H) y bajos (n_L) , como el sistema analizado en la sección anterior. Los dos parámetros que definen el espectro de reflectancia de este espejo son:

1.- Periodicidad.

2.- Espesor de las capas d.

3.-Constraste de los índices n_H/n_L

El espesor de cada capa d_H y d_L correspondiente a las capas con índice de refracción alto y bajo, repectivamente se elige mediante la siguiente relación:

$$d_H n_H = d_L n_L = \frac{\lambda}{4}, \qquad (1.10)$$

donde λ es la longitud de onda que se desea reflejar. De tal forma que, en cada estructura bicapa resida una longitud de onda. El producto dn se conoce como camino óptico.

El incremento en la relación de cada monocapas de la estructura multicapas puede ser obtenido mediante la ecuación (1.11) [20]:

$$\lambda_{(i+1)} - \lambda_i = 2 + i; \tag{1.11}$$

u otra similar, donde i es el número de capas. En la figura 1.1 se muestra de forma esquemática la estructura de un espejo dieléctrico, como el que se desea desarrollar.

Otro tipo de una estructura muy sencilla es el filtro, que se explica a continuación.

1.2.2. Filtro

Un filtro óptico se puede conceptualizar como una caja negra, que posee en su entrada diferentes señales, cada cual a su frecuencia óptica, y que tiene en su salida, debido al proceso selectivo, sólo una longitud de onda. El filtro de



Figura 1.1: Esquema de una estructura utilizada para el espejo dieléctrico.

Fabry-Perot recibe el nombre de sus inventores y se puede considerar como el ejemplo más sencillo de resonador óptico. Normalmente está formado por dos espejos paralelos de multicapas dieléctricas separados por una cavidad, es decir un espacio calibrado a una distancia *h*. Su principio de funcionamiento es bastante simple: la luz incidente en el dispositivo es alineada atravesando la cavidad siendo reflejada por la capa reflectora, esta señal reflejada a su vez atraviesa la cavidad en sentido contrario y es reflejada por la otra capa reflectora atravesando nuevamente la cavidad, así el rayo luminoso incidente sufre, al entrar en la cavidad, múltiples reflexiones. Las señales reflejadas a su vez interfieren con la señal incidente. En este caso éstas poseen una longitud de onda que será un múltiplo entero de la señal sufriendo interferencia constructiva y es transmitida fuera de la cavidad; en caso contrario la interferencia es destructiva y la señal es atenuada.

Este tipo de estructuras se pueden fabricar alternando capas con índice de refracción alto (H) y bajo (L), dados por el patrón "HL...HLLHLH", que es una estructura muy similar a la explicada en el caso del espejo dieléctrico con una diferencia: un par de capas de igual índice de refracción que se encuentran unidas y que hacen la función de cavidad óptica. Esto permite la existencia de modos localizados dentro de la brecha fotónica que se deben a que los modos decaen exponencialmente en ambos lados del defecto (cavidad) dentro de los dos subespejos. La onda de luz perteneciente a un modo localizado, gueda atrapada y se mueve hacia atrás y hacia adelante entre los subespejos. Para subespejos de tamaños finitos, una onda de frecuencia ω puede, por tunelaje, atravesar la estructura completa y un máximo se alcanza en la transmisión en $\omega = \omega_0$ dentro de la brecha fotónica [21]. La estructura utilizada para elaborar un filtro se presenta de forma esquemática en la figura 1.2. La elección de un material para preparar una estructura multicapas se hace en función del índice de refracción que se requiere en el sistema, y de la región espectral en la que va a ser usado. Se considera que el silico poroso p-Si es un material que cumple con las condiciones necesarias para elaborar dispositivos como los deseados, lo que se expone con detalle posteriormente.



Figura 1.2: Esquema de una estructura utilizada para el filtro Fabry-Perot.

1.3. Cálculo teórico del espectro de la estructura fotónica

En este trabajo se desarrollan las siguientes estructuras: espejos dieléctricos; con el propósito de evaluar su desempeño en aplicaciones solares. En las dos secciones anteriores se explicó cualitativamente el funcionamiento de una estructura fotónica, en ésta se hará la descripción matemática.

Al conocer los datos de diseño (espesor, n_H , n_L , longitud de onda considerada, periodicidad) es posible calcular teóricamente el espectro que presentará la estructura una vez fabricada utilizando el método de la matriz de transferencia, el cual consiste en lo siguiente:

Considérese una onda linealmente polarizada como la descrita por la ecuación 1.4 que incide en un medio dieléctrico, que se encuentra entre dos medios seminfinitos transparentes, como la primera monocapa de silicio poroso (ver figura 1.3) [22].



Figura 1.3: Diagrama de una onda plana o de un modo armónico incidiendo en la frontera z=0 entre dos medios homogéneos, isótropos, sin pérdidas. $\theta_1, \theta'_1, \theta_2$, son los ángulos de incidencia, reflejado y transmitido de los vectores de onda k_1, k'_1, k_2 , respectivamente

A continuación para analizar este sistema describiremos el método de matriz de transferencia siguiendo la descripción de Hetch [22].

Para resolver el problema de autovalores necesitamos las condiciones de frontera que en este caso implican que las componentes tangenciales de los campos eléctrico \mathbf{E} y magnético \mathbf{H} sean continuas a través de las fronteras (igual en ambas fronteras). En la frontera l.

$$\mathbf{E}_I = \mathbf{E}_{iI} + \mathbf{E}_{rI} = \mathbf{E}_{tI} + \mathbf{E}_{rII}$$
(1.12)

у

$$\mathbf{H}_{I} = \sqrt{\frac{\epsilon_{0}}{\mu_{0}}} (\mathbf{E}_{iI} - \mathbf{E}_{rI}) n_{0} cos \theta_{iI} = \sqrt{\frac{\epsilon_{0}}{\mu_{0}}} (\mathbf{E}_{tI} - \mathbf{E}_{rII} n_{1} cos \theta_{iII}.$$
(1.13)

Donde I y II se refieren los medios I y II, i, r, t se refieren a las componentes incidente, reflejada y transmitida; en tanto n_0 y n_1 son los índices de refracción de los medios I y II respectivamente.

Al considerar que el silicio no es un medio magnético, H y E se relacionan a través del índice de refracción y el vector unitario de propagación.

$$\mathbf{H} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}.$$
 (1.14)

Para la frontera II tenemos 2 condiciones:

$$E_{II} = E_{iII} + E_{rII} = E_{tII}, (1.15)$$

$$H_{II} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{iII} - E_{rII}) n_1 \cos\theta_{iII} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_{tII} n_s. \tag{1.16}$$

Donde n_s es el índice del sustrato. Al considerar que la onda transversal tiene una fase de $k_0 h = k_0 (n_1 d \cos \theta_{iII})$, donde $k_0 = 2\pi/\lambda$, entonces:

$$E_{iII} = E_{tI} e^{-ik_o h}, \tag{1.17}$$

у

$$E_{rII} = E_{rI} e^{+ik_o h}. \tag{1.18}$$

De modo que las ecuaciones (1.17) y (1.18) pueden ser reescritas como:

$$E_{II} = E_{tI} e^{-ik_o h} + E_{\tau II} e^{+ik_o h},$$
(1.19)

У

$$H_{II} = (E_{tI}e^{-ik_oh} - E_{rII}e^{+ik_oh})\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}n_1 cos\theta_{iII}.$$
 (1.20)

Las ecuaciones (1.19) y (1.20) pueden ser resueltas para E_{tI} y E_{rII} , de modo que se obtiene:

$$E_I = E_{II} cosk_o h + H_{II} (isenk_o h))\Upsilon_1, \qquad (1.21)$$

У

$$H_I = E_{II} \Upsilon_1 isenk_o h + H_{II} cosk_o h, \qquad (1.22)$$

donde:

$$\Upsilon_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 cos \theta_{iII}. \tag{1.23}$$

En este caso E está en el plano de incidencia, de modo que queda:

$$\Upsilon_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1. \tag{1.24}$$

En notación matricial, las relaciones lineales toman la forma:

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos k_o h & (i \sin k_o h) / \Upsilon_1 \\ \Upsilon_1 & i \sin k_o h \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix}.$$
 (1.25)

O bien;

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = M_1 \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix}.$$
 (1.26)

La matriz característica M_I relaciona los campos con las fronteras adyacentes. Si tenemos dos películas adyacentes depositadas sobre el sustrato, tendremos 3 fronteras o interfaces, quedando entonces:

$$\begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix} = M_{II} \begin{bmatrix} E_{III} \\ H_{III} \end{bmatrix}.$$
 (1.27)

Al multiplicar ambos lados de esta expresión por M_I obtenemos:

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = M_I M_{II} \begin{bmatrix} E_{III} \\ H_{III} \end{bmatrix}.$$
 (1.28)

De manera general, si tenemos un número de capas p, cada una con un valor particular de índice de refracción y espesor, entonces la primera y la última frontera estaban relacionadas por:

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = M_I M_{II} \dots M_p \begin{bmatrix} E_{p+1} \\ H_{p+1} \end{bmatrix}.$$
 (1.29)

La matriz característica de todo el sistema es el resultado del producto (en la secuencia apropiada, ya que el producto de matrices no es conmutativo) de matrices individuales de 2×2 , esto es:

$$M = M_I M_{II} \dots M_p = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}.$$
 (1.30)

Para la frontera que incluye al aire se tiene la expresión:

$$\Upsilon_o = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \eta_o cos \theta_{iI}. \tag{1.31}$$

En tanto que para la interfaz con el sustrato:

$$\Upsilon_{s} = \sqrt{\frac{\epsilon_{0}}{\mu_{0}}} \eta_{s} cos \theta_{tII}. \tag{1.32}$$

De modo que obtenemos:

$$\begin{bmatrix} (E_{iI} + E_{rI}) \\ (E_{iI} + E_{rI})\Upsilon_0. \end{bmatrix} = M_I \begin{bmatrix} E_{tII} \\ E_{II}\Upsilon_s \end{bmatrix}.$$
 (1.33)

Esta expresión es la solución del problema de autovalores de la sección anterior. Aquí lo que realmente interesa es el cálculo de las propiedades ópticas globales del sistema: transmitancia T y reflectancia R, es decir de la onda de luz incidente cuánto se refleja y cuánto se transmite al pasar a través del material. Esta información se puede obtener cuando las matrices se expanden, de modo que la última relación se convierte en:

$$1 + r = m_{11}t + m_{12}\Upsilon_s t, \tag{1.34}$$

У

$$(1-r)\Upsilon_o = m_{21}t + m_{22}\Upsilon_s t, \tag{1.35}$$

donde:

$$r = E_{rI}/E_{riI}$$
 y $t = E_{tII}/E_{iI}$. (1.36)

con r y t también conocidos como los coeficientes de Fresnel.

Consecuentemente:

$$r = \frac{\Upsilon_o m_{11} + \Upsilon_o \Upsilon_s m_{12} - m_{21} - \Upsilon_s m_{22}}{\Upsilon_o m_{11} + \Upsilon_o \Upsilon_s m_{12} + m_{21} + \Upsilon_s m_{22}}$$
(1.37)

y

$$t = \frac{2\Upsilon_o}{\Upsilon_o m_{11} + \Upsilon_o \Upsilon_s m_{12} + m_{21} + \Upsilon_s m_{22}}.$$
 (1.38)

Una vez obtenidos los coeficientes, se calcula la reflectancia y la transmitancia mediante:

$$R = |r|^2,$$

$$T = \frac{n_2 \cos\theta_{II}}{n_1 \cos\theta_{II}} |t|^2.$$
(1.39)

Para encontrar los valores de R o T sólo se necesita contar con la matriz característica para cada película, multiplicarlas y sustituir los resultados obtenidos en las ecuaciones (1.33),(1.37),(1.38) y (1.39). De modo que mediante un programa de cómputo elaborado en Mathematica, se pueden introducir los valores necesarios para que se calcule la reflectancia para cada longitud de onda dada y se obtenga el espectro de la estructura. De esta forma, mediante el programa (ver Apéndice A) se pueden variar distintos parámetros por ejemplo la periodicidad y elegir el mejor diseño, para realizarlo posteriormente en el laboratorio.

1.4. Uso del silicio poroso para elaborar estructuras fotónicas

El silicio poroso p-Si, es un material desordenado, nanoestructurado, luminiscente y biocompatible, que consiste en una estructura con muchos nanocristales de silicio rodeados de aire. Se puede controlar su índice de refracción y espesor mediante el tiempo de ataque electroquímico y la resistividad de las obleas de silicio cristalino c-Si, siendo además sencilla y económica su elaboración [23].

De hecho, en este material la porosidad es una función lineal de la densidad de corriente para una concentración de electrolito y un tipo de obleas dados. Se sabe además que muestra un contraste de índice de refracción para diferentes porosidades [20]. Como se comentó anteriormente, es posible elaborar un cristal fotónico mediante la combinación de dos dieléctricos que presenten un contraste en sus índices de refracción, de manera que elaborando capas de p-Si con diferente porosidad se puede fabricar una estructura fotónica.

En este capítulo describiremos las propiedades ópticas y de estructura que nos interesan del silicio poroso, para fabricar dispositivos fotónicos.

1.4.1. Estructura

La estructura del p-Si consiste en un esqueleto nanocristalino rodeado por una red de poros cuya forma recuerda a la de un coral marino. Posee una gran área superficial (del orden de 500 m^2/cm^3 aproximadamente), lo que hace que aumenten los sitios activos en donde se pueden llevar a cabo reacciones químicas.

Después del proceso de formación de p-Si, los átomos de c-Si de la red porosa permanecen en sus direcciones cristalográficas originales. La estructura porosa posee diferentes longitudes dependiendo de las condiciones de fabricación [24].

Los diámetros de las estructuras que forman al p-Si van de 1 nm a 1 μm , con porosidades que van del 95% al 10% aproximadamente y espesores de la capa porosa del orden de micras. Estas propiedades dependen fuertemente del tipo de impurificación (tipo p o tipo n), de la densidad de corriente aplicada y la

composición del electrolito. Analicemos como se fabrica el silicio poroso.

1.4.2. Fabricación de silicio poroso

Usualmente el p-Si es preparado mediante un ataque electroquímico a una oblea de silicio cristalino, c-Si. El electrolito utilizado está compuesto por ácido fluorhídrico, HF, que se encarga de generar los poros en el c-Si. Es importante mencionar que un incremento en la concentración de HF provoca un incremento en la porosidad del p-Si. Como la superficie del c-Si es de carácter hidrofóbico, el HF (diluído en agua al 48%) se mezcla en etanol C_2H_5OH cuya función es infiltrar mejor los poros. A esta solución se le agrega glicerina para mejorar la uniformidad de las muestras al disminuir la hidrofobicidad [23].

La química involucrada con la formación del p-Si no se conoce del todo, se han propuesto distintos mecanismos de reacción. De manera general se sabe que es necesaria la presencia de huecos electrónicos para que se realice el ataque electroquímico y se formen poros. El mecanismo de reacción que se discute en este trabajo es el propuesto por Lehmann y Gösele, basado en un esquema de oxidación de enlaces en la superficie de la oblea [23].

Se sugiere que al inicio de la reacción se efectúa el ataque de un ión de flúor sobre un hueco electrónico en el enlace Si-H, figura 1.4. La presencia de una carga positiva en el silicio cristalino (hueco electrónico), es lo que le confiere el carácter electroquímico a este primer paso.



Figura 1.4: Primer paso; disolución electroquímica.

Un segundo ataque de otro ión de flúor, provoca desprendimiento de hidrógeno y la introducción de un electrón en el substrato, figura 1.5. Al estar relacionadas directamente con la presencia de iones; a partir del segundo paso, las reacciones dejan de ser electroquímicas para convertirse en disoluciones químicas.



Figura 1.5: Segundo paso; disolución química.

El HF ataca los enlaces Si-Si, los átomos de Si en la superficie son rodeados por átomos de hidrógeno y se produce una molécula de tetrafloruro de Silicio, figura 1.6.



Figura 1.6: Tercer paso; disolución química.

Por último, el tetrafloruro de Silicio reacciona con dos moléculas de HF para dar H_2SiF_6 y entonces se ioniza, figura 1.7.



Figura 1.7: Cuarto paso; disolución química.

Hasta aquí se discute la parte química del sistema. A continuación se comentan los pasos necesarios para la fabricación de silicio poroso, por medio de ataque electroquímico.

El ataque electroquímico se lleva a cabo en una celda de teflón, como se muestra en la figura 1.8, ya que este material es altamente resistente al ácido fluorhídrico. La oblea de c-Si actúa como ánodo (sobre una placa de Cu) y el cátodo es una malla de platino que se coloca en la parte superior de la celda, tanto el cátodo como el ánodo se conectan a una fuente de corriente. Esta fuente proporciona la corriente constante necesaria para que se lleve a cabo el ataque electroquímico. La intensidad de corriente es verificada previamente



Figura 1.8: Celda de anodización.

mediante dos multímetros conectados al circuito, que miden la corriente y el voltaje respectivamente. El tiempo de duración del ataque depende del espesor deseado en la estructura de p-Si. Con esta metodología se han fabricado espejos dieléctricos que presentan reflectividad mayor que la del aluminio en el rango del visible e infrarrojo. Por este motivo se seleccionó este material para probarlo como espejo en un equipo de concentración solar. El proceso de fabricación se explica de una forma más detallada en el capítulo II.

Hasta el momento se ha presentado la información necesaria para tener un marco general respecto al sistema que se está estudiando, las estructuras que se desean elaborar, la importancia de utilizar un material como el p-Si para la preparación de las mismas y la relevancia del tema desarrollado en esta tesis. En el siguiente capítulo se presenta con detalle la metodología experimental necesaria para desarrollar las estructuras de interés de este trabajo.

Capítulo 2

Dispositivos fotónicos basados en silicio poroso: Desarrollo experimental

En este capítulo se describe el desarrollo experimental necesario para la fabricación de los dispositivos fotónicos basados en silicio poroso: las condiciones de preparación, características de las obleas de c-Si utilizadas, parámetros de anodización, así como la caracterización de las estructuras fotónicas y dispositivos obtenidos. Se menciona, además, el método utilizado para el cálculo de los índices de refracción de las monocapas de p-Si. Estos índices son un punto medular del diseño de los dispositivos elaborados en este trabajo. Por último, se discuten las propiedades de los dispositivos obtenidos y se plantean sus posibles aplicaciones.

2.1. Proceso de elaboración de silicio poroso nanoestructurado

Una vez establecido que el silicio poroso nanoestructurado es un material adecuado para elaborar las estructuras fotónicas que se desean obtener en este trabajo, es importante explicar el proceso mediante el cual se obtiene. Usualmente el p-Si es preparado mediante ataque electroquímico. Todas las propiedades del p-Si fabricado, tales como: porosidad, espesor, diámetro del poro y microestructura; dependen de las condiciones de anodización. Para obleas de c-Si tipo p atacadas con una concentración constante de electrolito; al aumentar la densidad de corriente la porosidad se incrementará. En tanto que al aumentar el tiempo de ataque, el espesor de la muestra de p-Si obtenido ser mayor [23].

Para lograr que el ataque electroquímico se lleve a cabo exitosamente se requieren diferentes pasos, que se exponen a continuación.

Con el propósito de tener un contacto metálico adecuado para que se realice el ataque electroquímico, se evapora aluminio (Al) sobre la cara no electropulida de la oblea de silicio cristalino. Como tratamiento previo a la evaporación del aluminio, se deben limpiar las obleas con una solución compuesta por ácido fluorhídrico y etanol, 1:2 en volumen respectivamente para remover las impurezas de la superficie. También es posible utilizar una solución de ácido nítrico y ácido sulfúrico, 2:1 en volumen respectivamente, ésta última es más recomendable. Es muy importante asegurarse que no queden restos de la solución en la oblea para obtener una capa de aluminio homogénea.

El proceso mediante el cual se aluminiza el c-Si, se realiza en un evaporador de alto vacío, que se muestra en la figura 2.1. En este proceso la presión de operación requerida es de 1.5×10^{-5} torr. Una vez obtenida la presión deseada, se aplica una densidad de corriente de 200 a 250 amperes, durante aproximadamente 5 segundos; hasta que el aluminio se evapora totalmente. Depositada la capa de Al sobre la oblea, ésta se sinteriza de la siguiente manera: se colocan las muestras en un tubo de cuarzo, que es resistente a altas temperatura. El tubo de cuarzo se calienta en un horno que se muestra en la figura 2.2 a 500 $^{\circ}C$ durante 15 minutos, en una atmósfera de nitrógeno. El propósito de sinterizar las obleas es que el Al se difunda en el c-Si y se obtenga así un contacto metálico uniforme, necesario para obtener muestras homogéneas de silicio poroso.

Un contacto metálico adecuado es fundamental para que se realice el ataque electroquímico en forma uniforme. Si éste no es uniforme, en las zonas en las que no se presente aluminio tampoco se formará el silicio poroso y en consecuencia no será posible obtener la estructura deseada.

Una vez que las obleas de c-Si están aluminizadas y sinterizadas, se cortan en pequeños pedazos de acuerdo al área de anodización elegida. En este trabajo se utilizaron dos tipos de celdas de teflón con diferentes diámetros de acuerdo a la aplicación requerida: para el espejo en el rango visible se utilizó un diámetro de 1.1 cm, para el espejo en el rango infrarojo-visible se utilizó uno de 3.8 cm. Este último diámetro corresponde a las necesidades del concentrador solar donde se probaron los espejos y hasta donde sabemos es la estructura más grande probada. Las propiedades de las obleas utilizadas como sustratos se enlistan a continuación, en la tabla 2.1.



Figura 2.1: Evaporador de alto vacío; con el equipo de evaporación, en la parte superior. El equipo de alto vacío y control de instrumentación se ecuentran en la parte inferior



Figura 2.2: Horno utilizado para sinterizar las obleas de c-Si aluminizadas

Tipo	ρ (Ω cm)	Orientación cristalográfica	Diámetro
p^+	0.1 - 0.2	< 100 >	1.1 cm
p^+	0.1 - 0.2	< 100 >	3.8 cm

Tabla 2.1: Propiedades de las obleas de c-Si, utilizadas para la fabricación de p-Si.

Donde ρ es la resistividad de la oblea.

Para continuar el proceso, se prepara el electrolito, con una composición de ácido fluorhídrico HF, etanol C_2H_5OH y glicerol $HOCH_2CHOHCH_2OH$, con una proporción 7:3:1 en volumen, respectivamente. Los recipientes donde se prepara y almacena el electrolito deben ser de plástico debido a las características corrosivas del ácido fluorhídrico (Para conocer datos de seguridad ver apéndice C).

Posteriormente se realiza el ataque electroquímico que se lleva a cabo en una celda de teflón, ya que este material es resistente al ácido fluorhídrico, utilizado en el electrolito. Antes de realizar el ataque es recomendable verificar que el circuito esté cerrado, ya que de otro modo no se formará el silicio poroso, y que la polarización sea la correcta, en caso contrario el ataque no se llevará a cabo. Igual de importante es comprobar que la corriente suministrada es la que
deseamos. Esto se realiza cerrando el circuito con la malla de platino, y verificando que la corriente que fluye es la deseada mediante un amperímetro. Con el objeto de controlar la corriente se elaboró un programa de prueba en Pascal que controla el flujo de corriente de las dos fuentes. Cada fuente suministra corriente durante aproximadamente 1 minuto, tiempo suficiente para corregir la corriente suministrada en caso de que no corresponda a la deseada (ver apéndice B).

Todo el sistema está automatizado y calibrado; mediante este programa que elaboramos controlamos la salida del fujo de corriente de las dos fuentes (5 y $45 \text{ mA}/cm^2$). El programa se elaboró de tal forma que al introducir: la longitud de onda de inicio deseada, el número de subespejos necesarios, los índices de refracción alto y bajo con sus respectivas tasas de ataque; se obtiene el tiempo de ataque necesario para obtener la estructura diseñada, es decir el tiempo que suministrará corriente cada fuente. La computadora está conectada a un puerto paralelo que es el que manda la señal para que suministre corriente la fuente correspondiente. El programa también contempla un tiempo de reposo de 3 segundos, entre cada ataque, para que el sistema se estabilice, este tiempo nunca debe exceder los 3 segundos pues de lo contrario las primeras capas de la estructura pueden desprenderse (ver Apéndice B).

Durante el ataque es recomendable conectar una bomba de recirculación a la celda, de modo que se tenga una concentración homogénea de la solución y se eviten las burbujas producto de la liberación de hidrógeno debida a la reducción de etanol en la interfase Si-HF. Estas burbujas impiden el ataque en la región en la que se localizan; el flujo de la bomba no debe ser alto, ya que éste puede desprender las capas formadas por el ataque. Una vez transcurrido el tiempo de ataque se retira la muestra de p-Si y se coloca en una caja Petri que contiene etanol durante aproximadamente 10 min, con la finalidad de remover el HFexcedente. Para mejorar la estabilidad de las muestras, éstas pueden ser parcialmente oxidadas horneándolas en presencia de O_2 a 300^0C durante 10 minutos. Al oxidarse los enlaces Si - H que se encuentran en la superficie del p-Si, se convierten en óxido de silicio SiO. Como se puede observar en la figura 2.3. donde se muestran los espectros de reflectancia total atenuada obtenidos mediante FTIR, del espejo 1.1 en la región infrarojo-visible, antes y después de ser oxidado. Se observan los enlaces de Si - H presentes alrededor de 906 y 880 cm^{-1} para el espejo antes y después de ser oxidado respectivamente. De igual modo se aprecia un gran pico alrededor de 1028 cm^{-1} en el espejo oxidado, que corresponde a enlaces de SiO, indicando que la reactividad química de la superficie, ha disminuído significativamente. De esta manera se evita que la superficie activa del p-Si reaccione con el ambiente.



Figura 2.3: Espejo 1.1 en la región infrarojo-visible.

Además de esto, es posible fabricar una oblea de silicio poroso autosoportada cuando así lo requiera la aplicación, desprendiendo la capa de silicio poroso del silicio cristalino al suministrar una densidad de corriente alta; por ejemplo de 450 mA/cm^2 . De este modo se forma una ampolla, al sumergir la oblea en etanol la ampolla se desprende por completo de la oblea quedando una hojuela que se coloca entre dos portaobjetos para su posterior caracterización y uso.

El proceso de anodización se realiza dentro de una campana de extracción de gases para que remueva los vapores de HF, que son nocivos. Todos los materiales utilizados para la limpieza de la celda y recipientes donde se maneja el electrolito deben quedar dentro de la campana durante el proceso de fabricación y almacenado (ver figura 2.4).

En lo referente a las medidas de seguridad es de suma importancia utilizar bata, zapatos cerrados y guantes de látex en el proceso de fabricación debido a que el ácido fluorhídrico es altamente corrosivo (ver apéndice C). En caso de tener contacto con el electrolito, hay que lavar con agua perfectamente durante 10 minutos y aplicar en la zona afectada pomada de Gluconato de Calcio al 2.5 %.



Figura 2.4: Equipo utilizado para el ataque electroquímico

2.1.1. Elaboración de monocapas de silicio poroso

Antes de elaborar la estructura multicapas es necesario fabricar monocapas con las corrientes elegidas para obtener la información necesaria para el diseño de la misma, principalmente sobre los siguientes tópicos: tasa de ataque e índice de refracción. La tasa de ataque nos dará la posibilidad de controlar el espesor y con el índice de refracción ya se puede definir el camino óptico.

Una monocapa se fabrica atacando una oblea de c-Si, durante un tiempo determinado a una corriente constante. La elección de la densidad de corriente aplicada durante el ataque en las monocapas se basa en la necesidad de tener contraste en el índice de refracción de cada monocapa, la porosidad está relacionada con el índice de refracción de manera que la monocapa que poseea el índice de refracción más bajo será la de mayor porosidad y viceversa. Tomando en cuenta eso se elaboraron monocapas de baja y alta porosidad. En este trabajo se seleccionó una corriente de 5 mA/cm^2 durante 15 minutos para el ataque de la monocapa de baja porosidad, para la monocapa de alta porosidad se eligió una corriente de 5 mA/cm^2 durante 5 minutos, en ambos casos el ataque electroquímico se realizó a temperatura ambiente, utilizando una solución 7:3:1, en volumen; de HF, etanol y glicerol, respectivamente. La densidad de corriente



Figura 2.5: Espectros de reflectancia teórico y experimental de monocapa de $45mA/cm^2$ atacada durante 5 minutos, la línea azul corresponde al espectro determinado experimentalmente, la línea negro representa el espectro calculado con el método de la matriz de transferencia.

así como los tiempos de ataque se controlan mediante una computadora.

Espectros de reflectancia teóricos y experimentales

Con la finalidad de tener una idea previa del comportamiento de la monocapa, se elaboró un programa en C (Ver Apéndice A) que calcula el espectro de reflectancia de una monocapa, de acuerdo a la siguiente ecuación [22] que se obtiene directamente de la ec (1.39):

$$R = \frac{n_1^2 (n_0 - n_s)^2 \cos^2 \kappa_0 h + (n_0 n_s - n_1^2)^2 \sin^2 \kappa_0 h}{n_1^2 (n_0 + n_s)^2 \cos^2 \kappa_0 h + (n_0 n_s + n_1^2)^2 \sin^2 \kappa_0 h},$$
(2.1)

donde R es la reflectancia, n_0 es el índice de refracción del aire que es 1, n_1 es el índice de refracción de la monocapa de silicio poroso y n_2 es el índice de refracción de la oblea de silicio que tiene un valor de 3.4.

Los espectros obtenidos teóricamente así como los determinados experimentalmente al utilizar el espectofotómetro UV-VIS-IR marca Shizmadu modelo UV-3101PC, se muestran en las figuras 2.5 y 2.6.



Figura 2.6: Espectros de reflectancia teórico y experimental de monocapa de $5mA/cm^2$ atacada durante 15 minutos, la línea azul corresponde al espectro determinado experimentalmente, la línea negra representa el espectro calculado con el método de la matriz de transferencia.

Del espectro experimental de ambas monocapas, se puede observar un comportamiento periódico provocado por la interferencia de la luz con la película delgada de p-Si. Estos patrones de interferencia empiezan a definirse hasta aproximadamente 700 nm; debido a que a longitudes de onda menores el p-Si, presenta absorción. La monocapa de 5 mA/cm^2 atacada durante 15 minutos presenta picos máximos de reflexión que tienen un valor de 15% aproximadamente, menor que el que muestra la gráfica correspondiente al espectro teórico cuyos picos se encuentran cerca del 30 %; la monocapa de 45 mA/cm^2 atacada durante 5 minutos presenta picos máximos entre el 25 % y el 30 % mientras que su espectro teórico exhibe patrones de interferencia que presentan picos de reflectancia con un valor constante del 30%. La diferencia entre los valores de reflexión obtenidos teórica y experimentalmente se debe a las simplificaciones utilizadas en la teoría (ver capítulo 1), donde se ha considerado un índice de refracción real y que no depende de la longitud de onda. La monocapa de 45 mA/cm^2 atacada durante 5 minutos presenta mayor número de patrones de interferencia que su homónima de 5 mA/cm^2 atacada durante 15 minutos lo que se explica tomando en cuenta la porosidad, cuyo método de cálculo y valores obtenidos se muestran a continuación.

Determinación de la porosidad

La porosidad es definida como la fracción de vacío dentro de la capa de p-Si, y puede ser fácilmente determinada mediante mediciones de masas, método gravimétrico [23]. El método con el que se determinó la porosidad de las monocapas elaboradas, requiere de los siguientes pasos:

1.- Pesar la oblea de Si antes de ser atacada electroquímicamente, esta masa se designa como m_1 .

2.- Nuevamente se pesa la oblea después del ataque, esta masa es m_2 .

3.- Acto seguido, se remueve la película de Si-por con Hidróxido de Potasio KOH que es una base que ataca químicamente al silicio poroso removiéndolo del silicio cristalino; y otra vez se pesa la oblea, este valor es $m_3=m_1-m_2$ representa el silicio cristalino removido al reaccionar con el HF, es decir, los poros creados.

Notemos que $m_1 - m_3$ es la masa de la porción de silicio que se removió y que $m_1 - m_2$ es la masa del silicio que se removió durante el ataque electroquímico.

Sabemos que la densidad está dada por: $\rho = \frac{m}{V}$, por lo que:

$$V_{total} = \frac{m_1 - m_3}{\rho},\tag{2.2}$$

donde V_{total} es el volumen total ocupado por el silicio cristalino utilizado en la fabricación del poroso; y

$$V_{vacio} = \frac{m_1 - m_2}{\rho},\tag{2.3}$$

es el volumen que quedó vacío después del ataque electroquímico.

La porosidad volumétrica se define como:

$$p = \frac{V_{vacio}}{V_{total}} = \frac{\left(\frac{m_1 - m_2\right)}{\rho}}{\frac{(m_1 - m_3)}{\rho}}.$$
 (2.4)

Por lo tanto,

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}.$$
 (2.5)

Entonces, el porcentaje de porosidad está dado por:

$$\% p = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}\right) \times 100.$$
(2.6)

4.- Finalmente, se introducen estos datos en la ecuación (2.6) y se determina el porcentaje de porosidad. Realizado el procedimiento, se obtienen los valores de porosidad que nos interesan, los que se muestran en la tabla 2.2.

Monocapa	Porosidad %
45 mA/cm^2 15 min	74.80
$5 mA/cm^2 5 min$	56.06

Tabla 2.2: Valores de porosidad de las monocapas de 45 mA/cm^2 atacadas durante 5 minutos, y 5 mA/cm^2 atacadas durante 15 minutos.

Estructura

Los datos estructurales de las monocapas se obtuvieron mediante un microscopio eléctronico de barrido SEM. Las imágenes obtenidas se pueden observar en las figuras 2.7 y 2.8:



Figura 2.8: Imagen SEM monocapa de alta porosidad 45 mA/cm^2 atacada durante 5 min, espesor: 7.993 μm , tomada en el CIICAP-UAEM.



Figura 2.7: Imagen SEM monocapa de baja porosidad 5 mA/cm^2 atacada durante 15 min, espesor: 2.831 μm , tomada en el CIICAP-UAEM.

En ambas figuras se observa la típica estructura ramificada del p-Si, la de mayor porosidad muestra mayor número de ramificaciones. El espesor obtenido por la muestra de alta porosidad es mayor que el de la muestra de baja porosidad, esto debido a las condiciones de ataque durante su fabricación. Estas imágenes son muy útiles para determinar el espesor. La tasa de ataque es un parámetro crucial en el diseño de las estructuras multicapas que se desean, se obtiene mediante una relación entre el espesor obtenido y el tiempo utilizado para el ataque de cada monocapa. Debido a la importancia de este parámetro se elaboraron varias monocapas de 5 mA/cm^2 y 45 mA/cm^2 y se midieron en diferentes equipos de SEM, con el objetivo de conocer los espesores y en consecuencia las tasas de ataque de una manera precisa. Una vez obtenidos los archivos de las fotografías de SEM, éstos se analizaron mediante el programa DigitalMicrograph que sirve para el proceso y análisis de imágenes. Con él, se determinaron distintos valores para cada imágen correspondientes al espesor de cada monocapa. Al suponer que todos los datos obedecen una distribución normal, se tomó el promedio de estas mediciones. Los resultados se muestran en la tabla 2.3.

Corriente (mA/cm^{-2})	Tiempo	Espesor (μm)	Equipo utilizado
5	15 min	2.728 ± 0.082	CIICAP-UAEM
45	5 min	7.876 ± 0.108	CIICAP-UAEM
45	5 min	8.036 ± 0.016	CF-UNAM
5	15 min	2.336 ± 0.061	CF-UNAM
45	5 min	8.107 ± 0.248	IF-UASLP
5	15 min	2.336 ± 0.061	IF-UASLP

Tabla 2.3: Valores de espesor para monocapas de 45 mA/cm^2 atacadas durante 5 minutos, y 5 mA/cm^2 atacadas durante 15 minutos; obtenidos mediante SEM.

Al conocer estos datos, es posible calcular las tasas de ataque correspondientes, al tomar un promedio de las mismas y redondear los valores obtenidos; de manera que las tasas de ataque utililizadas fueron: 2.8nm/seg y 26.6nm/seg, para las monocapas de $5mA/cm^2$ y $45mA/cm^2$, respectivamente. La elección se realizó en base a los datos obtenidos mediante SEM y el comportamiento de los espejos posteriormente diseñados.

Con el propósito de visualizar la topografía de las monocapas fabricadas, se caracterizaron mediante un microscópio de fuerza atómica AFM que se encuentra en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Las figuras 2.9 y 2.10 muestran las imágenes correspondientes a las monocapas de 45 mA/cm^2 y 5 mA/cm^2 , respectivamente. Se puede observar que la monocapa de 45 mA/cm^2 es más porosa que la de 5 mA/cm^2 , lo que implica que también posee una mayor área superficial. Así mismo se calculó el tamaño promedio del poro, eligiendo 50 poros en diferentes sitios de la imágen; al medirlos y promediar los valores obtenidos, se obtuvieron tamaños de poro de $397 \pm 200 nm$ y menor de 20nm para las monocapas de 45 mA/cm^2 y 5 mA/cm^2 , respectivamente. De hecho los tamaño de poro de la monocapa de 5 mA/cm^2 son tan pequeños que en la imágen no se distinguen claramente los huecos a diferencia de la monocapa de 45 mA/cm^2 . Estos resultados son consistentes con las imágenes obtenidas mediante SEM y la caracterización óptica. Esto confirma que las monocapas elegidas tienen las características necesarias para elaborar las estructuras multicapas deseadas.

Es importante remarcar que los datos aquí presentados son representativos de una serie de monocapas realizadas en las mismas condiciones, esto indica los resultados son reproducibles.

Cálculo del índice de refracción



Figura 2.9: Visualización de la topografía mediante AFM de una monocapa de 45 mA/cm^2 atacada durante 5 minutos.



Figura 2.10: Visualización de la topografía mediante AFM de una monocapa de 5 mA/cm^2 atacada durante 15 minutos.

Conocer los valores de los índices de refracción de cada monocapa, es un punto medular para el diseño de las estructuras fotónicas, puesto que este valor se utiliza para obtener el camino óptico que deseamos recorra la luz en la estructura diseñada. El valor del índice de refracción se obtiene de la siguiente manera:

Al utilizar los espectros obtenidos de las mediciones del espectro de reflectancia mostrados en las figuras 2.5 y 2.6 es posible obtener el índice de refracción correspondiente a cada monocapa. Para obtener el índice de refracción n_s de una capa homogénea con espesor d_s , se utiliza la ecuación [23]:

$$n_s = \frac{1}{2d_s \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)} \tag{2.7}$$

Donde λ_1 y λ_2 corresponden a la longitud de onda de dos picos sucesivos del espectro de reflectancia [25].

Sin embargo, la ecuación anterior no considera la parte imaginaria, es decir no considera la absorción en el p-Si; por lo que para tener una mejor aproximación del valor del índice de refracción, se utilizará el modelo propuesto por Hailin Zhao et al. [26].

Aquí resumimos la metodología del cálculo. De acuerdo a este método se pueden diferenciar 2 regiones para un intervalo de longitud de onda dado:

a)REGIÓN DE 1000 A 2500 nm:

Al considerar que la absorción es constante en este intervalo, se puede obtener que $k_1^2/(n_1 + n_2)^2 < 1$, $k_1^2/(n_0 + n_1)^2 < 1$ y $k_1k_2/(n_1 + n_2)^2 < 1$ donde n_0 es el índice de refracción del aire, n_1 es el índice de refracción de la capa de p-Si y n_2 es el índice de refracción del c-Si. Bajo esas condiciones la fórmula de reflectancia en términos de coeficientes de Fresnel se transforma en:

$$R \approx \frac{g_1^2 + g_2^2 x^2 + xA\cos 2\gamma_1}{1 + g_1^2 g_2^2 x^2 + xA\cos 2\gamma_1}.$$
(2.8)

Con:

$$g_1 \approx \frac{n_0^2 - n_1^2}{(n_0 + n_1)^2} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}; g_2 \approx \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_0 + n_1)^2} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}.$$
 (2.9)

Al considerar $n_0 = 1$, $n_1 = n$ y $n_2 = s$, se llega a:

$$g_1 = \frac{1-n}{1+n}; \ g_2 = \frac{n-s}{n+s}.$$
 (2.10)

Se puede demostrar que el mínimo de R sucede cuando $cos 2\gamma_1 = -1$ y el máximo ocurre cuando $cos 2\gamma_1 = 1$. Entonces:

$$R_{min} = \frac{(g_1 - g_2 x)^2}{(1 - g_1 g_2 x)^2}; R_{max} = \frac{(g_1 + g_2 x)^2}{(1 + g_1 g_2 x)^2}.$$
 (2.11)

De acuerdo a los trabajos de Manifacier et al. [27] y Swanepoel [28], R_{τ} es:

$$\frac{1}{R_{\tau}} = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{max}R_{min}}.$$
(2.12)

Los valores de R_{min} y R_{max} se obtienen de los espectros experimentales. De las ecuaciones anteriores se llega a:

$$\frac{1}{R_r} = \frac{4g_1g_2(1 - g_1^2 - g_2^2x^2 + g_1^2g_2^2x^2)x}{g_1^4 - 2g_1^2g_2^2x^2 + g_2^4x^4}.$$
 (2.13)

Se utiliza un programa hecho en Mathematica para resolver n como función de los datos experimentales. Con los valores de n obtenidos se calcula el espesor d aproximado de la monocapa de p-Si, mediante la relación:

$$d = \frac{\lambda_j \lambda_{j+1}}{2(\lambda_j n_{j+1} - \lambda_{j+1} n_j)}.$$
(2.14)

Donde n_j y n_{j+1} son los índices de refracción de dos máximos (o mínimos) reales adyacentes a las longitudes de onda λ_j y λ_{j+1} respectivamente. En caso de no corresponder el valor del espesor calculado con el obtenido experimentalmente, se varía el valor de x en el programa, se obtiene un nuevo valor para el índice de refracción y se realizan todos los cálculos hasta obtener el valor de d que se aproxima más al valor experimental obtenido mediante SEM, es decir el valor que presente menor dispersión.

b)REGIÓN DE 300 A 1000 nm:

En esta región, tanto el c-Si como el p-Si presentan absorción media o fuerte, de acuerdo a Torres-Costa et al. [29], es posible utilizar una expresión sencilla para encontrar n a incidencia normal, dada por:

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}.\tag{2.15}$$



Figura 2.11: Índices de refracción calculados. Los puntos negros y rojos corresponden a las monocapas de 45 mA/cm^2 y 5 mA/cm^2 respectivamente.

Para $300nm \le \lambda \le 457nm$. Por otro lado para $475nm \le \lambda \le 1000nm$, Swanepoel sugiere la siguiente expresión, que es una función de extrapolación para estimar n:

$$n = \frac{a}{\lambda^2} + c, \tag{2.16}$$

donde el valor de *a* corresponde al valor de *n* obtenido a una longitud de onda de 1000 nm y el de c al valor de n a 475 nm. La determinación de los valores correctos de el índice de refracción alto n_H y el bajo n_L , es un punto clave para que la estructura diseñada tenga los efectos previstos. Al seguir esta metodología se obtuvieron una serie de valores correspondientes a los índices de refracción para determinadas longitudes de onda, como se muestra en la figura 2.11.

Se puede apreciar que existe una tendencia al valor 1.5 para el índice de refracción correspondiente a la monocapa de 45 mA/cm^2 . Los valores del índice de refracción obtenidos para la monocapa de 5 mA/cm^2 se encuentran alrededor de 2 para intervalos de longitud de onda entre 2500 nm y 1000 nm, mientras que para valores menores a 1000 los valores son de aproximadamente 1.1. Esto no es lógico dado que se trata del índice de refracción alto, es decir el valor obtenido tiene que ser mayor al valor correspondiente a la monocapa mas porosa, de manera que solo se toma en cuenta el valor de 2. De esta forma quedan

establecidos los índices de refracción a utilizar $n_H = 2.0$ y $n_L = 1.5$.

Como una forma de comprobar los resultados obtenidos se utilizó un elipsómetro que permite calcular de una forma aproximada los índices de refracción de las monocapas a una longitud de onda de 623 nm, los valores obtenidos son $n_H = 2.8$ y $n_L = 1.6$.

Una vez que se conocen los valores de la tasa de ataque y el índice de refracción es posible, diseñar y fabricar las estructuras multicapas deseadas que incluyen: espejo diélectrico en la región infrarrojo-visible y espejo diélectrico en la región visible. El desarrollo y los resultados obtenidos se encuentran en la siguiente sección.

2.1.2. Estructuras multicapas

Una estructura multicapas consiste en un conjunto de capas que alternan índices de refracción. Las estructuras multicapas de silicio poroso son ópticamente diferentes a las monocapas del mismo. Estas multicapas tienen una apariencia brillante y exhiben diferentes colores, dependiendo de las características de la estructura, presentan además una alta reflectancia, superior al 99.5 % con respecto al aluminio. En el caso del silicio poroso, este tipo de estructuras se obtienen alternando la densidad de corriente suministrada durante el ataque. Así cada densidad de corriente corresponde a una monocapa, y el espesor de cada monocapa varía de acuerdo al tiempo de anodización.

Una vez determinados el intervalo de longitud de onda donde se desea trabajar, así como los espesores, los índices de refracción de cada monocapa y las corrientes adecuadas, se diseña una estructura multicapas de acuerdo con lo presentado en el capítulo 1 (ver espejos dieléctricos).

Al conocer los tiempos de ataque correspondientes a cada espesor de la estructura, se elabora un programa con el propósito de controlar la corriente suministrada durante el ataque electroquímico, así como los tiempos de anodización. Las estructuras multicapas fabricadas se describen a continuación:

Espejo región infrarrojo-visible

Se fabricaron espejos dieléctricos de diferentes tamaños en la región infrarrojovisible de acuerdo a la teoría mostrada en el capítulo I. Los principales parámetros utilizados para el diseño se muestran en la tabla 2.4.

Nombre	n	Tasa de ataque (nm/seg)	ρ (Ω cm)	Diámetro
Espejo 1.1	n_H :2.0, n_L :1.5	para n_H :2.81, para n_L :26.6	0.1 - 0.2	1.1 cm
Espejo 3.8	n_H :2.0, n_L :1.5	para n_H :2.81, para n_L :26.6	0.1 - 0.2	3.8 ст

Tabla 2.4: Parámetros utilizados para el diseño del espejo en la región infrarrojovisible.

Con el propósito de lograr una superficie estable, la primera capa debe ser de baja porosidad, debido a que posee menor superficie activa que la capa de mayor porosidad. Se realizaron estructuras de 3 periodos, cada periodo consiste en una capa con índice de refracción alto y otra con índice de refracción bajo. En la siguiente tabla se muestra un ejemplo de como se desarrollan los cálculos para obtener el tiempo de ataque requerido para la formación de cada monocapa de la estructura multicapas. En este caso el ejemplo se refiere al espejo 1.1, que utiliza corrientes de ataque de 5 mA/cm^2 para las capas de baja porosidad y 45 mA/cm^2 para las de alta porosidad.

Para el caso del espejo 3.8 los cálculos, es decir los tiempos de ataque se mantienen igual, pero cambia la corriente utilizada para generar la monocapas debido a que el área de ataque es mayor, esta se determina mediante la siguiente relación:

$$I_2 = I_1 \frac{A_2}{A_1}.$$
 (2.17)

Donde: I_2 es la corriente que se desea obtener, I_1 es la corriente conocida (5 o 45 mA/cm^2), A_1 es el área conocida y A_2 es el área que se desea atacar. Como la geometría utilizada es la de un circulo, entonces el área esta dada por πr^2 .De manera que, para el espejo 3.8, se utilizó una corriente de $148.8mA/cm^2$ para las capas de alta porosidad y una de $16.53 mA/cm^2$ para las de baja porosidad. Es importante enfatizar que este cambio en la corriente eléctrica garantiza la misma densidad de corriente en la formación de cada capa, y por lo tanto, la misma porosidad de la nanoestructura fabricada.

Los tiempos de ataque se obtienen de manera automática al utilizar el programa elaborado para controlar el flujo de corriente (ver apéndice B). El archivo ejecutable generado contiene la información necesaria para que el espejo se elabore. Al terminar el ataque electroquímico el espejo se sumerge en etanol durante 10 minutos. Transcurrido ese tiempo se secan con nitrógeno y se hornean a 300 ^{0}C durante 10 minutos en presencia de O_{2} esto con el propósito de pasivar la superficie.

Los espejos obtenidos muestran en ambos casos (espejo 1.1 y 3.8) un color

i	λ_{i+1}	$\lambda_{i+1}/4$	Espesor	n	Tasa de	Tiempo de forma-
			óptimo		ataque	ción de capa de p-Si
	(nm)	(nm)	(nm)		(nm/seg)	(seg)
1	450	112.50	56.25	2.0	2.8	17.997
2	454	113.50	75.666	1.5	26.6	2.840
3	459	114.75	57.375	2.0	2.8	18.357
4	465	116.25	77.500	1.5	26.6	2.908
5	472	118.00	59.000	2.0	2.8	18.877
6	480	120.00	80.000	1.5	26.6	3.002
7	489	122.25	61.125	2	2.8	19.557
8	499	124.75	83.167	1.5	26.6	3.121
9	510	127.50	63.750	2	2.8	20.396
10	522	130.50	87.000	1.5	26.6	3.265
11	535	133.75	66.875	2	2.8	21.396
12	549	137.25	91.500	1.5	26.6	3.434
13	564	141.00	70.500	2	2.8	22.556
14	580	145.00	96.667	1.5	26.6	3.628
15	597	149.25	74.625	2	2.8	23.876
16	615	153.75	102.500	1.5	26.6	3.847
17	634	158.50	79.250	2	2.8	25.355
18	654	163.50	109.000	1.5	26.6	4.091
19	675	168.75	84.375	2	2.8	26.995
20	697	174.25	116.167	1.5	26.6	4.3601
21	720	180.00	90.000	2	2.8	28.795
22	744	186.00	124.000	1.5	26.6	4.654
23	769	192.25	96.125	2	2.8	30.755
24	795	198.75	132.500	1.5	26.6	4.973
25	822	205.50	102.750	2	2.8	32.874
26	850	212.50	141.667	1.5	26.6	5.317
27	879	219.75	109.875	2	2.8	35.154
28	909	227.25	151.500	1.5	26.6	5.686
29	940	235.00	117.500	2	2.8	37.593
30	972	243.00	162.000	1.5	26.6	6.080

Tabla 2.5: Ejemplo de cálculo realizado para diseñar un espejo; correspondiente a los espejos 1.1 y 3.8.



Figura 2.12: Espejo de la región infrarrojo-visible. Es importante mencionar que la fotografía no fue tomada en un plano paralelo al del espejo

característico rojo, son reflectivos y homogéneos. (ver figura 2.12)

Las fotografías no reproducen fielmente el color del espejo debido a que la reflectancia varía de acuerdo al ángulo de incidencia de la luz.

Puesto que el espejo fabricado no es omnidireccional; las propiedades reflectivas están relacionadas al rango selectivo en el que se diseña el espejo. En este caso las propiedades reflectivas sólo se conservan cuando la luz incidente es normal.

La estructura microscópica típica obtenida mediante SEM, de estas estructura multicapas se muestra en la figura 2.13. Se pueden observar las capas alternantes de diferente porosidad.

La caracterización óptica la proporcionan los espectros de reflectancia: el teórico obtenido mediante el método de matriz de transferencia, ecuación 1.39 y experimental medido con un espectrofotómetro UV-VIS-NIR de la marca Shimadzu modelo UV-3101PC. A continuación se muestran los resultados. Los espectros obtenidos experimentalmente son los espectros típicos, obtenidos después de medir varios espejos fabricados con las mismas características. De manera general la reflectancia se reporta como un valor porcentual, en donde el 100% corresponde al valor máximo de reflexión de un espejo de alta calidad que se utiliza para calibrar el espectofotómetro; en este trabajo, se utilizó como referencia un espejo de aluminio-monóxido de silicio de la marca Oriel Instruments; cuyo



Figura 2.13: Imagen SEM típica de una estructura de multicapas fabricada en el CIE.



Figura 2.14: Espectro de reflectancia correspondiente a los espejos utilizados para calibrar el espectofotómetro UV-VIS-NIR marca Shimadzu: Al(SiO), Oriel Instruments.

espectro se muestra en la figura 2.14.

Es decir lo valores de reflectancia obtenidos están referidos al espectro mostrado en la figura 2.14. El espectro de reflectancia experimental del espejo 1.1, se puede observar en la figura 2.15. Este espejo se diseño para un intervalo de 400-650 nm.

El espectro completo, donde se observan los múltiplos del espejo diseñado se muestra en la figura 2.16.

Los valores de reflectancia en los intervalos infrarrojo y parte del visible, de 500 nm a 2500 nm son altos, entre 83.6 % y 111.73 %. El obtener valores superiores al 100 %, no significa que se refleje mayor cantidad de luz que la incidida sobre la muestra, sino que la reflectancia es mayor que el valor de reflexión máximo del espejo de Al de referencia.

Es posible observar un corrimiento del espectro y una disminución de la reflectancia debido a la oxidación de la muestra, debido a la presencia de O_2 sobre la superficie de la muestra. A pesar de la disminución de la reflectancia debida a la oxidación, los valores obtenidos continúan siendo altos entre 66.65 % y 102.07 %. Los valores más bajos se deben a que el espejo obtenido no fue del todo homogéneo posiblemente por un contacto metálico inadecuado. Es importante



Figura 2.15: Espectro de reflectancia experimental correspondiente al espejo 1.1: $n_H = 2.0, n_L = 1.5 \text{ con } \lambda_{inicial} = 450, 30 \text{ subespejos.}$



Figura 2.16: Espectro completo de reflectancia experimental correspondiente al espejo 1.1: $n_H = 2.0, n_L = 1.5$ con $\lambda_{inicial} = 450$, 30 subespejos.



Figura 2.17: Espectro de reflectancia experimental correspondiente a espejo 3.8 : $n_H = 2.0, n_L = 1.5$ con $\lambda_{inicial} = 450$, 30 subespejos

considerar además que alrededor de los 850 nm se lleva a cabo un cambio de sensor en el equipo de medición lo cual genera ruido adicional en la gráfica. El pico máximo de reflectancia se localiza aproximadamente en 535 nm, para el caso del espejo sin oxidar y en 524 nm para el espejo oxidado. La curva muestra absorción en la región visible; a partir de aproximadamente 500 nm se puede apreciar la disminución notoria de la reflectancia como consecuencia de la absorción.

El espectro experimental correspondiente al espejo 3.8, se muestra en la figura 2.17.

La figura 2.18 muestra el espectro completo, con los múltiplos del espejo.

En este caso los valores de reflectancia de 566 nm a 2500 nm se encuentran entre 91.83 % y 111.21 %; de hecho de 844 nm a 2500 nm, se observa un valor casi constante de aproximadamente el 100 %, debido a la homogeneidad del espejo de p-Si obtenido. Se observa también un corrimiento y una disminución de la reflectancia debida a la oxidación de la muestra analizada. A pesar de ello los valores de reflectancia se mantienen alrededor de 100 % hasta llegar a los 566 nm en donde la reflectancia disminuye debido a que se empieza a presentar absorción en la muestra. El pico máximo de reflectancia se localiza en 612 nm para el espejo antes de ser oxidado y en 614 nm para el espejo después de haber sufrido la oxidación.

El espectro de reflectancia teórico fue determinado como se ha mencionado



Figura 2.18: Espectro completo de reflectancia experimental correspondiente a espejo 3.8: $n_H = 2.0, n_L = 1.5$ con $\lambda_{inicial} = 450$, 30 subespejos

anteriormente mediante el método de la matriz de transferencia. Al porporcionar los datos referentes a las longitudes de onda consideradas al elaborar el espejo, los índices de refracción n_H , n_L y la periodicidad, se obtiene el espectro mostrado en la figura 2.19.

Se observan diferencias en el ancho de la región en donde se encuentra el máximo de reflectancia, que en ambos espejos se localiza aproximadamente entre 500 nm y 2500 nm, de acuerdo a los datos experimentales mientras que en el espectro teórico se visualiza entre 435 nm y 1000 nm. Las discrepancias entre los espectros teóricos y los experimentales se deben a varios factores; particularmente las posiciones de los intervalos de longitud de onda, donde la reflectancia alcanza máximos están íntimamente ligados a los cambios de los caminos ópticos de las capas. Existen varios argumentos para estos cambios. Por ejemplo en el caso del espejo 1.1 un contacto inadecuado, o bien pequeñas fluctuaciones tanto en la densidad de corriente aplicada como en las concentraciones de los componentes del electrolito. Sin embargo la razón de la fuerte caída de la reflectancia alrededor de los 600 nm, consistente en todos los espectros medidos experimentalmente de varios espejos 1.1 fabricados, no se comprende aún y deja abierta la pregunta acerca de por qué este tipo de estructura presenta esta caída en tanto que el espejo 3.8 diseñado con los mismos parámetros pero para diferente área no la presenta. Por otro lado, falta considerar los efectos de absorción que en la zona



Figura 2.19: Espectro de reflectancia para espejo en la región infrarrojo-visible, los trazos en negro corresponden al espectro teórico obtenido mediante simulación, los trazos en azul y rojo corresponden a los datos experimentales para el espejo 3.8 y 1.1 respectivamente.

Índice de refracción	Tasa de ataque (nm/seg)	$ ho \ (\Omega \ cm)$	Diámetro
n_H :2.8, n_L :1.6	para n_H :2.81,para n_L :26.6	0.1 - 0.2	1.1 cm

Tabla 2.6: Parámetros utilizados para el diseño del espejo en la región visible.

entre 250 nm y 500 nm, empiezan a ser importantes.

Las características del espejo obtenido, hacen viable su aplicación en dispositivos de concentración solar, un estudio relacionado al desempeño del espejo grande se discute a detalle en el capítulo III.

Espejo región visible

De manera análoga, se fabricó un espejo altamente reflectivo en un intervalo entre 496 nm y 580 nm, con las siguientes características.

Los índices de refración utilizados son los obtenidos mediante la medición en elipsómetro de las monocapas. La razón consiste en que el elipsómetro proporciona una medida aproximada del índice de refracción a una longitud de onda de 632.8 nm, relativamente cercana a las longitudes de onda de nuestro interés. Se



Figura 2.20: Espejo en la región visible. Es importante mencionar que la fotografía no fue tomada en un plano paralelo al del espejo

utilizaron las mismas tasas de ataque que para el espejo de la región infrarrojovisible.

El espejo obtenido presenta un color verde y es homogeneo, como se puede apreciar en la figura. 2.20

El espectro de reflectancia teórico así como el experimental se muestran en la figura 2.21.

Del espectro experimental se puede observar un corrimiento del espectro y una disminución en la reflectancia cuando el espejo se oxida igual que en el caso discutido previamente. El valor máximo de reflectancia se encuentra entre 500.5 nm y 577.74 nm cuando la muestra está oxidada y entre 512.5 y 598.5 antes de oxidar el espejo; en ambos casos el valor máximo de reflexión es de aproximadamente 90 % a 112 %. El pico máximo de reflectancia es de 103.48 % alrededor de 530.5 nm y de 112.21 % alrededor de 550.5 nm, para el espejo oxidado y sin oxidar respectivamente.

La diferencia entre el espectro teórico y el experimental es muy notoria,



Figura 2.21: Espectro de reflectancia para el espejo en región visible, los trazos en negro corresponden al espectro teórico obtenido mediante simulación, los trazos en rojo y azul corresponden a los datos experimentales para el espejo oxidado y sin oxidar respectivamente.

principalmente porque la región en la que se diseñó el espejo presenta mayor absorción que la considerada para el espejo en la región infrarrojo-visible. Es importante mejorar la simulación tomando en cuenta los fenómenos relacionados con la absorción, de modo que se considere la variación de los índices de refracción con la longitud de onda y el espectro teórico pueda predecir de una manera más precisa el espectro experimental.

El espejo obtenido puede ser de útil para sensibilizar ciertas estructuras por ejemplo proteínas, un ejemplo de ello es un prospecto de sensor de glucosa. Esto se comenta con mayor detalle en el trabajo futuro.

En el primer capítulo se mostraron los antecedentes teóricos de las estruturas fotónicas que se planeaban fabricar; en este capítulo se mostró el procedimiento necesario para diseñar y fabricar las estructuras propuestas inicialmente. Así mismo se mostraron las estructuras elaboradas y su caracterización; y se discutieron los resultados obtenidos. En el siguiente capítulo se discute el análisis térmico de las estructuras fotónicas fabricadas, en particular se estudia el comportamiento del espejo 3.8 bajo radiación solar concentrada.

Capítulo 3

Comportamiento de espejos dieléctricos basados en silicio poroso ante radiación solar concentrada

En este capítulo se presenta un análisis del comportamiento térmico y óptico de los dispositivos fotónicos fabricados con multicapas de silicio poroso, al ser sometidos a energía solar concentrada. El modelo teórico para describir la temperatura se sustenta en un balance energético que no considera los efectos no lineales en una estructura sujeta a radiación solar concentrada, pero al no considerar la disipación estamos hablando de una cota máxima. La parte experimental analiza el comportamiento del espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8 en la región infrarrojo visible bajo radiación solar concentrada; para lo que se utiliza un equipo de concentración de altos flujos radiativos. Para comparar los efectos de la radiación solar concentrada sobre el espejo dieléctrico, se elaboró un espejo de aluminio mediante evaporación directa que de igual manera se sometió a esta radiación. Al ser sometido a radiación solar concentrada el espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8 mostró degradación irreversible. Las discrepancias entre el análisis teórico y el experimental sugieren que esto se debe a la presencia de fenómenos no lineales así como a una respuesta inhomogénea de dilatación térmica del material. El espejo de aluminio también presentó degradación y una caída significativa de reflectancia debida a las altas temperaturas adquiridas por el material ante la radiación solar concentrada que hacen que se presente evaporación y difusión del Al sobre el sustrato. El desarrollo así como los resultados

obtenidos se discuten a continuación.

3.1. Consideraciones teóricas

El uso de espejos altamente reflectivos basados en cristales fotónicos para aplicaciones solares se ha reportado previamente en la literatura. Por citar algunos ejemplos: como un segundo espejo en colectores solares [4], o bien en dispositivos termofotovoltaicos [5]. De acuerdo a estos estudios y con los mostrado en capítulos anteriores, los espejos dieléctricos fabricados tienen usos potenciales en concentración solar. De forma particular, el espejo 3.8, por ser selectivo en la región infrarrojo visible, que es en donde se encuentra la mayor parte de la distribución del espectro solar. La distribución del flujo de energía que nos llega a la tierra desde el Sol se aprecia en la figura 3.1. La línea negra corresponde al caso ideal: un cuerpo negro, la región en rojo se refiere a la distribución de energía existente en la parte más externa de la atmósfera terrestre, la región con tonalidad azul se refiere a la distribución en la superficie de la tierra. Esta última es la que aquí utilizamos, se puede observar que en todos los casos la mayor parte de la energía se encuentra en el intervalo UV-visible-infrarrojo, existiendo valores máximos en la región visible.

De acuerdo a lo descrito en los capítulos anteriores el espejo 3.8 presenta: homogeneidad, reflectividad alta, reproducibilidad y posibilidad de escalar fácilmente a áreas mayores el proceso de fabricación, esto es, se puede obtener un espejo de mayor área a las que se habían obtenido antes en el CIE [20], al adecuar el equipo necesario para el ataque electroquímico.

Antes de someter el espejo a radiación concentrada, se realizó un modelo para describir el comportamiento térmico del espejo dieléctrico bajo radiación solar concentrada; con el objetivo de corroborar que el espejo fabricado es útil para aplicaciones solares. Al considerar un sistema de este tipo, es decir un espejo irradiado mediante un equipo de concentración solar, la energía por unidad de tiempo que proporciona el equipo de concentración, puede ser expresada como:

$$\dot{Q}_R = C_g N \rho A G_b(t), \tag{3.1}$$

donde C_g es la relación entre el área del espejo del concentrador utilizado y el área del foco, N es el número de espejos del concentrador utilizados, ρ es la reflectancia de los espejos del concentrador, A es el área del espejo irradiado y $G_b(t)$ es la irradiancia medida en función del tiempo. De la cantidad de energía



Figura 3.1: Espectro solar, tomado de la referencia [1].

por unidad de tiempo recibida $\dot{Q_R}$, el espejo irradiado refleja una parte $\dot{E_r}$ y absorbe otra $\dot{E_a}$, de manera que:

$$\dot{E}_a + \dot{E}_r = \dot{Q}_R = C_g N \rho A G_b(t). \tag{3.2}$$

Al considerar que

$$\dot{E}_r = RC_g N \rho A G_b(t), \tag{3.3}$$

Donde R es la reflectancia del espejo y considerar además que

$$\dot{E}_a = mCp \frac{dT}{dt}.$$
(3.4)

Siendo m la masa del espejo, C_p la capacidad calorífica del material y $\frac{dT}{dt}$ la temperatura medida en función del tiempo, se infiere que toda la energía que el espejo no refleja debe tomarse como absorbida y por lo tanto aumentará la energía interna del espejo, lo que a su vez producirá un aumento de su temperatura. Claramente este modelo proporciona una cota superior para dicho aumento de la temperatura.

Al integrar con respecto al tiempo la ecuación (3.4), se obtiene la siguiente igualdad:

$$mCp \int_{T_{i}}^{T_{f}} dT = \int_{T_{i}}^{T_{f}} (1-R)C_{g}AN\rho G_{b}(t)dt.$$
 (3.5)

Al despejar la temperatura de la ecuación anterior; podemos encontrar el incremento de temperatura que se presentará en el espejo bajo determinada irradiancia. De esta manera tendremos una predicción de su comportamiento térmico. Se espera que el espejo dieléctrico presente una menor disipación y por lo tanto un incremento de temperatura menor que un espejo metálico común. Nuevamente es importante aclarar que este cálculo se refiere a una cota máxima, puesto que desprecia varios factores como los efectos debidos a las pérdidas de energía por convección provocadas por el flujo de aire que circunda al espejo; esto quiere decir que los valores de temperatura predichos serán los valores máximos posibles alcanzados por la estructura ante radiación, ya que se desprecian fenómenos que provocan la disminución de la temperatura.

De tal forma que la expresión a evaluar queda:

$$\Delta T = \int_{T_i}^{T_f} dT = \int_{T_i}^{T_f} \frac{(1-R)C_g A N \rho G_b(t) dt}{m C p}.$$
 (3.6)

Con el propósito de evaluar el modelo propuesto previamente así como de analizar el desempeño del espejo fotónico de forma experimental, éste se sometió a radiación utilizando un equipo de alta concentración radiativa: el Dispositivo para el Estudio de Flujos Radiativos Concentrados DEFRAC [2]. El procedimiento experimental se describe en la siguiente sección.

3.2. Desarrollo experimental

El experimento desarrollado para probar el comportamiento de la estructura multicapas consiste básicamente en colocar el espejo a analizar en el foco de un equipo de alta concentración radiativa: DEFRAC. El DEFRAC es un dispositivo de concentración solar de foco puntual con 18 espejos parabólicos de primera superficie de 1 pulgada de espesor y 30 cm de diámetro. La cubierta de estos espejos consiste en un depósito de aluminio evaporado, alcanzando una reflectancia de 95%. La distancia promedio focal del sistema es de 200 cm, con un diámetro promedio de imagen solar de 20 mm y una concentración geométrica de 4590 soles. El dispositivo cuenta con un servo-sistema automático que le permite el



Figura 3.2: Dibujo esquemático del equipo de alta concentración radiativa [2].

seguimiento aparente del sol. Para los experimentos realizados se utilizaron 6 de los espejos del DEFRAC [2].

Con el objetivo de comparar los efectos radiativos sobre el espejo dieléctrico en la región infrarrojo visible con los presentados en un espejo metálico común, se elaboró un espejo de alumino para ser sometido posteriormente a radiación solar concentrada utilizando el DEFRAC. Este espejo se obtuvo evaporando 71.29 gr. de aluminio sobre la parte pulida de una oblea de silicio, para lo que se utilizó una evaporadora de alto vacío (ver figura 2.1). La razón por la que se decidió utilizar una oblea de silicio como sustrato para el espejo se basa en la necesidad de tener condiciones similares para el experimento de forma que los resultados puedan ser comparativos. En particular, dado que el sustrato de los espejos dieléctricos es silicio cristalino se usó el mismo sustrato para el espejo metálico.

De manera previa a la evaporación se colocó una máscara circular sobre la oblea con el mismo diámetro que el del cristal fotónico (3.8 cm) para que ambos tuvieran la misma área reflectiva. Una vez realizada la evaporación el espejo se



Figura 3.3: Equipo de alta concentración radiativa [2] en la plataforma del CIE-UNAM.

oxidó a 300 ^{0}C por 10 minutos, para hacer una unión aluminio silicio.

Como experimento adicional se fabricaron algunos espejos de aluminio sobre sustratos de vidrio. Sin embargo, estos espejos no soportaron la radiación y a los pocos segundos de iniciado el experimento se rompieron, se cree que debido a las temperaturas registradas superiores a las que podía soportar el sustrato que consistía en un portaobjetos de vidrio.

El espejo dieléctrico así como el espejo de aluminio sobre la oblea de silicio cristalino, se caracterizaron ópticamente después de su fabricación. Los espectros de reflectancia medidos se muestran en la figura 3.4.



Figura 3.4: Espectros de reflectancia antes ser sometidos a radiación. Los trazos en negro y rojo corresponden a los espejos dieléctrico basado en silicio poroso 3.8 y de aluminio, respectivamente.

En un principio ambos espejos exhibían reflectancia alta, presentando el espejo dieléctrico un valor mayor en la región cercana a 500 nm al de aluminio.Con estos espejos se procedió a someterlos a radiación solar concentrada.

El experimento se desarrolló de la siguiente manera: el espejo a evaluar se colocó en una malla de alambre para evitar esfuerzos mecánicos que pudieran fracturarlo. La malla con la muestra se fijó en la parte superior del DEFRAC mediante tornillos, en la parte posterior del espejo, se colocó un termopar tipo k mediante una resina cerámica tipo omega. La elección de este tipo de termopar obedece a que, a pesar de ser de mayor precisión el termopar tipo T, este últi-

mo no es apto para medir temperaturas mayores a los 900 ${}^{0}C$. Este problema se presentó durante los primeros experimentos; por lo que se propone seguir utilizando termopares tipo k para medición de temperatura en experimentos similares. Con el objetivo de conocer los incrementos de temperatura del espejo sometido al flujo radiativo concentrado, otro termopar se colocó en la parte superior del DEFRAC para medir la temperatura ambiente; la medición de la irradiancia se llevó a cabo mediante un pirheliómetro. Para registrar todas las mediciones se utilizó un adquisidor de datos marca Agilent, las unidades de medición se registraron como ${}^{0}C$ y W/m^{2} para la temperatura y la irradiancia respectivamente. Se tomaron mediciones en función del tiempo.

Una vez colocado el espejo a irradiar, se realizaron las actividades necesarias para tener condiciones de irradiación óptimas: se alinearon los espejos cerca del foco para evitar que la muestra fuera irradiada antes de iniciar el experimento, se ajustó el seguimiento mecánico del sol y finalmente se taparon todos los espejos, corriendo un poco el enfoque de manera que quedara justo sobre el espejo. Al mediodía solar, se inició la experimentación, se enfocó el haz de luz que poseé un área de 2.54 cm^2 al centro del DEFRAC en donde se encuentra el espejo. Posteriormente se descubrieron uno a uno los espejos del DEFRAC de manera que el aumento de la radiación solar concentrada fuera gradual, hasta tener la radiación de los 6 espejos sobre la muestra. Las tablas 3.1 y 3.2 muestran el tiempo en el que fue destapado cada espejo para los experimentos realizados con el espejo dieléctrico y el de aluminio.

Espejo en la región infrarrojo visible		
Espejo	Tiempo	
1	0 seg	
2	46 seg	
3	1 min 17 seg	
4	1 min 56 seg	
5	3 min 13 seg	
6	5 min	

Tabla 3.1: Tiempos utilizados para aument	ar gradualmente la radiación sobre el
espejo en la región infrarojo-visible 3.8.	

Los espejos se cubrieron a los 5 min 55 seg.

Espejo de Aluminio		
Espejo	Tiempo	
1	0 seg	
2	48 seg	
3	1 min 17 seg	
4	1 min 56 seg	
5	3 min 16 seg	
6	5 min	

Tabla 3.2: Tiempos utilizados para aumentar gradualmente la radiación sobre el espejo de aluminio.

Los espejos se cubrieron a los 6 min.

Al finalizar el experimento se obtuvieron los datos del adquisidor y se tomaron mediciones de la reflectancia de los espejos irradiados al medir el espectro de reflectancia. Debido a las características del experimento; cada medición se llevó a cabo en un día diferente; sin embargo, los datos obtenidos pueden ser comparativos, gracias a que se midió la irradiancia como función del tiempo en cada día. Los experimentos se repitieron 4 veces en el caso del espejo dieléctrico y 2 veces en el caso del espejo de aluminio, los resultados mostrados son representativos puesto que el mismo esquema de comportamiento fue observado en todos los experimentos anteriormente realizados. Los datos de irradiancia medidos durante los dos experimentos representativos se muestran en la figura 3.5.

Se puede apreciar una irradiancia mayor el día que se realizó el experimento con el espejo de aluminio, se observa un salto en el segundo 470 debido a una desconexión del sensor durante 6 segundos. La irradiancia recibida durante el experimento con el espejo dieléctrico se mantuvo casi constante. La temperatura ambiente durante el experimento se mantuvo alrededor de 28 ^{0}C y 29 ^{0}C para el caso los espejos dieléctrico y de aluminio respectivamente.

Los datos obtenidos experimentalmente muestran que la temperatura máxima alcanzada por el espejo de aluminio es mayor que la que se registra para el espejo de silicio poroso 3.8, lo que se puede observar en las figuras 3.6 y 3.7.

Esto indica que el espejo dieléctrico presenta una mayor resistencia a los efectos radiativos, es decir presenta una absorción menor que el espejo de aluminio. De hecho a la vista se observa que el espejo de aluminio se degrada al irradiar con el segundo espejo del DEFRAC, mientras que el espejo dieléctrico se degrada hasta que el sexto espejo es descubierto. Sin embargo es importante considerar la presencia de una irradiancia mayor durante el experimento realizado con el



Figura 3.5: Datos de irradiancia. Los trazos en negro y rojo corresponden a los experimentos realizados con el espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8 y el de aluminio, respectivamente.



Figura 3.6: Temperatura medida en función del tiempo para el espejo de aluminio durante irradiación.



Figura 3.7: Temperatura medida en función del tiempo para el espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8, durante irradiación.

espejo de Al.

Ahora se tienen suficientes datos para evaluar el modelo aquí presentado, los parámetros utilizados se muestran en la tabla 3.3:

Parámetro	Valor
Área del espejo	$0.001m^2$
Cg	$C_g = \frac{\pi/4(0.3^2)}{\pi/4(0.025^2)}$
ρ	0.92

Tabla 3.3: Parámetros utilizados para evaluar el modelo térmico.

Los datos utilizados para la irradiancia se obtienen de las mediciones realizadas con el pirheliómetro; mientras que los de reflectancia se toman del espectro de reflectancia de los espejos antes de ser irradiados. Es importante mencionar que el valor de reflectancia que se utilizó es un promedio de los valores obtenidos de 2500 nm a 570 nm debido a que no fue posible establecer una relación entre la dependencia temporal y la dependencia con la frecuencia de la irradiancia y la reflectancia; dado que se obtienen valores de reflectancia mayores al 100 % equivalente al máximo de reflectancia del espejo de Al que sirve como referencia para el espectofotómetro, se usará el valor absoluto de la diferencia 1 - R. El valor
de Cp tomado en cuenta en ambos espejos es el del Si cristalino, puesto que, la masa del espejo dieléctrico así como la del Al son despreciables en comparación con la masa de la oblea que sirve como sustrato. Este valor se obtiene de la siguiente correlación tomada de tablas [30] Cp_{Si} =5.74 + 0.00617T - 10100/T² donde T es la temperatura medida, tal correlación es valida para un rango de 273-1174 ^o K, con un 2% de incertidumbre.

Al conocer todos estos datos y sustituirlos en la ecuación (3.6), será posible evaluar teóricamente la temperatura adquirida por el espejo irradiado en función del tiempo.

Los resultados de la evaluación mediante el balance energético así como los experimentales, se discuten a continuación.

3.3. Resultados

Una vez realizados los experimentos se observó una degradación significativa en ambos espejos, como lo muestran las siguientes figuras.

En la figura 3.8 se puede apreciar que el espejo de aluminio fabricado es homogéneo y presenta buena reflectividad lo que concuerda con su espectro de reflectancia.

Después de someterse a radiación solar concentrada, se observa una ruptura de la oblea de silicio, así como una pérdida total de reflectividad del espejo de aluminio. El contorno del espejo bien definido en un principio se observa difuminado después de la presencia de radiación concentrada lo que se cree es debido a efectos de difusión del aluminio en la oblea de silicio cristalino. Esto se puede apreciar claramente en la figura 3.9.

El espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8, antes de ser sometido a radiación se muestra en la figura 3.10, se puede observar que es un espejo homogeneo, que posee alta reflectividad y a diferencia del espejo metálico presenta una tonalidad entre rojo y amarillo, debida a su capacidad de controlar un intervalo específico de longitud de onda que pasa por su estructura.

Al ser irradiado el espejo dieléctrico 3.8 se degrada y la mayor parte se desprende de la oblea. En la figura 3.11 se pueden observar las capas separadas, la oblea de silicio cristalino se fragmenta de igual manera que como sucedió con el espejo de Al.

La caracterización óptica confirma la degradación de ambos espejos. Después de ser sujetos a altas concentraciones de radiación, los espejos mostraron una disminución significativa de reflectancia. Los espectros de reflectancia obtenidos



Figura 3.8: Espejo de aluminio antes de ser irradiado.



Figura 3.9: Espejo de aluminio después de ser irradiado.



Figura 3.10: Espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8 antes de ser irradiado



Figura 3.11: Espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8 después de ser irradiado.



Figura 3.12: Espectros de reflectancia después de ser sometidos a radiación. Los trazos en negro y rojo corresponden a los espejos dieléctrico basado en silicio poroso 3.8 y de aluminio, respectivamente.

se muestran en la figura 3.12. Se puede observar la destrucción del camino óptico en el espejo dieléctrico y la pérdida casi total de las propiedades de reflexión del espejo de aluminio.

El parámetro de mayor importancia en la evaluación térmica es el incremento de temperatura, de tal forma que se analizó el modelo propuesto al utilizar la ecuación (3.6) y sustituir los valores obtenidos del sistema físico para establecer un comportamiento probable de la temperatura adquirida por los espejos al ser irradiados. La curva característica obtenida se comparó con los datos experimentales proporcionados por el sensor de temperatura colocado en la parte posterior del espejo. Las gráficas comparativas del espejo dieléctrico y el de aluminio se pueden observar en las figuras 3.13 y 3.14 respectivamente.

En la figura 3.13 es posible observar que, desde el inicio el experimento mostraba un comportamiento no lineal, las temperaturas adquiridas por el espejo dieléctrico 3.8 fueron mayores a las esperadas, y los cambios de pendiente en la recta correspondientes al incremento de concentración debido a un espejo adicional del equipo de concentración se muestran como el inicio de una curva para las mediciones experimentales. Las diferencias entre los cálculos teóricos y experimentales son significativas.

En la figura 3.14 es posible observar que las temperaturas registradas son menores



Figura 3.13: Comparación teórico-experimental de la temperatura en función del tiempo para el espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8, sometido a radiación solar concentrada.



Figura 3.14: Comparación teórico-experimental de la temperatura en función del tiempo para el espejo de aluminio sometido a radiación solar concentrada.

a las calculadas como cota máxima, esto se debe a que para el intervalo de tiempo estudiado el espejo de Al ya presentaba una degradación casi total, es decir, la degradación del espejo de Al fue casi inmediata al inicio del experimento. El comportamiento térmico del espejo de Al tampoco obedece a un comportamiento lineal. Las notorias diferencias entre el modelo teórico y los datos experimentales en ambos casos se debe principalmente a las simplificaciones hechas durante el desarrollo del modelo, al tomar sólo los términos de primer orden, tanto en el índice de refracción como en la absorción. Los resultados obtenidos exponen la necesidad de realizar estudios teóricos no lineales sobre las estructuras fotónicas basadas en silicio poroso nanoestructurados, de forma que se puedan comprender mejor este tipo de fenómenos y los verdaderos alcances de estas de estructuras. De igual manera, el análisis térmico para ambos espejos debe considerar los efectos de absoción no lineal que se ha demostrado son significativos para el comportamiento exhibido por los espejos sometidos a radiación solar concentrada. Un análisis térmico no lineal que puede ser tomado como ejemplo para evaluar este tipo de espejos, es presentado por Jaramillo et al. [9] al evaluar la absorción no lineal de fibras ópticas de SiO_2 .

El análisis realizado hasta el momento muestra que existe degradación material de ambos espejos así como pérdida de sus propiedades reflectivas, mismas que los hacían atractivos para aplicaciones de concentración solar. Las razones por las que se presentó tal degradación, se deben en el caso del Al, a la presencia de fenómenos de evaporación y difusivos debido a las altas temperaturas registradas. Esto se puede comprobar al observar el espejo de Al después de ser irradiado. La comparación teórico-experimental sugiere que los efectos derivados de la absorción no lineal deben considerarse. Para el espejo dieléctrico basado en silicio poroso 3.8 las razones por las que se presenta tal degradación no están claras. Se proponen tres mecanismos posibles. Uno mecánico que involucra una diferencia de respuesta térmica para cada capa de la estructura multicapas con la que fue elaborado el espejo dieléctrico, lo que obedece a la diferencia en espesor y porosidad de cada monocapa (esto es, al dilatarse a diferente velocidad cada monocapa, se generan esfuerzos mecánicos entre ellas de manera que la estructura se rompe). Uno óptico que se relaciona con la importancia de la absorción en una estructura como la utilizada, así como, a la dependencia del índice de refracción con la longitud de onda, es decir a fenómenos no lineales relacionados a la aparición de componentes de polarización que no son lineales en el campo eléctrico, que generan soluciones de carácter no lineal a las ecuaciones fundamentales para este tipo de sistema físico: las ecuaciones de Maxwell analizadas en el capítulo I, que hasta el momento no se han considerado. Finalmente uno

fotoquímico, tomando en cuenta que la gran superficie activa existente en el espejo puedan inducir reacciones químicas de degradación. Esta última es poco probable debido a que todos los espejos utilizados en los experimentos fueron oxidados, lo que disminuye significativamente la interacción del espejo con el medio.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que, contrario a lo esperado, el espejo dieléctrico no resiste altos flujos radiativos ya que sufre daños irreversibles, por lo que no se sugiere su uso para aplicaciones en concentración solar de altas temperaturas. Sin embargo existe la posibilidad de utilizar este tipo de espejos basados en silicio poroso nanoestructurado en colectores solares en los que la temperatura de operación se encuentre alrededor de $300^{\circ}C$. El espejo de aluminio, como era de esperarse, presenta una pérdida total de sus propiedades ópticas a temperaturas menores que el espejo basado en silicio poroso. Las razones de la degradación en el caso del espejo de aluminio son claramente las altas temperaturas registradas durante el experimento, una parte del aluminio se difunde en el sustrato de silicio cristalino y otra parte se evapora. El origen de la degradación del espejo dieléctrico, en cambio, no es totalmente claro; se proponen tres mecanismos posibles para explicarlo: diferencia de dilatación entre las capas de la estructura que generan esfuerzos mecánicos, efectos no lineales en la parte óptica: coeficientes de absorción no lineales dependientes de la intensidad de radiación y absorción y finalmente degradación fotoquímica. Claramente, la dilatación térmica será diferente en las capas de porosidad alta con respecto a las de baja porosidad, generando esfuerzos mecánicos que romperán a las capas de altas porosidad; esto se entiende al ver la figura 2.11. Por otro lado, toda la teoría desarrollada para analizar la respuesta óptica de las estructuras multicapas se basa en un tratamiento lineal donde se han despreciado los términos de orden superior de la ecuación (1.2). Estos términos pueden ser causantes de que la absorción crezca con la segunda potencia de la intensidad de la radiación incidente sobre el espejo. En nuestro caso la radiación llega hasta $10^6 W/m^2$.

En el siguiente capítulo se exponen las conclusiones generales y el trabajo futuro asociado al que se ha desarrollado en esta tesis.

Capítulo 4 Conclusiones y trabajo futuro

En esta tesis nos propusimos elaborar estructuras fotónicas basadas en multicapas de silicio poroso y evaluar su comportamiento bajo radiación solar concentrada. Se fabricaron 2 clases de estructuras: espejo 1.1 y 3.8 en región infrarrojo-visible y espejo en la región visible que se analizaron teórica y experimentalmente. Debido a sus características favorables para aplicaciones en concentración solar tales como homogeneidad, área, reproducibilidad, alta reflectancia en la región infrarrojo-visible que es donde se encuentra la mayor parte de la distribución del espectro solar y posibilidad de escalar fácilmente el proceso de fabricación a áreas mayores, se evaluó de forma teórica y experimental el comportamiento térmico del espejo 3.8.

Se obtuvieron espejos dieléctricos homogéneos, selectivos, con alta reflectancia y reproducibles en la región infrarrojo-visible para áreas diferentes: 1.1 y 3.8 cm de diámetro, y en la región visible, mediante multicapas de silicio poroso, al atacar electroquímicamene a obleas con una resistividad de $0.01 - 0.02 \ \Omega \ cm^{-1}$. Los espejos en la región infrarrojo-visible exhiben una reflectancia promedio entre 83.6 % y 111.73 % para un intervalo entre 500 nm a 2500 nm para el espejo 1.1; mientras que para el espejo 3.8 se observan valores de reflectancia promedio entre 91.83 % y 111.21 % para un intervalo 566 nm a 2500 nm. El espejo en la región visible es selectivo entre 500.5 nm y 577.74 con un valor de reflectancia promedio entre 90 % a 112 %. En todos los espejos fabricados se observa absorción a partir de los 700 nm.

El espejo dieléctrico 3.8 no resiste el impacto de alta radiación concentrada y sufre daños irreversibles. Físicamente la estructura después de ser irradiada se rompe y se desprende de la oblea de silicio cristalino. La caracterización óptica muestra una destrucción del camino óptico, con la consecuente pérdida de sus propiedades reflectivas. El análisis térmico muestra curvas no lineales para las gráficas experimentales de temperatura como función del tiempo y una gran discrepancia con el modelo teórico que considera sólo efectos lineales y desprecia efectos del medio tales como pérdidas por convección debidas al aire circundante durante el experimento. Es decir se calculó como cota máxima. La degradación es también evidente en el análisis térmico. Las gráficas de temperatura en función del tiempo muestran cambios abruptos en la temperatura y el tiempo en el que se registran tales cambios coincide con la observación experimental de la destrucción del espejo. El origen de tal degradación, se cree es debido a efectos no lineales en la parte óptica causados principalmente por efectos de absorción en el material, así como a una respuesta térmica inhomogénea debida a la inhomogeneidad del silicio poroso y la propia estructura fotónica, esto es, debido a que cada monocapa de la estructura multicapas posee un valor distinto de espesor y porosidad, su dilatación térmica es distinta lo que genera esfuerzos mecánicos que pueden destruir la frágil estructura. A pesar del resultado negativo, la respuesta térmica y óptica del espejo dieléctrico 3.8, fue superior a la presentada por el espejo de aluminio, el que durante la irradiación alcanzó temperaturas mayores a las registradas por el espejo 3.8 y mostró una pérdida total de sus propiedades reflectivas después de irradiado. La degradación del espejo de aluminio se puede entender al considerar los efectos de evaporación y difusión presentes en el Al debido a las altas temperaturas registradas cercanas a $1000^{\circ}C$. Estos resultados muestran la necesidad de realizar estudios de óptica no lineal en las estructuras fotónicas basadas en multicapas de silicio poroso, con la finalidad de comprender mejor los alcances y limitaciones de las mismas. De igual forma se pone de manifiesto la poca viabilidad que hasta ahora muestran este tipo de espejos dieléctricos en aplicaciones de alta concentración solar, de modo que su uso en energía solar se recomienda para el caso de mediana concentración y de dispositivos fotovoltaicos [6].

Las diferencias encontradas entre los espectros calculados teóricamente mediante el método de matriz de transferencia y los espectros obtenidos experimentalmente, así como los resultados obtenidos del análisis térmico de las estructuras fotónicas fabricadas indican que es importante considerar los efectos relacionados con la absorción en el material.

Las estructuras fabricadas en este trabajo presentan buenas cualidades ópticas tales como alta reflectancia, selectividad en región infrarrojo-visible y homogeneidad; sin embargo, para su aplicación en concentración solar es importante considerar los efectos ópticos no lineales tanto en el modelado como en el diseño de los mismos, lo que permitirá elaborar estructuras más adecuadas para éste tipo de aplicaciones. Como trabajo futuro se propone un estudio teórico detallado acerca de los efectos de la absorción en el material, así como, considerar la dependencia del índice de refracción con la longitud de onda para el diseño y fabricación de nuevos dispositivos fotónicos. Se propone la fabricación de un espejo omnidireccional en región infrarrojo-visible para asegurar que la alta reflectancia de estos dispositivos se mantenga a cualquier ángulo de incidencia de la luz.

Las aplicaciones de las estructuras fabricadas no se limitan a aplicaciones en dispositivos solares; incluyen instrumentación y ciencias de la vida. Por ejemplo para el caso de los espejos dieléctricos en región infrarrojo-visible es posible utilizar su diseño como base para elaborar un filtro a 600 nm. Esto se obtiene al colocar dos monocapas con igual índice de refracción dentro de la estructura en la región en donde nos interesa que exista un máximo de transmitancia, de forma, que se genere una cavidad, este tipo de dispositivo es útil para aplicaciones en instrumentación de equipos de análisis clínicos. En lo referente al espejo región visible es posible usarlo para aumentar la sensibilidad de un sensor de glucosa, al utilizar el espejo como soporte de una proteína sensible a la glucosa GOX (Glucose Oxidase Protein). Se sugiere se fabriqué el espejo con una capa adicional de alta porosidad que sería la primera monocapa de la estructura, esta monocapa servirá de soporte a la proteína, en tanto que el espejo sensibilizará la respuesta de la misma, al poseer una alta reflectancia en la región en la que emite la proteína alrededor de 500 nm.

Apéndice A

Código numérico utilizado para el cálculo del espectro teórico de reflectancia.

Programa utilizado para calcular el espectro teórico de reflectancia mediante el método de la matriz de transferencia, elaborado en *Mathematica* 5.1. En el listado se incluyen los comentarios pertinentes, mediante la notación (*Comentario*).

```
(*Calculo del camino optico*)
d[i_, j_] := MirrorSetup[[i]]/(4 RefractiveIndex[[i, j]])
(*Elaboracion de la matriz característica de la película*)
M1[l_, nl_,
    d ] := {{Cos[2 Pi*n1*d/1],
      I Sin[2 Pi*n1+d/1]/(Constn*n1)}, {I Sin[2 Pi*n1+d/1]*(Constn*n1),
      Cos[2 Pi * n1 * d/1]
(*Multiplicacion de matrices*)
MPair[1 , n1 , n2 , d1_, d2_] := M1[1, n1, d1].M1[1, n2, d2]
(*Multiplicacion de matrices de acuerdo a los periodos utilizados*)
$TransfM[1_, n1_, n2_, d1_, d2_, Np_] := MatrixPower[MPair[1, n1, n2, d1, d2], Np]$
(Subrutina para obtener la matriz resultante+)
TotalTransfM[1] :=
  Flatten[{TempMat =
        TransfM[1, RefractiveIndex[[1, 1]], RefractiveIndex[[1, 2]], d[1, 1],
          d[1, 2], NumberofPeriods[[1]]];
      Do[TempMat =
          TempMat.TransfM[1, RefractiveIndex[[i, 1]], RefractiveIndex[[i, 2]],
               d[i, 1], d[i, 2], NumberofPeriods[[i]]], {i, 2,
          Length[MirrorSetup]]; TempMat], 1]
(+Calculo de los valores de reflectancia*)
 ReflComplx[
```

```
1_] := (Constn*AirIndex*TotalTransfM[]][[1, 1]] +
Constn^2 *AirIndex*SiliconIndex*TotalTransfM[]][[1, 2]] -
TotalTransfM[1][[2, 1]] -
Constn*SiliconIndex*TotalTransfM[1][[2, 2]])/(Constn*AirIndex*
TotalTransfM[1][[1, 1]] +
Constn^2 *AirIndex*SiliconIndex*TotalTransfM[1][[1, 2]] +
TotalTransfM[1][[2, 1]] + Constn*SiliconIndex*TotalTransfM[1][[2, 2]])
```

EJEMPLO DE CÁLCULO PARA UNA ESTRUCTURA MULTICAPAS.

```
MirrorSetup = {900, 903, 907, 912, 918, 925, 933, 940};
NumberofPeriods = {5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5};$\\
RefractiveIndex = {{1.3, 2.3}, {1.3, 2.3}, {1.3, 2.3}, {1.3, 2.3}, {1.3, 2.3}, {1.3, 2.3}, {1.3, 2.3}, {1.3, 2.3}, {1.3, 2.3}, {1.3, 2.3};$
Constn = Sqrt[8.85418*10^-14 /(1.25663*10^-8)];$
AirIndex = 1;$\\
$SiliconIndex = 3.4;$\\
```



Figura A.1: Ejemplo: Espectro teórico de reflectancia correspondiente a una estructura con; $n_H = 2.3$, $n_L = 1.3 y \lambda_{inicial} = 900$.

Apéndice B

Código numérico utilizado para la automatización del experimento

Programa utilizado para automatizar la fabricación de silicio poroso, elaborado en Freepascal. En el listado se incluyen los comentarios pertinentes, mediante la notación (*Comentario*).

```
(*Declaracion de variables*)
uses Linux
var th,tl: logint
var nh, nl, eh, el, l:real;
var k, j, f, g: word;
const p=888
(+Procedimiento contador de tiempo*)
Procedure LongDelay (msec:longint);
begin
Select (0,nil,nil,nil,msec)
end
(*Procedimiento seleccionador del puerto*)
Procedure timecontrol (c1:Byte, retardo,t1:longint);
begin
WriteLn ('timecontrol C','cl',','retardo,',tl')');
WritePortB ($378,c1);
WriteLn (Waiting',t1);
if t1 > 0 then LongDelay(t1);
WritePortB ($378,0$);
WriteLn (Waiting, retardo);
if retardo > 0 then LongDelay (retardo);
WriteLn ('return');
end; {timecontrol}
begin {main}
if not operm ($378,1,1)
then begin
```

```
WriteLn('can't set ioperm');
halt(1)
end;
(*Valores de los parametros fisicos involucrados*)
nh=1.5
nl=2.0
el=2.8
eh=26.643
1=450
f=30
g=3
(*Subrutina para el calculo del tiempo de ataque*)
for k:=1 to f do
begin
th:=Round (1000+1/(4+nh+eh);
tl:=Round (1000*1/(4*nl*el);
WriteLn ('Espejo',k);
for j:=1 to g do
begin
timecontrol (2,3000,tl);
timecontrol (8,3000,t2);
end:
1:=1+2*k+1;
WriteLn ('longitud nueva',1);
end;
ioperm ($378,1,0);
end.
```

Apéndice C

Hojas de datos de seguridad

En esta sección se presentan las hojas de seguridad de las sustancias empleadas en la fabricación de silicio poroso.

GLYCEROL

General

```
Synonyms: glycerin, glycerolUSP, glycerine, 1, 2, 3 - propanetriol, propanetriol,
1, 2, 3 - trihydroxypropane, bulbold, citifluorAF2, cristal, emergy916, glyrol,
glycerolopthalgan, glyciterol, glycylalcohol, osmoglyn, pricerine9091
Use: Widelyusedasa foodadditive(emulsifier, thickener, stabilizer),
cosmeticagent, lubricatingagent, antifreezeetc.
```

```
Molecular formula: C_3H_8O_3[structural: CH_2OHCHOHCH_2OH]
CASNo: 56 - 81 - 5
ECNo: 200 - 289 - 5
Physicaldata
Appearance : viscouscolourlessorpaleyellowliquid
Meltingpoint: 17.8^{\circ}C
Boilingpoint : 290^{\circ}C
Vapourdensity: 3.17g/l
Vapour pressure :< 1mm Hgat 20^{\circ}C
Specificgravity: 1.261
Flashpoint: 160^{\circ}C(closedcup)
Explosionlimits : lower0.9%
Autoignition temperature : 370^{\circ}C
Critical temperature: 492.2^{\circ}C
Critical pressure: 42.5 atm
Stability
Stable. In compatible with per chloric acid, lead oxide, a cetican hydride, nitroben zene,
chlorine, peroxides, strong acids, strong bases. Flammable.
Toxicology
Mistisare {\it spiratory} irritanta thigh concentrations.
Repeated contact may cause dehydration of skin.
Typical TLV 10 mg/m3 (nuisance). Not hazardous according to directive 67/548/EC.
Toxicitydata
IPR = RATLD508700mgkg - 1
ORL - RATLD5012600mgkg - 1
SCU - RATLD50100mgkg - 1
```

ORL - MUSLD508700mgkg - 1Personalprotection Minimizecontact.

ETHANOL

Common synonyms Ethanol, alcohol, grainal cohol,fermentational cohol, fermentation ethanol $FormulaC_2H_5OH$ Physical properties Form: colourless fragrant liquidStability : Stable, buthighly flammable $Meltingpoint: -144^{\circ}C$ Boilingpoint : 78°C Water solubility: miscible in all proportionsSpecificgravity: 2.12 Explosionlimits: 3.3-24.5% Principalhazards Contact with the eyes can cause considerable irritation."One-off" consumption of small amounts of ethanolis not likely to be harm ful,but consumption of large amounts can be (and has been) fatal.Chronic(long - term)ingestion of ethanol may lead to damage to avariety of organs, such as the liver, and may increase the risk of cancer.E than olisvery flammable, so constitutes a firerisk.Safehandling: Wearsafety glasses. Ensure that no sources of ignition,such as a gas flame, hot plate or hot airgun, a represent in the working area.Check that ventilation is good; use a fune cupboard if possible.Emergency Eye contact: Flush the eye with plenty of water. If irritation persists call formedical help.Skincontact: Washoff with water.If swallowed : If the quantity swallowed is large, call for medical help. Disposal: Small amounts of ethanol can be flushed down as in kwith a large quantity of water,unless local rules prohibit this. Do not forget that this material is very flammable,soprecautions must be taken to ensure that flammable vapour does not build up in the sink ordrains.Protective equipment : Safety glasses.

FLUORHIDRIC ACID

Note: this chemical is extremely hazardous. Do not use without taking professional advice. General Synonyms: HF, hydrogen fluoride solution Molecular formula : HF(ag.)CASNo: 7664 - 39 - 3EINECSNo: 231 - 634 - 8**Physicaldata** Appearance : colourlessliquid $Meltingpoint: -35^{\circ}C$ Boilingpoint : $108^{\circ}C$ Density(qcm-3): 1.16Stability Stable. Do not store inglass containers. Lights ensitive. In compatible with strong bases,metals, glass, leather, water, alkalies, concrete, silica, sulphides, cyanides, carbonates.Toxicology Extremely toxic. May be fatal if inhaled or ingested.Readily absorbed through the skin - skin contact may be fatal. Acts as a systemic poison.Causes severe burns. Possible mutagen. Reaction may be delayed. $\label{eq:any-contact} Any contact with this material, even minor, requires immediate medical attention.$ Personal protection Rubbergloves, facemaskors a fety glasses, a pron, good ventilation.

Donotworkwithoutcalciumgluconategelavailabletotreatburns. Donotassumethatglovesprovideanimpenetrablebarriertotheacid. DONOTWORKALONE'Ensurethatthoseworkinginthesamelaboratoryareaware of howtotreathydrofluoricacidburnsinanemergency.

GALLIUM-INDIUM

I PRODUCT IDENTIFICATION Trade Name: Gallium-Indium-Tin Eutectic

II HAZARDOUS INGREDIENTS

Hazardous Components	CAS#	%	OSHA/PEL	ACGIH/TLV
Gallium	7440-55-3	62	N/E	N/Ē
Indium	7440-74-6	22	$0.1mg/^{3}$	0.1 mg/3
Tin	7440-31-5	16	$2mg/m^3$	$2mg/m^3$
HMIS Ratings: Health: 1	Flammability: 0	Reactivity: 1		
TSCA: Listed				

III PHYSICAL DATA

Boiling Point:	N/E or N/A	Melting Point:	$10.7^{\circ}C$
Vapor Pressure:	N/E or N/A	Vapor Density:	N/E or N/A
Specific Gravity:	6.5 g/cc	Solubility in Water:	Insoluble
Appearance and Odor:	Silver-colored liquid, no odor.		

IV FIRE AND EXPLOSION HAZARDS DATA

Flash Point: N/E or N/A Autoignition Temperature: N/E

Explosive Limits: Upper: N/E Lower: N/E

Extinguishing Media: Use suitable extinguishing media for surrounding material and type of fire. Special Fire Fighting Procedures: Firefighters must wear full face, self-contained breathing apparatus and

full protective clothing to prevent contact with skin and eyes.

Unusual Fire & Explosion Hazards: Toxic fumes generated under fire conditions.

V HEALTH HAZARD INFORMATION

Effects of Exposure:

To the best of our knowledge the chemical, physical and toxicological properties of gallium-Indium-Tin Eutectic have not been thoroughly investigated and reported.

Metallic gallium as well as the nitrate produced no skin injury and subcutaneous injection of relatively large amounts could be tolerated both by rabbits and rats without evidence of injury. It has, however, been demonstrated that gallium remains in the tissues for long periods. Intravenous administration to humans caused metallic taste, skin rashes and bone marrow depression as well as anorexia, nausea and vomiting. Large doses may cause hemorrhagic nephritis.

Exposure to indium compounds may cause pain in the joints and bones, tooth decay, nervous and gastrointestinal disorders, heart pain and general debility. Experiments with animals also indicate that indium may cause reduced food and water consumption with weight loss, pulmonary edema, pneumonia, blood, liver and kidney damage, leg paralysis and damage to the brain, heart, adrenals and spleen.

Tin metal dust/fumes and inorganic tin compounds may cause nausea, vomiting, diarrhea, irritation and pneumoconiosis. Most inorganic tin compounds are poorly absorbed by the body when ingested or inhaled. Acute Effects:

Inhalation: No inhalation hazards of gallium have been identified. Good industrial hygiene practice suggests limiting exposure to all repairable particulates.

Ingestion: Evidence suggests low toxicity potential due to poor absorption by the oral route.

Skin: May cause irritation. Some sources suggest gallium may cause dermatitis, although patch testing humans with metallic gallium did not cause a positive reaction.

Eye: May cause eye irritation.

Chronic Effects: Intravenous administration of gallium to humans caused metallic taste, skin rashes and bone marrow depression as well as anorexia, nausea and vomiting. May cause damage to kidneys.

Carcinogenicity: This product does not contain any ingredient designated by IARP, NTP, ACGIH or OSHA as

a probable human carcinogen.

Medical Conditions Generally Aggravated by Overexposure: No data found.

EMERGENCY AND FIRST AID PROCEDURES:

INHALATION: Remove from area of exposure. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. GET IMMEDIATE MEDICAL ATTENTION.

INGESTION: If swallowed and victim is fully conscious, induce vomiting immediately by giving two glasses of water and sticking finger down throat. GET IMMEDIATE MEDICAL ATTENTION. SKIN: In case of contact, immediately wash with soap and plenty of water for at least 5 minutes. Remove contaminated clothing and shoes. Thoroughly clean contaminated clothing and shoes before reuse. Get medical attention if irritation develops or persists.

EYE: In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes using an eyewash fountain. Lift upper and lower lids and rinse well under them. Get medical attention if irritation develops of persists.

NOTE TO PHYSICIAN: All treatments should be based on observed signs and symptoms of distress in the patient. Consideration should be given to the possibility that overexposure to materials other than this product may have occurred. Treat symptomatically, No specific information found.

VI REACTIVITY DATA

Stability: Stable.

Conditions to Avoid: None listed.

Incompatibility (Materials to Avoid): Oxidizing agents, acids, halogens, alkali metals, interhalogens.

Hazardous Decomposition Products: Toxic fumes generated during decomposition.

Hazardous Polymerization: Will not occur.

Other Dangerous Reactions: Corrodes aluminum, contact with alkali releases flammable gases.

VII SPILL OR LEAK PROCEDURES

Steps to be Taken in Case Material is Released or Spilled: Wear appropriate respiratory and protective equipment specified in section VIII. Isolate spill are and provide ventilation. Absorb with liquid-binding material (sand, diatomite, acid binders, universal binders, sawdust), and place in a closed container for proper disposal. Waste Disposal Method: Dispose of in accordance with Local, State and Federal regulations.

VIII SPECIAL PROTECTION INFORMATION

Respiratory Protection: Use a NIOSH/MSHA approved air purifying respirator with appropriate cartridge. Ventilation: Provide adequate ventilation. Use local exhaust as needed to maintain airborne exposure below control limits.

Protective Gloves: Impervious gloves.

Eye Protection: Safety glasses.

Other Protective Clothing or Equipment: Protective gear suitable to prevent contamination.

IX SPECIAL PRECAUTIONS

Other Precautions: Store in cool dry place, in tightly sealed containers. Do not store together with acids. Store away from oxidizing agents. Store away from halogens. Do not store together with interhalogens. Reacts with alkali metals.

Work Practices: Implement engineering and work practice controls to reduce and maintain concentration of exposure at low levels. Use good housekeeping and sanitation practices. Do not use tobacco or food in work area. Wash thoroughly before eating and smoking. Do not blow dust off clothing or skin with compressed air. Maintain eyewash capable of sustained flushing, safety drench shower and facilities for washing.

WARNING STATEMENTS: CORROSIVE TO LIGHT ALLOYS AND METALS ESPECIALLY ALUMINUM AL-LOYS.

MAY CAUSE SKIN AND EYE IRRITATION.

TSCA Inventory Status: Product is TSCA listed.

Transportation Status: DOT: UN2803, Gallium Mixture, packing group III.

The above information is believed to be correct, but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. ESPI shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product.

Issued by: S. Dierks Date: April 2005.

Referencias

- http://www.proteccioncivil.org.
- [2] http://xml.cie.unam.mx/xml/se/cs/defrac.xml.
- [3] http://www.geocities.com/regorogiram/solar/intro.html.
- [4] C. Kennedy and G. Jorgensen. State of the art low cost solar reflector materials. 8 International Vacum Web Coating Conference, 1994.
- [5] V.M. Andreev, V.P. Khvostikov, O.A. Khvostikova, A.S. Vlasov, P.Y. Gazaryan, N.A. Sadchikov, and V.D. Rumyantsev. Determination of the complex refractive index of porous silicon layers on crystalline silicon substrates, Solar thermophotovoltaic system with high temperature tungsten emitter, 2005.
- [6] http://www.nasatech.com/Briefs/Sep05/NPO_40662.html.
- [7] http://www.bccresearch.com/editors/RGB-314.html.
- [8] Rábago Pérez Carlos Alberto. Diseño y construcción de un calorímetro de cavidad cilndrica para un concentrador solar de foco puntual (defrac), tesis de maestria, 2004.
- [9] O.A. Jaramillo, J.A. del Río, and G. Huelsz. Non-linear model for absorption in *sio*₂ optical fibres: Transport of concentrated solar energy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pages 209–224, 2000.
- [10] E Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. Phys. Rev. Lett., 58:2059, 1987.
- [11] E Yablonovitch, T J Gmitter, and K M Leung. The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. Phys. Rev. Lett., 67:2295, 1991.
- [12] M Campbell, D Sharp, M T Harrison, R G Denning, and A J Turberfield. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature.*, 404:53, 2000.
- [13] Y. Yamamoto and R. E. Slusher. Optical processes in microcavities. Phys. Today, 46:66-73, 1993.
- [14] A. Mekis. High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides. Phys. Rev. Lett., 77:3787, 1996.
- [15] J. D. Joannopoulos, R. D. Meads, and J. Winn. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. Princeton University Press: Princeton,, 1995.
- [16] T. Kawashima, T. Tamamura, and Kawakami. Photonic crystals for micro lightwave circuits using wavelength-dependent angular beam steering. *Electron. Lett.*, 35:1271, 1999.

- [17] L.M. Li. Two-dimensional photonic crystals: Candidate for wave plates. Appl. Phys. Lett., 78:3400, 2001.
- [18] H Kosaka. Superprism phenomena in photonic crystals. Appl. Phys. Lett., 58, 1998.
- [19] F. Yoel, J. Winn, S. Fan, C. Chen, J. Michel, J.D. Joannopoulos, and E. L. Thomas. A dielectric omnidirectional reflector. *Science*, 282, 1998.
- [20] V Argarwal and J. A. del Río. Filters, mirrors and microcavitles from porous silicon. International Journal of Modern Physics B, 1(10):99–110, 2006.
- [21] Miller Toledo Solano. Dispersión de rayleigh multicapas de silicio poroso, tesis de maestria, 2004.
- [22] Eugene Hetch. Optics, volume 1. Pearson, Addison Wesley, 2003.
- [23] O Bisi, S. Ossicini, and Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure porous silicon based optoelectronics. Surface Science Reports, 38:1-126, 2000.
- [24] J. Eduardo Lugo Arce. Estudio teórico y experimental del nanocompuesto silicio poroso, tesis de doctorado, 1997.
- [25] M. Rocío Nava Lara. Propiedades ópticas de multicapas cuasiperiódicas de silicio poroso, tesis de doctorado., 2004.
- [26] M. C. Arenas, Hailin Hu, del Río J.A., and M R Nava. Determination of the complex refractive index of porous silicon layers on crystalline silicon substrates. *Preprint to Esevier Science*, 2005.
- [27] J.C. Manifacier, Gaslot J., and Fillard J.P. A simple method for the determination of the optical constants n,k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 9, 1976.
- [28] R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 16, 1983.
- [29] V. Torres-Costa, R. Gago, M. Martin-Palma R.J.and Vinnichenko, R. Grötzschel, and J.M. Martínez-Duart. Development of interference filters based on multilayer porous silicon structures. Materials Science and Engineering C, 23, 2003.
- [30] Robert H Perry and Don Green. Perry's Chemical Engineers Handbook, volume 1. International Student Edition, 2003.