

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“Transmisión anómala en multicapas de silicio poroso”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

PRESENTA
M. en I. Ma. Beatriz de la Mora Mojica

TUTOR
Dr. Jesús Antonio del Río Portilla



MÉXICO, D. F., 2011.



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.

A mis padres y hermana

Contenido

Agradecimientos	1
Introducción	3
1. Marco Teórico.	7
1.1. Un Cristal Fotónico.	7
1.2. Propagación de la luz en cristales fotónicos	9
1.3. El caso unidimensional, un PC 1D: estructuras multicapas	12
1.4. Comportamiento anómalo de la luz en un PC 1D o estructura multicapas	20
1.4.1. Incidencia oblicua en una estructura multicapas	21
1.4.2. Incidencia “de canto” en una estructura multicapas	25
2. Fabricación de multicapas de silicio poroso p-Si	29
2.1. Silicio poroso	29
2.2. Método de elaboración de multicapas de silicio poroso	33
2.3. Condiciones experimentales	35
2.4. Caracterización de las multicapas de silicio poroso	40
3. Incidencia “de canto”:	51
3.1. Desarrollo experimental	51
3.2. Resultados	60
3.3. Discusión	60

4. Incidencia oblicua en multicapa autoportada.	65
4.1. Desarrollo experimental	66
4.2. Resultados	70
4.3. Discusión	74
Conclusiones	80
Apéndice A	84
Apéndice B	87

Lista de Figuras

1.1.	Representación esquemática de cristales fotónicos en una, dos y tres dimensiones, en el espacio real (sección superior de la figura) y el recíproco (sección inferior de la figura).	9
1.2.	Representación esquemática de un PC 1D o estructura multicapas. Esta estructura consiste en una unidad fundamental, o celda unitaria, de dos capas con diferente índice de refracción η , que se repite de forma periódica. El período de esta estructura es $\Lambda = a + b$, donde a y b son los espesores de la primera y la segunda capa, respectivamente.	15
1.3.	Representación esquemática de la propagación de la luz al incidir de forma oblicua en un PC 1D o estructura multicapas.	23
1.4.	Representación esquemática de la propagación de la luz al incidir “de canto” en un PC 1D o estructura multicapas.	27
2.1.	Primer paso: disolución electroquímica.	30
2.2.	Segundo paso: disolución química	31
2.3.	Tercer paso: disolución química	31
2.4.	Cuarto paso: disolución química	31
2.5.	Representación esquemática de la formación de p-Si. El ataque electroquímico ocurre sólo en los extremos de los poros en donde los huecos (+) están orientados por el campo eléctrico suministrado. . .	32
2.6.	Representación esquemática de la celda electroquímica utilizada para la fabricación de multicapas de p-Si.	35

2.7. Equipo experimental utilizado para la fabricación de multicapas de p-Si. En la parte superior se muestra la celda de teflón en la que se realiza el ataque electroquímico del c-Si. En la parte inferior se observan las fuentes de corriente usadas para la fabricación de multicapas de p-Si.	36
2.8. Índices de refracción de monocapas de p-Si fabricadas con diferentes densidades de corriente, de 0.56 a $44.84 \pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$, medidos a diferentes longitudes de onda.	38
2.9. Porosidades (círculos) e índices de refracción η (triángulos) de monocapas de p-Si medidos a 600 nm , como función de diferentes densidades de corriente, de 0.56 a $44.84 \text{ mA/cm}^2 \pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$.	39
2.10. Espectro de reflectancia de muestras tipo: <i>A</i> (línea roja), <i>B</i> (línea azul) y <i>C</i> (línea rosa), de 20 bicapas; la línea negra punteada corresponde al espectro de reflectancia teórico calculado mediante el método de matriz de transferencia.	41
2.11. Imágenes obtenidas con AFM, se observa la superficie de la primera capa (de baja porosidad) de una estructura tipo <i>C</i> de 10 bicapas.	42
2.12. Imágenes obtenidas con AFM, se observa una estructura tipo <i>C</i> de 10 bicapas medida "de canto".	44
2.13. Imagen SEM de una muestra tipo <i>A</i> , de 80 bicapas: Se observa la pérdida de contraste de porosidad entre las capas de la zona superior (a) y la zona inferior (b).	45
2.14. Representación esquemática del ataque electroquímico, se muestra el cambio periódico de la densidad de corriente J (mA/cm^2) como función del tiempo t . En a) Se observa el ataque electroquímico realizado usualmente, en b) se muestra la implementación de tiempos de espera durante la elaboración de cada capa.	46
2.15. Espectro de reflectancia experimental de estructuras multicapas de p-Si con (línea roja) y sin (línea verde) tiempos de espera durante la formación de cada capa. Las estructuras están formadas por 20 bicapas.	47
2.16. Imagen SEM de la estructura multicapas de p-Si fabricada con tiempos de espera. La estructura está formada por 20 bicapas. Estructura completa (a), zona inferior (b). Se observa que se conserva el contraste de porosidad en las capas superiores e inferiores de la multicapa de p-Si.	48
2.17. Espectro de reflectancia teórico (línea negra) y experimental (línea roja) en la región visible de la estructura multicapas de p-Si obtenida con las condiciones de la Tabla 2.2. La estructura está formada por 20 bicapas.	49

<p>3.1. a) Representación esquemática de la luz al incidir “de canto” a un ángulo α en una estructura multicapas de p-Si sobre un sustrato de c-Si. En b) se muestra el espectro de reflectancia medido de la estructura multicapas de p-Si analizada. En c) se observa la condición de borde de las bandas fotónicas. Las regiones en color verde corresponden a brechas fotónicas de energía de la multicapa de p-Si estudiada, en los extremos de esas regiones se encuentran los bordes de las brechas fotónicas.</p>	<p>54</p>
<p>3.2. Condiciones teóricas en las que es posible observar valores negativos para las masas efectivas y las velocidades de grupo, en la dirección del crecimiento de las multicapas (dirección X). Se observan: (a) la condición de borde de las brechas fotónicas (verde), (b) las velocidades de grupo y (c) las masas efectivas. Las zonas en amarillo muestran las longitudes de onda en las que podría observarse un comportamiento anómalo. Las condiciones de camino óptico utilizadas en los cálculos son las experimentales de la estructura de p-Si analizada. El ángulo de incidencia considerado es 25°.</p>	<p>55</p>
<p>3.3. Simulaciones realizadas mediante el método de elementos finitos, para 419, 633 y 1350 nm, con luz monocromática. Para polarización, TE y TM. A un ángulo de incidencia de 0°. Las líneas azules en la parte superior de cada simulación representan la distribución de la potencia de la luz, a la salida del material.</p>	<p>56</p>
<p>3.4. Simulaciones realizadas mediante el método de elementos finitos, para 419, 633 y 1350 nm, con luz monocromática. Para polarización, TE y TM. A un ángulo de incidencia de 25°. Las líneas azules en la parte superior de cada simulación representan la distribución de la potencia de la luz, a la salida del material.</p>	<p>56</p>
<p>3.5. Representación esquemática del experimento desarrollado para estudiar la transmisión de la luz, cuando incide “de canto” a una multicapa de p-Si: (1) Lámpara de luz monocromática, (2) Polarizadores lineales, (3) Filtros pasabanda, (4) Diafragma, (5) Rayo principal de luz polarizada, (6) Estructura multicapas de p-Si, (7) Rayo en la dirección negativa, (8) Rayo refractado en la dirección positiva, (9) CCD, la cámara se acopló a un objetivo óptico que tiene una distancia focal de 8 mm.</p>	<p>58</p>
<p>3.6. Arreglo experimental utilizado para estudiar la transmisión de la luz, cuando entra “de canto” a la estructura multicapas de p-Si.</p>	<p>59</p>

3.7.	Resultados experimentales de la medición de la transmisión de la luz, al incidir “de canto” en multicapas de p-Si. Se muestran: a) El espectro de reflectancia de las muestras utilizadas, b) La condición de bandas (en color verde), y las zonas en las que se puede, en teoría, observar un efecto de refracción negativa (en color amarillo), y c) Las imágenes obtenidas mediante las CCD. Para las polarizaciones TE y TM, en los intervalos visible e infrarrojo	61
3.8.	Representación esquemática de la refracción de la luz. Se muestra el rayo incidente (línea amarilla), el rayo reflejado (línea verde) y el rayo transmitido o refractado (línea azul). Se presentan los casos de: a) una refracción positiva, b) una refracción negativa (la línea punteada en azul, sirve como referencia de una refracción positiva y Δ representa un desplazamiento), y c) la refracción observada experimentalmente al incidir “de canto” en una estructura multicapas.	63
4.1.	Estructura multicapas de p-Si libre de sustrato de c-Si o autosoportada.	67
4.2.	Representación esquemática del experimento desarrollado para estudiar la transmisión de la luz, cuando incide de forma oblicua a una multicapa de p-Si: (1) Láser pulsado PG401/SH EKSPLA 401 (26 ps) con longitud de onda variable, (2) Arreglo de espejos , (3) Polarizador lineal, (4) Retardador $\lambda/2$, (5) Polarizador lineal, (6) Diafragma, (7) Estructura multicapas, (8) Portamuestras, (9) Arreglo de mesas de rotación, (10) Fibra óptica, (11) Espectrofotómetro USB 2000 Ocean Optics, (12) Computadora	69
4.3.	Montaje experimental para la medición de la transmisión de la luz en multicapas de p-Si, con incidencia oblicua.	70
4.4.	Representación esquemática de los dos rayos anómalos observados. Se puede apreciar, el haz incidente (en rojo), el rayo reflejado (en verde) y el refractado (en azul); así como los dos rayos anómalos observados A) y B). Ambas señales anómalas presentan un patrón de círculos concéntricos, cuyo centro se observa cerca de la normal a la estructura multicapas.	71
4.5.	Patrones de interferencia del rayo anómalo transmitido, observados como función de la longitud de onda. Para polarización TE, a 40° de incidencia. Observar como entre 600 y 610 nm se forma el patrón de anillos concéntricos. Como referencia de la escala se muestran los patrones sobre papel milimétrico.	72

4.6. Energía medida E , normalizada por la energía incidente E_0 , como función del ángulo medido a la salida de la multicapa de p-Si. La longitud de onda considerada es de 600 nm. Para polarización TE (línea roja) y TM (línea azul). Los máximos observados corresponden a las zonas que presentan anillos. 74

4.7. Energía medida E , normalizada por la energía incidente E_0 , como función del ángulo medido a la salida de la multicapa. Las longitudes de onda consideradas son 630, 620 y 610 nm. Para polarización TE. Los máximos observados corresponden a las zonas que presentan anillos. 75

4.8. Energía medida E , normalizada por la energía incidente E_0 , como función del ángulo medido a la salida de la multicapa. Las longitudes de onda consideradas son 630, 620 y 610 nm. Para polarización TM. Los máximos observados corresponden a las zonas que presentan anillos. 75

4.9. Imagen SEM de estructuras multicapas de p-Si, se puede observar que la interfaz entre las capas de baja y alta porosidad, no es totalmente plana. 77

4.10. (a) Estructura de bandas en el plano XY. La luz dispersada viaja a diferentes ángulos encontrando bandas de energía (zonas en color naranja) y brechas fotónicas (zonas en blanco). La línea constante corresponde a $\omega = 600$ nm. Sólo los modos que alcancen las bandas de energía puede salir de la estructura multicapas, debido a ello observamos el patrón de círculos concéntricos. (b) Se muestra la intensidad de la luz a la salida de la muestra como función del ángulo medido, para $\omega = 6$ (600 nm), para polarización TE (rojo) y TM (azul). El ángulo de incidencia es de 40° 79

Agradecimientos

El trabajo presentado en ésta tesis es el resultado de un esfuerzo conjunto, quiero agradecer a las personas que directa e indirectamente contribuyeron al desarrollo del mismo.

A mi tutor el Dr. Jesús Antonio del Río Portilla por su acertada asesoría al dirigir esta tesis. A los miembros de mi comité tutorial la Dra. Julia Tagüeña Parga y el Dr. Yuriy Rubo por supervisar este trabajo. A la Dra. Rocío Nava Lara por su valiosa colaboración.

Al Dr. Jesús Eduardo Lugo Arce y el I.M. Rafael Doti del laboratorio Visual Psychophysics and Perception Laboratory de la Universidad de Montreal, al Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda y al F. Roberto José Raúl Gleason Villagrán del IF-UNAM por la supervisión y colaboración en la caracterización óptica de las multicapas de p-Si y los cálculos numéricos realizados.

Al Dr. Alexei Kavokin por su contribución en el trabajo teórico relacionado al origen de los patrones anómalos encontrados.

Al I. Q. Carlos Flores Morales del IIM-UNAM, al Dr. Rene Guardían Tapia del CIICAP-UAEM y al M. C. José Campos Álvarez por las imágenes de AFM y SEM, respectivamente.

Al M.I Gildardo Casarrubias Segura por el manejo del equipo utilizado en la evaporación de aluminio. Al Dr. Shiwei Huang de la Universidad de McGill y al Dr. Mayo Villagrán Muñiz del CCADET-UNAM por el préstamo de cámaras de estado sólido en la región infrarroja y visible, respectivamente. A la L.D. Dulce María Aguilar Téllez del IF-UNAM por las fotografías de los patrones anómalos. Al Dr Miguel Robles Pérez y al M.C. Hector Daniel Cortés González por su asesoría en Mathematica y Linux.

Al Dr. Jocelyn Faubert por las facilidades otorgadas durante mi estancia en el

laboratorio Visual Psychophysics and Perception Laboratory de la Universidad de Montreal y a Eramo Pino por su apoyo para la realización de mi estancia en el departamento de Física de la Universidad de Roma II.

De igual forma quiero agradecer la contribución de los miembros de mi jurado Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Dr. Gerardo García Naumis, Dr. Luis Antonio Pérez López y Dr. Mayo Villagrán Muñiz quienes con sus comentarios y observaciones enriquecieron esta tesis.

Agradezco el apoyo financiero otorgado por diversas instituciones: CONACyT mediante la beca de doctorado que me fue otorgada, DGPA que apoyó con el programa de becas mixtas mi estancia en la Universidad de Montreal, el apoyo de 3 meses de beca de la red de nanotecnología de CONACyT, el proyecto EU ITN CLERMONT4 que hizo posible mi estancia en la Universidad de Roma II. Así como a los proyectos NSERC-Essilor de la Universidad de Montreal, PAPIIT-UNAM IN106510, PAPIIT-UNAM IN108510, CONACyT 80019 y al apoyo recibido del PCeIM del IIM-UNAM para la asistencia a congresos.

Finalmente quiero agradecer el apoyo incondicional de mi familia y amigos con los que he compartido excelentes momentos y quienes me motivan a ser mejor cada día.

Introducción

Estamos rodeados de ondas electromagnéticas, forman parte de cada momento de nuestra vida cotidiana. La luz que entra a nuestras ventanas por la mañana y nos despierta, las ondas de alta y baja frecuencia que utilizamos para transmitir información a nuestros televisores, radios y celulares, y los rayos X usados en el diagnóstico médico de alguna lesión ósea, son sólo algunos ejemplos. La sociedad se ha desarrollado tecnológicamente, en gran medida, gracias a que hemos aprendido a manipular estas ondas. Aprender a manipular algo y comprenderlo, no es esencialmente lo mismo. Aún quedan interrogantes sobre el comportamiento fundamental de estas ondas electromagnéticas y su interacción con la materia. En este trabajo, se propone el estudio de una onda electromagnética, quizá la más familiar de todas: la luz, y su interacción con un medio específico, un cristal fotónico unidimensional. Ésta es una pequeña contribución para tratar de comprender como se transmite la luz, en un medio que permite manipular su comportamiento, un cristal fotónico.

Mediante el uso de materiales (o arreglos de materiales) que presentan un sistema periódico de diferentes índices de refracción es posible inducir comportamientos en la luz que no se observan en la naturaleza [1]. En particular, los cristales fotónicos son estructuras periódicas que han sido utilizadas con éxito para manipular la propagación de la luz [2]. Debido a sus propiedades, estos cristales permiten la existencia de brechas de energía prohibidas para los fotones, llamadas brechas fotónicas [3]. Lo anterior sucede cuando el período (la separación entre cada elemento del cristal) es del orden de la longitud de onda de la luz. A longitudes de onda cercanas a las brechas fotónicas, los cristales fotónicos presentan fenómenos atípicos como: efecto de supercolimación [4], efecto de superprisma [5] y efecto de refracción negativa [6]. Este tipo de efectos anómalos tiene potenciales

aplicaciones en dispositivos ópticos, por ejemplo: lentes de alta resolución [7] y demultiplexores entre otros [8]. Los cristales fotónicos más sencillos son los cristales fotónicos unidimensionales. Éstos, bajo ciertas condiciones pueden presentar los comportamientos anormales mencionados anteriormente [5, 6, 9], con la ventaja de que su fabricación es sencilla y de bajo costo. Un cristal fotónico unidimensional puede fabricarse mediante una estructura multicapas compuesta de capas de diferente índice de refracción. Este tipo de estructuras son conocidas desde 1887 gracias al trabajo de lord Rayleigh [10], y sus aplicaciones son diversas [2]. A pesar de la gran cantidad de años que han transcurrido desde su descubrimiento, el estudio de efectos anómalos de la transmisión de la luz en estas estructuras, es reciente, y no tiene más de dos décadas [5, 8, 9]. La mayoría de estos trabajos son teóricos, y existen pocos estudios experimentales [11–13]. Con la finalidad, de aportar mayor información al respecto, durante el desarrollo de este trabajo, se realizó el estudio experimental de posibles efectos anómalos de la transmisión de la luz, en un cristal fotónico unidimensional fabricado mediante multicapas de silicio poroso. Los resultados obtenidos se presentan en esta tesis. En lo referente a la estructura de esta tesis, en el primer capítulo se proporcionan los fundamentos teóricos necesarios para entender que es un cristal fotónico, que características presenta, y en que condiciones es posible observar un comportamiento anómalo de la transmisión de la luz. Se plantean dos configuraciones a estudiar para un cristal fotónico unidimensional, que tienen relación con la forma en la que incide la luz en una estructura multicapas: “de canto” y oblicua. En el segundo capítulo, se detalla el desarrollo experimental de las multicapas de silicio poroso y los elementos necesarios para su elaboración. De igual manera se describen los métodos y equipos necesarios para la caracterización de las mismas. En este trabajo se propuso un método novedoso que consiste en utilizar tiempos de espera durante la fabricación de cada capa de silicio poroso de la estructura multicapas para obtener muestras de mayor calidad óptica. En el tercer capítulo se muestran los experimentos desarrollados para estudiar la transmisión de la luz al incidir “de canto” en las estructuras multicapas previamente fabricadas. En estos experimentos fueron reproducidas las condiciones teóricas en las que es posible observar un efecto de refracción negativa [9]. Las estructuras multicapas utilizadas se encontraban sobre un sustrato de silicio cristalino. Se observó un efecto de desviación de la luz a un ángulo negativo con respecto a la dirección del rayo de luz incidente, para longitudes de onda en la región visible (633 nm) e infrarroja (1633 nm). Este comportamiento se presentó para las polarizaciones: transversal eléctrica (TE) y transversal magnética (TM). Los resultados obtenidos y la discusión de los mismos se encuentran al

final del capítulo. Con el propósito de evitar el efecto del sustrato de silicio cristalino en la transmisión de la luz, se elaboraron multicapas de silicio poroso libres de este sustrato o autosoportadas. Con esas muestras se realizaron nuevos experimentos.

En el cuarto capítulo se muestran las características de los experimentos realizados con muestras libres de sustrato o autosoportadas. Si bien, el uso de estas muestras presentó complicaciones experimentales para el estudio de la incidencia "de canto", en cambio resultó idóneo para el estudio de efectos anómalos cuando la luz incide de forma oblicua en este tipo de estructuras. Al incidir de forma oblicua en la multicapa de silicio poroso a longitudes de onda cercanas a la cuarta brecha fotónica de la estructura (580-630 nm) se observaron dos señales anómalas, para polarización TE y TM. Estas señales presentaron la forma de un patrón de círculos concéntricos. Los patrones encontrados se observaron: uno del lado del rayo reflejado, y otro al lado contrario con respecto a la normal del rayo transmitido. En ambos casos las señales anómalas fueron perfectamente distinguibles de los rayos reflejado y transmitido observados usualmente al incidir de forma oblicua en una estructura multicapas. El número de círculos o anillos de cada patrón varió con la longitud de onda y el ángulo de incidencia de la luz que irradió la muestra. Estos patrones atípicos observados se atribuyen a un efecto combinado de dispersión elástica de la luz, mediante la rugosidad de las capas que forman la estructura multicapas de silicio poroso, y a una propagación selectiva de la luz debida a la estructura de bandas de la muestra.

Los resultados de los experimentos desarrollados muestran la existencia de efectos anómalos en la transmisión de la luz en multicapas de silicio poroso. El tipo de efectos observados depende de la geometría con la que incide la luz en la estructura multicapas. Estos efectos pueden ser utilizados para el desarrollo de dispositivos ópticos [9], con ventajas como: capacidad de obtener los efectos anómalos observados para diferentes longitudes de onda con un mismo material, al modificar las condiciones de fabricación de las multicapas de silicio poroso, y simplicidad de elaboración. Al final de esta tesis se exponen las conclusiones del trabajo realizado, y se enfatiza la aportación original del mismo.

Capítulo 1

Marco Teórico.

En este capítulo se presentan los fundamentos necesarios para comprender el comportamiento de la luz en cristales fotónicos, se parte de las ecuaciones de Maxwell, y finalmente se obtienen las ecuaciones características de un cristal fotónico unidimensional. De igual forma se discuten las condiciones en las que se presentan efectos anómalos de la transmisión de la luz en este tipo de sistemas. En principio, se definirá de manera general a un cristal fotónico.

1.1. Un Cristal Fotónico.

Un cristal fotónico (PC) es un arreglo periódico en una, dos o tres dimensiones, de materiales dieléctricos o metaldieléctricos, colocados de una forma específica, que tiene la capacidad de afectar la propagación de la luz [2]. Si esta forma de arreglo de materiales se repite en el espacio forma una red. La longitud de este patrón (también conocido como celda unitaria), es el parámetro de red o período del PC. Un cristal con este tipo de arreglo presenta una distribución periódica de índices de refracción. Cuando una onda electromagnética, como la luz, incide en un PC, el arreglo periódico de índices de refracción actúa como un potencial periódico para esa onda. Debido a este potencial periódico, las ondas que viajan dentro de un PC, se propagan sólo a ciertas frecuencias, que corresponden a las bandas de energía del PC [2]. Las energías que no son accesibles para los fotones, que componen las ondas de luz, son conocidas como brechas

fotónicas [3]. En las frecuencias relacionadas a esas energías, la luz no puede propagarse [3]. De forma que, a esas frecuencias, los cristales fotónicos son opacos a la luz. Yablonovitch [3] y John [14] fueron los primeros en proponer la existencia de brechas fotónicas en un PC. Las brechas fotónicas aparecen cuando la longitud de onda del fotón, es comparable al período y a otras longitudes periódicas características de la estructura [2]. Al variar la estructura de un PC, esto es, al modificar su parámetro de red y su combinación de materiales, es posible cambiar su estructura de bandas y sus brechas fotónicas; y de esa manera controlar la propagación de la luz [3].

Los cristales fotónicos son la analogía óptica de un cristal, en los que, en lugar de considerar átomos o moléculas; se toman en cuenta medios macroscópicos, que presentan una función dieléctrica periódica (o de forma equivalente, una variación periódica de índices de refracción) [2]. De manera que, los conceptos habituales en cristales electrónicos como: espacio recíproco, zona de Brillouin, relaciones de dispersión y ondas de Bloch, entre otros, también se utilizan para describir el comportamiento de los fotones en un PC [3]. La zona de Brillouin en un PC es 1000 veces menor que la de un semiconductor [3]. Los cristales fotónicos tienen diversas aplicaciones como: guías de onda [2], cavidades ópticas [15], espejos ultracompactos [15], demultiplexores [8] y lentes de alta resolución [15], entre otros. Una representación esquemática de los cristales fotónicos en el espacio real y el recíproco se encuentra en la Figura 1.1.

Además de ayudar a entender la interacción de la luz con la materia, y de tener diversas aplicaciones tecnológicas; el estudio de materiales que permiten desarrollar cristales fotónicos, es un área de oportunidades, desde el punto de vista económico. Las ventas mundiales por tecnología de materiales y aplicaciones relacionadas con cristales fotónicos fueron de aproximadamente 1 trillón de dólares, en el año 2010, de acuerdo a la Asociación de desarrollo de la industria optoelectrónica de E. U. [16]. Trabajo teórico preliminar [9, 17–19] sugiere que, en un PC unidimensional (PC 1D), bajo ciertas condiciones, la luz presenta un comportamiento anómalo, a longitudes de onda cercanas al borde de ciertas brechas prohibidas fotónicas. Como se ha mencionado anteriormente, este tipo de comportamiento atípico de la luz puede utilizarse para elaborar microlentes de alta resolución [9] y dispositivos ópticos [20]. Antes de abordar el problema de la propagación anómala, en la siguiente sección se describe la propagación normal de la luz en un PC.

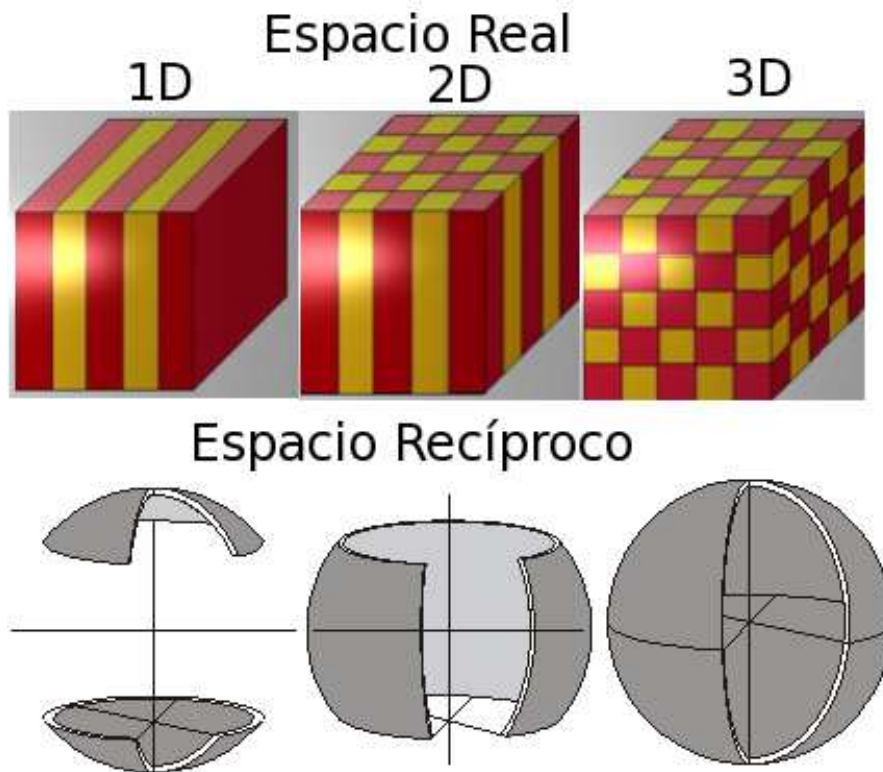


Figura 1.1: Representación esquemática de cristales fotónicos en una, dos y tres dimensiones, en el espacio real (sección superior de la figura) y el recíproco (sección inferior de la figura).

1.2. Propagación de la luz en cristales fotónicos

De forma general, el comportamiento de la luz en un PC se puede describir a través de las ecuaciones de Maxwell [2]. Estas ecuaciones describen completamente el campo electromagnético, si se incluyen las relaciones constitutivas y las condiciones de frontera adecuadas. Las ecuaciones de Maxwell dependientes del

tiempo, para una fuente en el vacío, en unidades SI, son [21]:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, & \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho, & \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \mathbf{J},\end{aligned}\tag{1.1}$$

donde \mathbf{E} y \mathbf{H} son los campos macroscópicos eléctrico y magnético, \mathbf{D} es el vector de desplazamiento eléctrico, \mathbf{B} la inducción magnética, ρ y \mathbf{J} son la densidad de carga libre y la densidad de corriente, respectivamente. Una vez descritas las ecuaciones principales, es necesario relacionar \mathbf{E} , \mathbf{H} , \mathbf{D} y \mathbf{B} con las relaciones constitutivas apropiadas para el tipo de PC, que se desea evaluar. En este trabajo, se considera un PC, fabricado de materiales dieléctricos. Para este modelo, se toma el medio como una mezcla de materiales dieléctricos homogéneos donde la estructura no varía con el tiempo. La propagación de la luz dentro del medio es una función (cartesiana) del vector de posición \mathbf{r} . Al estar compuesto de materiales dieléctricos, el PC, no posee cargas libres, ni corrientes; es decir, $\rho = 0$ y $\mathbf{J} = \mathbf{0}$. Los componentes D_i del campo de desplazamiento \mathbf{D} se relacionan con los componentes E_i del campo eléctrico \mathbf{E} , mediante la siguiente relación constitutiva [2]:

$$\frac{D_i}{\varepsilon_0} = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk} E_j E_k + O(E^3),\tag{1.2}$$

donde $\varepsilon_0 \approx 8.854 \times 10^{-12}$ Faraday/m es la permitividad en el vacío y χ_{ijk} es la susceptibilidad óptica no lineal. Para este sistema son válidas las siguientes consideraciones [2]:

- 1.-Las intensidades de los campos son suficientemente pequeñas, como para permanecer en un régimen lineal, y no considerar χ_{ijk} , así como, los términos de ordenes superiores en la ecuación 1.2.
 - 2.-El material es macroscópico e isotrópico, entonces $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ y $\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega)$, (donde ω es la frecuencia), están relacionados por ε_0 veces la función escalar dieléctrica del material $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$, también llamada permitividad relativa. En este trabajo se ignora la dependencia explícita de la función escalar dieléctrica con la frecuencia. De modo que, se elegirá el valor de la constante dieléctrica $\varepsilon(\mathbf{r})$ apropiado para el rango de frecuencias de nuestro interés.
 - 3.- $\varepsilon(\mathbf{r})$ es real, es decir, se considera que el material no absorbe.
- Al asumir las aproximaciones mencionadas, se tiene $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r})$. Mientras que, para la parte magnética es válida la siguiente relación: $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu(\mathbf{r})$

$\mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r})$, donde $\mu_0 = 4 \pi \times 10^7$ Henry/m es la permeabilidad magnética en el vacío. Para la mayoría de materiales dieléctricos, la permeabilidad magnética $\mu(\mathbf{r})$ es cercana a la unidad, en cuyo caso $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$.

Al tomar en cuenta lo anterior, las ecuaciones de Maxwell toman la forma:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= 0, & \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= 0, \\ \nabla \cdot [\varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)] &= 0, & \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r}) \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= 0. \end{aligned} \quad (1.3)$$

En general, \mathbf{E} y \mathbf{H} son funciones del tiempo y el espacio. Sin embargo, dado que las ecuaciones de Maxwell son lineales, se puede separar la dependencia temporal de la espacial, si se expanden los campos en un grupo de modos armónicos. Mediante análisis de Fourier es posible encontrar cualquier solución, al utilizar la combinación adecuada de este tipo de soluciones o modos armónicos. Si se considera una onda monocromática, es posible escribir un modo armónico, de la siguiente manera:

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

Para encontrar las ecuaciones de la parte espacial, se sustituye la ecuación anterior, en las ecuaciones 1.3. Las dos ecuaciones de divergencia dan las siguientes condiciones:

$$\nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.5)$$

Si se tiene una ecuación de onda plana, tomemos por ejemplo, $\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{a} \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ se requiere, para un vector de onda dado \mathbf{k} , que $\mathbf{a} \cdot \mathbf{k} = 0$. Al considerar ahora las ecuaciones que involucran rotacionales, se tiene:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - i\omega \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}) &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= 0. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Es posible desacoplar las ecuaciones anteriores, al dividir las por $\varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r})$ y tomar el rotacional. Posteriormente se utiliza la primera de las ecuaciones para eliminar $\mathbf{E}(\mathbf{r})$; las constantes ε_0 y μ_0 pueden combinarse para obtener la velocidad de la luz en el vacío: $c = 1/\varepsilon_0 \mu_0$. Como resultado del procedimiento anterior se obtiene una ecuación que depende de $\mathbf{H}(\mathbf{r})$:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

Para un PC determinado, al conocer $\varepsilon(\mathbf{r})$, se puede resolver la ecuación 1.7 para encontrar $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ a la frecuencia de nuestro interés, y posteriormente, recuperar el valor de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \left(\frac{i}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r} \right) \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}). \quad (1.8)$$

Del lado izquierdo de la ecuación 1.7, se puede observar la forma de un operador hermitiano Θ , de modo que se tiene un problema de autovalores:

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

Los autovectores \mathbf{H} son los patrones de campo de los modos armónicos, y los autovalores $\left(\frac{\omega}{c} \right)^2$ son proporcionales al cuadrado de las frecuencias de esos modos. Debido a que el operador hermitiano Θ es un operador lineal, una combinación lineal de las soluciones es una solución en sí. En esta discusión se ha elegido resolver \mathbf{H} , y posteriormente determinar el campo eléctrico \mathbf{E} , debido a que, de esta manera el tratamiento matemático es más sencillo, y además es conveniente para implementar cálculos numéricos [2]. Con algunos cálculos analíticos adicionales, es posible obtener ecuaciones equivalentes, cuando se resuelve primero \mathbf{E} y después se obtiene \mathbf{H} [2]. La ecuación 1.9 permite conocer el espectro de bandas de energía y las brechas fotónicas del PC analizado.

Se han dado las ecuaciones mediante las que se puede conocer la propagación de la luz en un PC fabricado con materiales dieléctricos. A continuación se describe el PC de nuestro interés; un PC unidimensional (PC 1D) o estructuras multicapas.

1.3. El caso unidimensional, un PC 1D: estructuras multicapas

Un PC 1D, es un cristal fotónico, cuyo índice de refracción (η) varía de forma periódica en una dirección. Es decir, posee simetría traslacional discreta, en una dirección dada [2]. Este tipo de PC 1D, puede fabricarse mediante una estructura multicapas. La celda unitaria de este PC 1D consiste en dos capas que poseen diferente índice de refracción. El período de la celda (Λ), es la suma de los espesores (a) y (b), de la primera y la segunda capa, respectivamente. La celda unitaria se repite de forma periódica a lo largo de una dirección, así, se obtiene

la simetría traslacional discreta (ver Figura 1.2). La luz que incide en la estructura multicapas, se refleja y refracta parcialmente, en cada una de las fronteras, de las capas que forman la estructura. Esto da origen a interferencia de ondas múltiples. Las peculiaridades que presentan estas interferencias múltiples, especialmente su selectividad espectral, son utilizadas en dispositivos ópticos, como: filtros interferenciales, recubrimientos antireflectantes, espejos no absorbentes de alta reflectividad y guías de ondas, entre otros [15]. Para conocer la forma en la que se propaga la luz en un PC 1D; es necesario resolver el problema de autovalores de la ecuación 1.9, con las condiciones de frontera adecuadas. Considérese una onda plana que incide en el plano **XY** de una multicapa, como la presentada en la Figura 1.2, es decir el vector de onda **k** está en el plano **XY**. Se asume que en este plano el medio es homogéneo e isotrópico. El perfil de índices de refracción $\eta(x)$ (donde se considera el valor real de η), en la dirección **X** para la n-ésima capa de la estructura multicapas, está dado por la función [22]:

$$\eta(x) = \begin{cases} \eta_a, & b < x < \Lambda; \\ \eta_b, & 0 < x < b. \end{cases} \quad (1.10)$$

Debido a la periodicidad del sistema, también se tiene;

$$\eta(x) = \eta(x + \Lambda). \quad (1.11)$$

El vector de campo eléctrico en la multicapa, cuando el campo es paralelo a las capas, puede expresarse como:

$$\mathbf{E} = E(x)e^{i(\omega t - \beta y)} \hat{\mathbf{x}}, \quad (1.12)$$

donde β es el componente en la dirección **Y** del vector de onda. La distribución del campo eléctrico $E(x)$, dentro de cada capa, puede ser expresada como la suma de una onda plana incidente y una onda plana reflejada.

El campo eléctrico en la n-ésima capa (n) puede escribirse como:

$$E(x) = \begin{cases} a_n e^{-ik_{ax}(x-n\Lambda)} + b_n e^{ik_{ax}(x-n\Lambda)}, & n\Lambda - a < x < n\Lambda; \\ c_n e^{-ik_{bx}(x-n\Lambda+a)} + d_n e^{ik_{bx}(x-n\Lambda+a)}, & (n-1)\Lambda < x < n\Lambda - a; \end{cases} \quad (1.13)$$

donde a_n , b_n , c_n y d_n son las amplitudes de las ondas que se propagan dentro del PC 1D, y k_{ax} y k_{bx} son los vectores de onda en las capas con los espesores

a y b , respectivamente, dados por;

$$k_{ax} = \left[\left(\frac{\eta_a \omega}{c} \right)^2 - \beta^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\eta_a \omega}{c} \text{Cos}[\theta_a],$$

$$k_{bx} = \left[\left(\frac{\eta_b \omega}{c} \right)^2 - \beta^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\eta_b \omega}{c} \text{Cos}[\theta_b]. \quad (1.14)$$

Aquí θ_a y θ_b son los ángulos de los rayos que inciden en las capas con los espesores a y b , respectivamente. Estos ángulos obedecen a la ley de Snell, que debe cumplirse en cada interfaz entre las capas, por separado. Como consecuencia k_y debe tener el mismo valor en cada una de las capas que componen el sistema. En la interfaz entre cada capa, los campos eléctrico \mathbf{E} y magnético \mathbf{H} son continuos. Esto nos permite establecer las condiciones a la frontera, necesarias para resolver el problema de autovalores de la ecuación 1.9.

Para satisfacer la condición de continuidad, los componentes tangenciales de los campos eléctrico \mathbf{E} y magnético \mathbf{H} ; $E(x)$, $E(y)$, $H(x)$ y $H(y)$, deben ser continuos en las interfaces.

Éstas son nuestras condiciones de frontera. Al usar estas condiciones, es posible relacionar las amplitudes de cada capa con las capas vecinas, mediante una matriz, que contenga información de su fase y su vector de onda [22]. La idea general es la siguiente: cada capa puede ser representada por una matriz característica, y la relación de amplitudes del sistema multicapas completo, se puede obtener al multiplicar la matriz de cada capa que lo compone (en la secuencia apropiada ya que el producto de matrices, no es conmutativo). La matriz resultante de la multiplicación, contiene la información necesaria para estudiar la propagación de la luz en el PC 1D. Este método es conocido como matriz de transferencia, y se explica en forma detallada en la referencia [22].

Para definir correctamente la matriz de cada capa, es necesario tomar en cuenta la polarización de la luz. En esta investigación, se tomará en cuenta sólo la polarización lineal, debido a que es el tipo de polarización que se planea utilizar en los experimentos. Se distinguen dos tipos de polarización lineal: transversal eléctrica (TE) en la que el campo eléctrico es perpendicular al plano de propagación de la onda, y transversal magnética (TM), en la que el campo eléctrico es paralelo al plano.

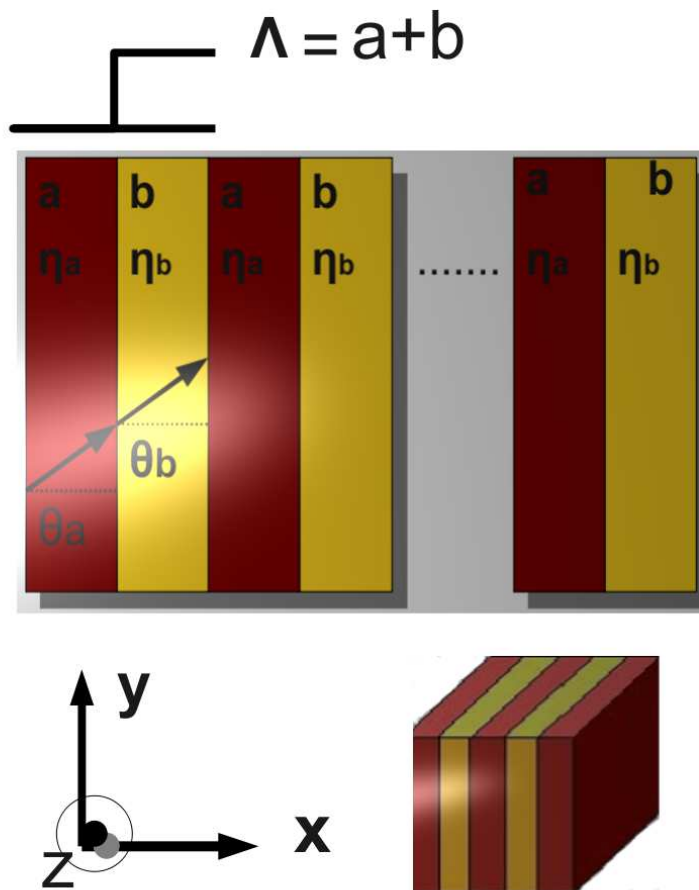


Figura 1.2: Representación esquemática de un PC 1D o estructura multicapas. Esta estructura consiste en una unidad fundamental, o celda unitaria, de dos capas con diferente índice de refracción η , que se repite de forma periódica. El período de esta estructura es $\Lambda = a + b$, donde a y b son los espesores de la primera y la segunda capa, respectivamente.

Para la polarización TE, la matriz que relaciona las amplitudes, está descrita por [22]:

$$\begin{pmatrix} b_{n-1} \\ a_{n-1} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} ik_{bx}b \left(1 + \frac{k_{bx}}{k_{ax}}\right) & -ik_{bx}b \left(1 - \frac{k_{bx}}{k_{ax}}\right) \\ ik_{bx}b \left(1 - \frac{k_{bx}}{k_{ax}}\right) & -ik_{bx}b \left(1 + \frac{k_{bx}}{k_{ax}}\right) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_n \\ d_n \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

y,

$$\begin{pmatrix} c_n \\ d_n \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} ik_{ax}a \left(1 + \frac{k_{ax}}{k_{bx}}\right) & -ik_{ax}a \left(1 - \frac{k_{ax}}{k_{bx}}\right) \\ ik_{ax}a \left(1 - \frac{k_{ax}}{k_{bx}}\right) & -ik_{ax}a \left(1 + \frac{k_{ax}}{k_{bx}}\right) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix}. \quad (1.16)$$

Mediante la eliminación de:

$$\begin{pmatrix} c_n \\ d_n \end{pmatrix}; \quad (1.17)$$

La ecuación matricial queda,

$$\begin{pmatrix} a_{n-1} \\ b_{n-1} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix}. \quad (1.18)$$

Los componentes de esta matriz son:

$$\begin{aligned} A &= e^{ik_{ax}a} \left[\text{Cos}[k_{bx}b] + \frac{1}{2}i \left(\frac{k_{bx}}{k_{ax}} + \frac{k_{ax}}{k_{bx}} \text{Sen}[k_{bx}b] \right) \right] \\ B &= e^{-ik_{ax}a} \left[\frac{1}{2}i \left(\frac{k_{bx}}{k_{ax}} - \frac{k_{ax}}{k_{bx}} \text{Sen}[k_{bx}b] \right) \right] \\ C &= e^{ik_{ax}a} \left[-\frac{1}{2}i \left(\frac{k_{bx}}{k_{ax}} - \frac{k_{ax}}{k_{bx}} \text{Sen}[k_{bx}b] \right) \right] \\ D &= e^{-ik_{ax}a} \left[\text{Cos}[k_{bx}b] + \frac{1}{2}i \left(\frac{k_{bx}}{k_{ax}} + \frac{k_{ax}}{k_{bx}} \text{Sen}[k_{bx}b] \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Para el caso de la polarización TM, los componentes de la matriz de la ecuación 1.18 son [22]:

$$\begin{aligned}
 A_{TM} &= e^{ik_{ax}a} \left[\text{Cos}[k_{bx}b] + \frac{1}{2}i \left(\frac{\eta_b^2 k_{ax}}{\eta_a^2 k_{bx}} + \frac{\eta_a^2 k_{bx}}{\eta_b^2 k_{ax}} \text{Sen}[k_{bx}b] \right) \right] \\
 B_{TM} &= e^{-ik_{ax}a} \left[\frac{1}{2}i \left(\frac{\eta_b^2 k_{ax}}{\eta_a^2 k_{bx}} - \frac{\eta_a^2 k_{bx}}{\eta_b^2 k_{ax}} \text{Sen}[k_{bx}b] \right) \right] \\
 C_{TM} &= e^{ik_{ax}a} \left[-\frac{1}{2}i \left(\frac{\eta_b^2 k_{ax}}{\eta_a^2 k_{bx}} - \frac{\eta_a^2 k_{bx}}{\eta_b^2 k_{ax}} \text{Sen}[k_{bx}b] \right) \right] \\
 D_{TM} &= e^{-ik_{bx}a} \left[\text{Cos}[k_{bx}b] - \frac{1}{2}i \left(\frac{\eta_b^2 k_{ax}}{\eta_a^2 k_{bx}} + \frac{\eta_a^2 k_{bx}}{\eta_b^2 k_{ax}} \text{Sen}[k_{bx}b] \right) \right].
 \end{aligned} \tag{1.20}$$

La matriz de traslación de la ecuación 1.18 es unimodular, debido a que relaciona los campos de dos capas equivalentes con el mismo índice de refracción. Esto se puede ver en la Figura 1.2, las capas impares η_b tienen el mismo valor de η , de forma análoga sucede con las capas pares η_a . Es decir, la celda unitaria se repite, a lo largo de todo el cristal, y eso se toma en cuenta al relacionar las amplitudes mediante la ecuación matricial 1.18. La condición unimodular, se expresa como:

$$AD - BC = 1, \tag{1.21}$$

Al resolver la ecuación 1.18, con los elementos adecuados para cada tipo de polarización, y al considerar el total de capas de la estructura; se describe de manera general la propagación del campo eléctrico en una estructura multicapas. El siguiente paso, es incluir, en este sencillo modelo, las características específicas de la multicapa que se desea fabricar. Es posible incluir esta información al utilizar el teorema de Bloch-Floquet. Este teorema nos dice que, para un problema de autovalores hermitiano como el que se desarrolla, la propagación de las ondas planas, se puede expresar como el producto de una función periódica multiplicada por una onda plana. Entonces, las soluciones de la ecuación 1.9, toman la forma:

$$E_K(x, y) = E_K(x) e^{-i\beta y} e^{-iKy}, \tag{1.22}$$

donde, $E_K(x)$ es la función periódica, que tiene la información específica del período de nuestra estructura multicapas,

$$E_K(x) = E_K(x + \Lambda), \tag{1.23}$$

y K es el número de onda de Bloch. De la condición de la ecuación 1.21, se tiene:

$$\begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} = e^{-iK\Lambda} \begin{pmatrix} a_{n-1} \\ b_{n-1} \end{pmatrix}. \quad (1.24)$$

De las ecuaciones 1.11 y 1.22, se obtiene que la onda de Bloch, debe satisfacer el siguiente problema de autovalores [22]:

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} = e^{iK\Lambda} \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix}. \quad (1.25)$$

El factor de fase $e^{iK\Lambda}$ es el autovalor de la matriz de traslación (A,B,C,D) , y está dado por:

$$e^{iK\Lambda} = \frac{1}{2} (A + D) \pm \left(\left[\frac{1}{2} (A + D) \right]^2 - 1 \right). \quad (1.26)$$

Debido a que la matriz de traslación es unimodal, los dos autovalores de la ecuación 1.26, son inversos uno con respecto al otro. De la ecuación 1.26 se puede obtener la relación de dispersión entre ω , β , K , para la función de onda de Bloch.

$$K(\beta, \omega) = \frac{1}{\Lambda} \text{Cos}^{-1} \left[\frac{1}{2} (A + D) \right]. \quad (1.27)$$

El conjunto de valores en los que $\frac{1}{2} |A + D| < 1$, corresponde a valores reales de K , lo que implica que las ondas de Bloch pueden propagarse dentro del PC. Cuando $\frac{1}{2} |A + D| > 1$, los valores de K son imaginarios, por lo que se tiene una onda evanescente que no se puede propagar; este caso corresponde a una brecha fotónica. Los bordes de las brechas fotónicas, pueden calcularse, al utilizar la relación $\frac{1}{2} |A + D| = 1$. La estructura de bandas de un PC 1D, fabricado con una estructura multicapas puede obtenerse de la ecuación 1.27. Al resolver esta ecuación y graficar los valores de $K(\beta, \omega)$ y los de ω calculados; se obtiene el diagrama de bandas, en la dirección \mathbf{X} , en la que se observa el sistema multicapas. Si se calcula la relación entre $K(\beta, \omega)$ y β se obtiene el diagrama de bandas del plano en el que incide la luz. Para obtener la estructura de bandas, de acuerdo a la polarización de la luz, los valores de los componentes de la matriz A y D , deben tener la forma de las ecuaciones 1.19 y 1.20, para las polarizaciones TE y TM, respectivamente. Los elementos de la matriz de la ecuación 1.25, también se utilizan para calcular el espectro de reflexión del PC. Primero, se calculan los coeficientes de Fresnel [10], r y t :

$$r = \frac{\Upsilon_0 A + \Upsilon_0 \Upsilon_s B - C - \Upsilon_s D}{\Upsilon_0 A + \Upsilon_0 \Upsilon_s B + C + \Upsilon_s D}, \quad (1.28)$$

$$t = \frac{2\Upsilon_0}{\Upsilon_0 A + \Upsilon_0 \Upsilon_s B + C + \Upsilon_s D}, \quad (1.29)$$

Donde:

$$\Upsilon_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \eta_0 \text{Cos}\theta_a, \quad (1.30)$$

Con $\eta_0=1$, como el índice de refracción del aire. Mientras que,

$$\Upsilon_s = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \eta_s \text{Cos}\theta_b, \quad (1.31)$$

donde η_s es el índice de refracción del sustrato sobre el que se encuentra la multicapa. En el caso, de la estructura multicapas que se quiere fabricar, el sustrato es de silicio cristalino (c-Si), con un valor de $\eta_s=3.4$ [23]. Una vez obtenidos los coeficientes, se calcula la reflectancia (R) y la transmitancia (T), mediante:

$$R = |r|^2, \quad (1.32)$$

y

$$T = \frac{\eta_b \text{Cos}\theta_b}{\eta_s \text{Cos}\theta_a} |t|^2, \quad (1.33)$$

Para cada frecuencia se tiene un valor de R y T , obteniéndose así el espectro de reflexión o transmisión del PC. Los valores de las bandas de energía y las brechas fotónicas, pueden relacionarse con el espectro de reflexión (o de transmisión). Las bandas de energía son un conjunto de frecuencias a las cuales la luz se puede transmitir dentro del PC, de forma que a estas frecuencias los valores de T serán significativos. Las brechas fotónicas, en cambio, son regiones en las que la luz no puede transmitirse, entonces, se refleja, de modo que los valores de reflexión R , para las frecuencias correspondientes a estas brechas serán máximos. Es importante recordar, que en este modelo, no se considera la absorción del material. Definidas las características del PC de nuestro interés, y las ecuaciones que nos permiten conocer la propagación de la luz en el mismo; en la siguiente sección, se discute la existencia de comportamientos anómalos de la transmisión de la luz en este tipo de PC.

1.4. Comportamiento anómalo de la luz en un PC 1D o estructura multicapas

Las ondas al propagarse en un medio periódico, como un PC, presentan comportamientos particulares. El más importante, probablemente, es la aparición de brechas fotónicas, que se ha discutido anteriormente. En las frecuencias correspondientes al borde de estas brechas, la luz presenta comportamientos anómalos [5, 6]. Dentro de este tipo de comportamientos el estudio de la refracción negativa ha tenido un gran auge en años recientes [8]. La ley de Snell permite la existencia de una refracción negativa, si el material en el que incide la luz posee un índice de refracción negativo. Para lograr lo anterior han sido propuestos arreglos periódicos complejos que permiten obtener un índice de refracción negativo [1]. Estos materiales, llamados metamateriales [1], gracias a su periodicidad y propiedades intrínsecas, pueden presentar valores de permeabilidad magnética (μ) y permitividad eléctrica (ϵ) negativos a ciertas frecuencias; y como consecuencia exhibir un índice de refracción negativo: $\eta = \sqrt{\mu\epsilon}$ [24].

Sin embargo, el efecto de desviar la luz al lado contrario al esperado para una refracción normal que llamaremos positiva, puede estar presente en otro tipo de sistemas, que incluso no tienen un índice de refracción negativo [25]. Esto se puede comprender mejor si se toma la definición original de refracción negativa. El concepto de refracción negativa fue propuesto en 1940 por Mandelshtam [26] como un fenómeno que se presenta en ondas que poseen velocidad de grupo (V_g) negativa en un medio. En este caso, el vector de Poynting (\mathbf{S}) se encuentra en dirección opuesta al vector de onda (\mathbf{k}), esto implica que la dirección de propagación de la energía es opuesta a la dirección de velocidad de fase de la onda (V_f), de manera que, su refracción se observa en dirección contraria a la refracción ordinaria. Los cristales fotónicos, son estructuras que pueden presentar refracción negativa, debido a que cerca de los bordes de ciertas bandas su V_g pueden tener valores negativos [6]. Este tipo de efectos ha sido probado en cristales bi y tridimensionales [6, 8, 8, 27].

De forma adicional este tipo de sistemas exhiben propiedades especiales [1] como: efecto Doppler inverso, radiación de Cherenkov anómala, efecto Goos-Hänchen invertido, entre otros. Dada la cantidad de efectos atípicos que pueden observarse en sistemas que presentan refracción negativa; diversos grupos han desarrollado estructuras experimentales que presentan este efecto en diferentes intervalos de longitud de onda: radio [28–30], microondas [31–39], infrarrojo [40–46], y recientemente visible [47–50]. Algunos grupos han sugerido que, teóricamente, es

posible observar una refracción negativa en un PC 1D [9, 17–19]. La posibilidad de tener un PC 1D que presente refracción negativa, es atractiva, debido a que su elaboración requiere menor esfuerzo tecnológico que la de sus homólogos en dos y tres dimensiones, lo que representa un menor costo de fabricación para las posibles aplicaciones.

El estudio de la transmisión de la luz en un PC 1D, a frecuencias cercanas al borde de sus bandas fotónicas; permite además, explorar otro tipo de efectos anómalos como: el ya mencionado efecto de superprisma [5], que consiste en una sensibilidad extraordinaria de la luz con respecto a su ángulo de incidencia, y puede ser utilizado para hacer dispositivos ópticos integrados, efecto Borrmann [51] relacionado con la distribución del campo eléctrico en la celda unitaria, y que tiene la capacidad de suprimir respuestas ópticas lineales y no lineales a ciertos ángulos y frecuencias, y transmisión difusa anómala que es una desviación atípica de la luz debida a imperfecciones aleatorias dentro de un PC [52], entre otros.

En este trabajo de investigación, se analizará la transmisión de la luz en un PC 1D, para dos diferentes configuraciones. En la primera se considera que el haz de luz, entra con incidencia oblicua a la multicapa, es decir, formando un ángulo con respecto a la normal al plano de incidencia. En la segunda configuración, la luz incide “de canto” sobre una multicapa de p-Si. Las características de cada configuración, se discuten a continuación.

1.4.1. Incidencia oblicua en una estructura multicapas

La propagación de la luz en un sistema de multicapas, cuando incide de forma oblicua, se considera un problema unidimensional [22]. La Figura 1.3 muestra de manera esquemática, la forma en la que entra la luz a la multicapa con esta configuración. El tratamiento matemático de este problema corresponde a un modelo de Kroning-Penney [10]. Mediante la ecuación 1.27, es posible conocer la estructura de bandas correspondiente a esta multicapa. El intervalo de frecuencias en las que se observan las brechas de energía, depende del camino óptico del sistema multicapas; que está dado por ηd , donde d es el espesor de la capa que recorre la luz. El espesor de cada capa debe elegirse de forma que las diferentes ondas provenientes de las reflexiones de toda la estructura multicapas sean constructivas para una longitud de onda dada: λ_0 . Esta λ_0 es la longitud de onda en la que nos interesa tener un máximo de reflexión o brecha de energía. Entonces, la diferencia entre los caminos ópticos de las capas de espesor a y b , deben ser múltiplos enteros de λ_0 . La multicapa considerada, en este trabajo, cumple con la relación: $\lambda_0/2 = \eta_b b = \eta_a a/2$.

La velocidad de grupo (V_g) de los fotones que se propagan dentro de la estructura se puede calcular mediante la pendiente de las bandas de energía. Para nuestra estructura multicapas, consideramos sólo los componentes en el plano \mathbf{XY} . De forma que, la velocidad de grupo, puede expresarse como:

$$\mathbf{V}_g = V_{gx}\hat{\mathbf{x}} + V_{gy}\hat{\mathbf{y}}, \quad (1.34)$$

donde V_{gx} y V_{gy} , son los componentes de la velocidad de grupo, en las direcciones \mathbf{X} y \mathbf{Y} , respectivamente; definidos por [17–19]:

$$V_{gx} = \frac{\partial\omega}{\partial\beta} = -\frac{\frac{\partial K}{\partial\beta}}{\frac{\partial K}{\partial\omega}}, \quad (1.35)$$

y

$$V_{gy} = \frac{\partial\omega}{\partial K} = \frac{1}{\partial K/\partial\omega}.$$

En este modelo se asume que para una dirección dada, la velocidad de propagación de la energía coincide con la velocidad de grupo [53], por lo que el vector de flujo de energía o vector de Poynting es el producto [54]:

$$\mathbf{S} = U\mathbf{V}_g, \quad (1.36)$$

donde U es la densidad de energía promediada en el tiempo. En equilibrio termodinámico $U > 0$, de manera que, para el caso particular en el que $\mathbf{V}_g < 0$, la dirección del vector \mathbf{S} será opuesta a la que presenta el vector de onda \mathbf{k} . Con esta condición podría observarse un efecto de refracción negativa. Este último argumento, ha sido utilizado por varios grupos [17–19], que aseguran es posible observar refracción negativa, en una estructura multicapas, cuando la luz incide de forma oblicua. Sin embargo, se debe ser cuidadoso con esta aseveración. Evaluar sólo el comportamiento de la V_g puede llevar a conclusiones erróneas. Por ejemplo, si se toma en cuenta una red vacía, es decir un sistema multicapas que no presenta contraste de índices de refracción en sus capas, y se calcula su V_g , en algunas regiones es posible obtener valores negativos, pero en una red vacía no es posible observar un efecto de refracción negativa, ya que, este efecto es consecuencia de la existencia de brechas fotónicas [1], lo que nos lleva a una contradicción. Existen otros parámetros que deben tomarse en cuenta para observar un efecto de este tipo. La curvatura de la banda proporciona información útil adicional sobre el comportamiento de los fotones que se propagan en un PC.

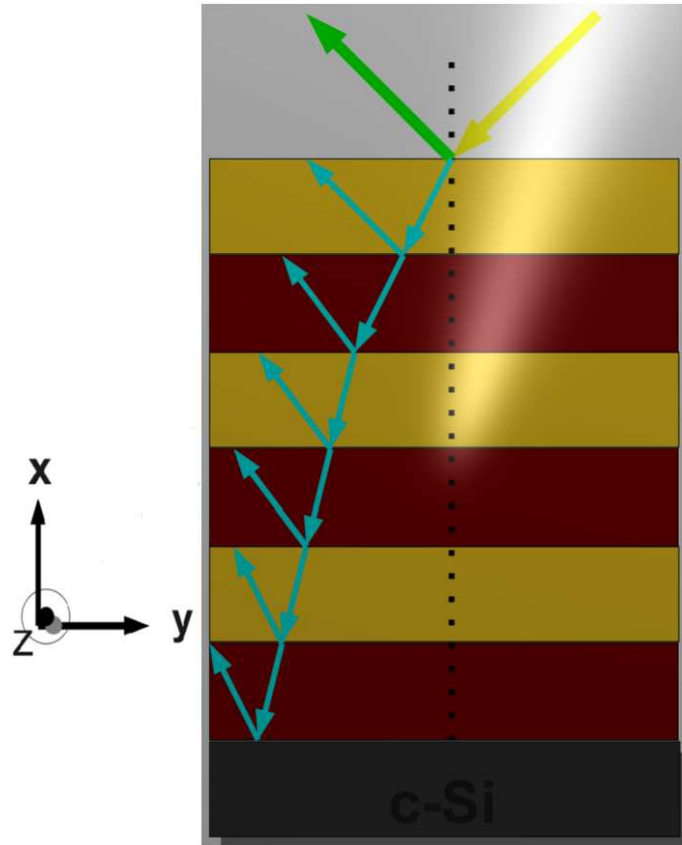


Figura 1.3: Representación esquemática de la propagación de la luz al incidir de forma oblicua en un PC 1D o estructura multicapas.

Es posible, calcular esta curvatura y relacionarla con una “masa” efectiva, como se hace de manera general, cuando se tiene un problema de una onda que se propaga en un medio periódico. Se puede obtener la masa efectiva en un cristal fotónico mediante la relación [55]:

$$\mathbf{m}_{\text{eff}} = \frac{d^2\omega(k)}{dk^2}. \quad (1.37)$$

De manera análoga a la aproximación de masa efectiva en los semiconductores, esta aproximación sólo es válida cerca de las brechas fotónicas [6].

Esta “masa efectiva” no implica que los fotones desarrollen una masa, es simplemente, una medida de como la periodicidad característica del medio (relacionada con la curvatura de las bandas de energía), afecta la propagación de los fotones. En esta estructura multicapas, las masas efectivas, en la dirección \mathbf{X} y \mathbf{Y} , se calculan al utilizar la siguiente aproximación [9].

$$m_y^{TE} = m_y^{TM} = \frac{\hbar}{(a+b)^2 c} \left[(b\eta_b + \frac{a(\eta_a^2 + \eta_b^2)}{2\eta_b}) \text{Sen}(\frac{b\eta_b \omega_j}{c}) \text{Cos}(\frac{a\eta_a \omega_j}{c}) + \left(a\eta_a + \frac{b(\eta_a^2 + \eta_b^2)}{2\eta_a} \right) \text{Sen}(\frac{a\eta_a \omega_j}{c}) \text{Cos}(\frac{b\eta_b \omega_j}{c}) \right],$$

y

$$m_x^{TE/TM} = \left[\frac{\hbar \omega_j b \eta_b}{c^2} + \frac{a(\eta_a^2 + \eta_b^2)}{2\eta_b} \text{Sen}(\frac{b\eta_b \omega_j}{c}) \text{Cos}(\frac{a\eta_a \omega_j}{c}) + \left(a\eta_a + \frac{b(\eta_a^2 + \eta_b^2)}{2\eta_a} \right) \text{Sin}(\frac{a\eta_a \omega_j}{c}) \text{Cos}(\frac{b\eta_b \omega_j}{c}) \right] \times \left[\left(\frac{b}{\eta_b} + \frac{a(\eta_a^2 + \eta_b^2)}{2\eta_a^2 \eta_b} \right) \text{Sin}(\frac{b\eta_b \omega_j}{c}) \text{Cos}(\frac{a\eta_a \omega_j}{c}) + \frac{a}{\eta_a} + \frac{b(\eta_a^2 + \eta_b^2)}{2\eta_a \eta_b^2} \text{Sin}(\frac{a\eta_a \omega_j}{c}) \text{Cos}(\frac{b\eta_b \omega_j}{c}) \pm \frac{(\eta_a + \eta_b)^2 (\eta_a - \eta_b)^2 c}{2\eta_a^3 \eta_b^3 \omega_j} \text{Sin}(\frac{a\eta_a \omega_j}{c}) \text{Cos}(\frac{b\eta_b \omega_j}{c}) \right]^{-1}. \quad (1.38)$$

Donde \hbar es la constante de Planck, ω_j la frecuencia en el borde de las bandas y los signos “-” y “+” en el denominador de $m_x^{TE/TM}$ corresponden a la polarización TE y TM, respectivamente. Si, en una dirección dada, la curvatura es negativa, el valor de la masa efectiva será negativo. Este comportamiento puede relacionarse con un comportamiento “inverso”, análogo al de los huecos en la banda de valencia de un semiconductor [6]. Entonces, para observar el efecto de refracción negativa, se deben tomar en cuenta, no sólo valores de velocidad de grupo negativos, sino, efectos de curvatura negativa, es decir valores de masas efectivas negativos, en la dirección en la que queremos observar el efecto. Apparentemente, al tomar la masa efectiva, se resuelve la ambigüedad respecto a la velocidad de grupo. No obstante, de acuerdo a estudios teóricos más rigurosos y cualitativos [56], la condición necesaria, de velocidad de grupo y velocidad de fase con diferentes signos, no está presente en esta configuración. Esto se debe a que, en la expresión de velocidad de grupo, que se muestra en la ecuación 1.35, y se utiliza en las referencias [17–19], no se considera a los vectores de red recíproca, una excelente discusión al respecto, se encuentra en la referencia [56]. Al incluir

a los vectores de la red recíproca en el análisis de este problema; Joannopoulos et al [56], han encontrado teóricamente que las regiones en las que se pueden dar las condiciones de refracción negativa, sólo se encuentran en PC bi y tridimensionales, bajo condiciones específicas.

Con el propósito de clarificar lo anterior, y estudiar otro tipo de efectos atípicos comentados al inicio de esta sección, en esta tesis se desarrollaron una serie de experimentos, orientados a estudiar la transmisión de la luz a incidencia oblicua. En la siguiente sección, se discute, otro tipo de configuración, que puede utilizarse para observar efectos de transmisión anómala.

1.4.2. Incidencia “de canto” en una estructura multicapas

Trabajo teórico preeliminar [9], sugiere que, bajo ciertas condiciones, la luz al incidir “de canto” en una estructura multicapas puede presentar una refracción anormal. La representación esquemática de esta configuración se muestra en la Figura 1.4. Se puede observar que esta configuración es una forma ingeniosa de desviar la luz al lado contrario del esperado para una refracción ordinaria.

La transmisión de la luz que entra en la dirección Y , es afectada por la periodicidad en la dirección X . Esta periodicidad, sirve para seleccionar las longitudes de onda en las que el rayo de luz que incide en el eje Y presentará reflexión máxima. Las ecuaciones presentadas previamente, relacionadas al cálculo de estructura de bandas, velocidades de grupo y masas efectivas, son útiles para conocer de que forma será afectado el haz de luz que incide en el componente paralelo a las multicapas. La curvatura negativa en la dirección X , favorece observar un efecto análogo a una refracción negativa [9]. Esta curvatura negativa está presente en los bordes de las bandas de energía pares [9].

Recientemente, se reportó un efecto de refracción anormal, en el que, una estructura unidimensional ópticamente inducida, presenta un efecto similar a una refracción negativa, cuando la luz incide “de canto”, a longitudes de onda correspondientes a los bordes de su segunda banda de energía, mientras que, para longitudes de onda en los bordes de su primera banda, se observa una refracción ordinaria [13].

El tratamiento matemático de este problema, no corresponde a un caso unidimensional. De modo que, resolver las ecuaciones de Maxwell para esta configuración, requiere de cálculos numéricos. Al utilizar las condiciones experimentales de la estructura multicapas fabricada; y aplicar el método de elemento finito es posible resolver las ecuaciones de Maxwell para este sistema (Ver Apéndice A). En este trabajo se propone estudiar la transmisión de la luz cuando incide “de canto”, en

una estructura multicapas, a longitudes de onda correspondientes a los bordes de sus brechas pares. De esta manera, se busca observar un efecto similar a una refracción negativa. Un efecto de este tipo, podría ser utilizado en la fabricación de microlentes planos de alta resolución [9].

Hasta el momento se han presentado los aspectos necesarios para tener un marco general, respecto al sistema que se está estudiando. Se ha discutido la propagación de la luz en medios periódicos especiales; llamados cristales fotónicos. En particular, para los fines de este estudio, se ha analizado mediante un modelo simple, la propagación de la luz en un PC 1D, elaborado mediante una estructura multicapas. La existencia de fenómenos anómalos de la transmisión en estas estructuras, y sus posibles aplicaciones, fueron planteados.

La discusión, realizada en este capítulo, tiene como objetivo dar los fundamentos mínimos necesarios para comprender el trabajo experimental que aquí se desarrolla. Para una discusión más profunda y detallada, están los siguientes textos: para el estudio de propagación de ondas electromagnéticas [21], para una introducción a los cristales fotónicos [2], y para un mejor entendimiento de sistemas multicapas [10, 22]. En el siguiente capítulo se presenta con detalle la metodología experimental necesaria para desarrollar las estructuras multicapas de nuestro interés.

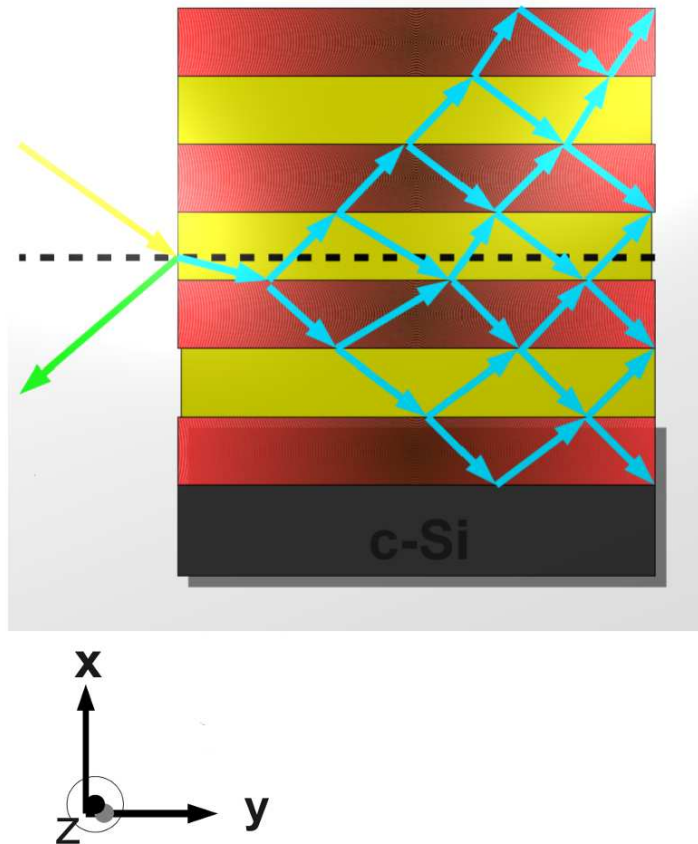


Figura 1.4: Representación esquemática de la propagación de la luz al incidir “de canto” en un PC 1D o estructura multicapas.

Capítulo 2

Fabricación de multicapas de silicio poroso p-Si

En este capítulo se muestra el método de fabricación de las estructuras multicapas que se desean estudiar, así como sus propiedades de interés para este trabajo. Se propone el uso de silicio poroso (p-Si), como material para la elaboración de estas estructuras multicapas. El p-Si, es un material nanoestructurado y luminiscente, que consiste en una estructura de nanocristales de silicio rodeados de aire. El p-Si se fabrica mediante ataque electroquímico de silicio cristalino (c-Si), todas sus propiedades, tales como: porosidad, espesor, diámetro del poro y microestructura, dependen de las condiciones de anodización, siendo además sencilla y económica su elaboración [23].

2.1. Silicio poroso

La estructura del p-Si consiste en un esqueleto nanocristalino rodeado por una red de poros, cuya forma es similar a la de un coral marino. Presenta una gran área superficial (del orden de $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$), lo que hace que aumenten los sitios activos en donde se pueden llevar a cabo reacciones químicas [23]. Después del proceso de formación de p-Si, los átomos de c-Si de la red porosa permanecen en sus direcciones cristalográficas originales [57]. Los diámetros de las estructuras que forman al p-Si van de 1 nm a 1 μm , con porosidades entre 10 % y 95 %

aproximadamente y espesores de la capa porosa del orden de nanómetros a micras. Estas propiedades dependen fuertemente del tipo de impurificación (tipo p o n) del sustrato de c-Si, la densidad de corriente aplicada y la composición del electrolito, que usualmente está compuesto por ácido fluorhídrico (HF). Debido a que la superficie del c-Si es de carácter hidrofóbico, el HF (diluído en agua al 48 %) se mezcla con etanol (C_2H_5OH) cuya función es infiltrar mejor los poros. Se ha encontrado que aumentar la viscosidad de la solución es útil para disminuir la rugosidad del p-Si por lo que al electrolito se le agrega glicerina [23].

Se desconoce con certeza la química involucrada con la formación del p-Si. 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 considera más probable, es el propuesto por Lehmann y Gösele, basado en un esquema de oxidación de enlaces en la superficie de la oblea de c-Si [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, (véase Figura 2.1). La presencia de una carga positiva en el silicio cristalino (hueco electrónico), es lo que le confiere el carácter electroquímico a este primer paso.

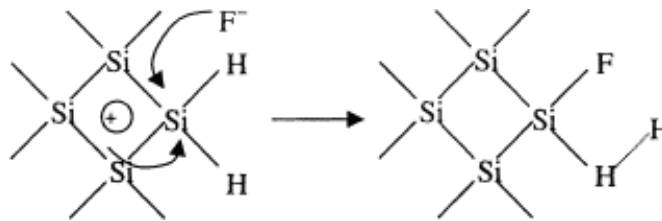


Figura 2.1: Primer paso: disolución electroquímica.

Un segundo ataque de otro ión de flúor, provoca desprendimiento de hidrógeno y la introducción de un electrón en el sustrato, (véase Figura 2.2). 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.

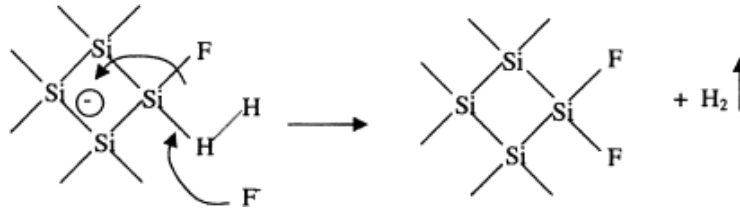


Figura 2.2: Segundo paso: disolución química

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 tetrafluoruro de silicio, (véase Figura 2.3).



Figura 2.3: Tercer paso: disolución química

Por último, el tetrafluoruro de silicio reacciona con dos moléculas de HF para dar H_2SiF_6 , entonces se ioniza, (véase Figura 2.4).



Figura 2.4: Cuarto paso: disolución química

Este proceso se repite, hasta que el flujo de corriente eléctrica se detiene, de esta manera se elabora una capa de p-Si. Durante el ataque electroquímico, en la interfaz entre la capa de p-Si formado y el sustrato de c-Si el campo eléctrico mantiene a los huecos en la punta de los poros formados [58]. Esto

se muestra de forma esquemática en la Figura 2.5. De manera que, el ataque electroquímico es favorecido en la dirección del crecimiento del poro e inhibido en otras direcciones. Debido a esta condición de orientación preferencial una capa de p-Si ya formada no es afectada por un nuevo ataque electroquímico. De forma que puede elaborarse una nueva capa con condiciones de ataque distintas bajo una capa previamente formada. Esto permite realizar una estructura multicapas de p-Si. La porosidad del p-Si, generada por una densidad de corriente dada, permite modificar el índice de refracción del sustrato original. Entonces, una estructura multicapas con diferentes índices de refracción puede elaborarse al elegir un perfil de densidades de corriente adecuado.

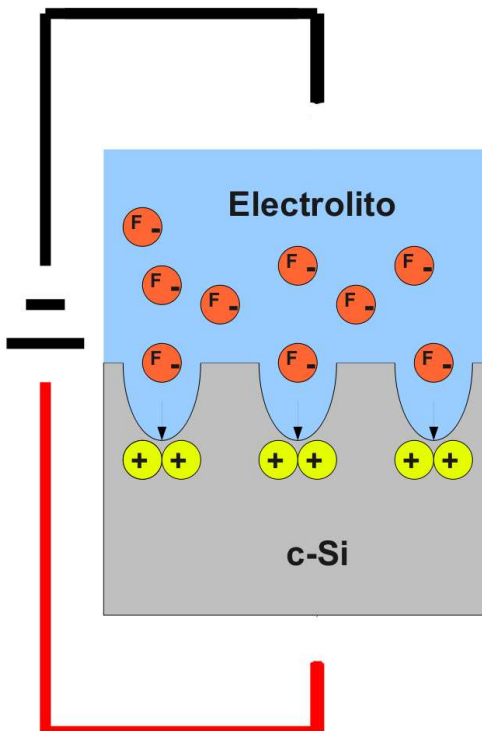


Figura 2.5: Representación esquemática de la formación de p-Si. El ataque electroquímico ocurre sólo en los extremos de los poros en donde los huecos (+) están orientados por el campo eléctrico suministrado.

El uso de p-Si para la fabricación de estructuras multicapas proporciona ventajas como: un proceso de elaboración simple comparado con otros métodos

que requieren la combinación de 2 o más materiales de diferente índice de refracción [15, 59], y la posibilidad de cambiar el índice de refracción y el espesor de cada capa, al controlar las condiciones del ataque electroquímico, lo que hace posible tener diferentes condiciones de diseño de estructuras multicapas con un mismo material. De forma adicional el p-Si como material presenta atributos como: gran área superficial [23], biocompatibilidad [58], y luminiscencia bajo ciertas condiciones [60] que permiten su uso en: elaboración de filtros y cavidades ópticas, biosensores y dispositivos optoelectrónicos [23, 58].

Presentadas las propiedades y ventajas del p-Si, en la siguiente sección se describe el desarrollo experimental utilizado para la elaboración de las multicapas usadas en este trabajo.

2.2. Método de elaboración de multicapas de silicio poroso

La estructura multicapas propuesta se fabrica alternando la densidad de corriente suministrada durante el ataque electroquímico, de forma que se generan capas con diferente porosidad, lo que implica diferente índice de refracción, generando una estructura periódica para la luz. Como se ha mencionado anteriormente, en cada capa, la luz recorre un camino óptico de longitud ηd . La región en la que se encuentran las brechas de energía de un cristal fotónico, corresponde a la de máxima reflexión. Es posible diseñar estructuras, cuya zona de máxima reflexión coincida con un intervalo de longitud de onda específico; al modificar su camino óptico. Durante el ataque electroquímico, para una composición determinada de electrolito, la densidad de corriente (J) suministrada, controla la porosidad y por tanto el índice de refracción, mientras que el tiempo de duración del ataque determina el espesor de cada capa. La unidad fundamental o celda unitaria de este cristal fotónico consiste en dos capas alternadas de alta y baja porosidad. Como se mencionó en el Capítulo 1, en este trabajo se han preparado las multicapas de p-Si, al utilizar la relación $\eta_b b = \eta_a a / 2$, donde a y b son las capas de baja y alta porosidad, respectivamente. Las estructuras han sido diseñadas para presentar su máxima reflexión en las regiones visible (alrededor de 600 nm) e infrarrojo (alrededor de 1200 nm). La metodología para la fabricación de multicapas de p-Si, se explica brevemente 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 c-Si. Posteriormente, se coloca la oblea en un tubo de cuarzo, el cual se calienta en un horno a $500^{\circ}C$ durante 15 minutos, en una atmósfera de nitrógeno. El objetivo de hornear las obleas es que el Al se difunda en el c-Si, y se obtenga así un contacto uniforme, necesario para tener muestras homogéneas de p-Si.

Una vez preparadas, las obleas se cortan en pequeños fragmentos, de acuerdo al área de anodización elegida. El ataque electroquímico se lleva a cabo en una celda de teflón, representada esquemáticamente en la Figura 2.6, debido a que este material es resistente al HF, que es altamente corrosivo. El c-Si colocado sobre una placa de cobre, actúa como ánodo 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 un puerto paralelo conectado a su vez a dos fuentes de corriente. Cada fuente proporciona la densidad de corriente constante, necesaria para que se lleve a cabo el ataque electroquímico. Al alternar el uso de estas fuentes es posible formar multicapas de p-Si que alternan capas de baja y alta porosidad. El sistema experimental anteriormente expuesto está automatizado, mediante un programa hecho en Pascal que controla la salida de flujo de corriente de las dos fuentes. El programa se elaboró de tal forma que al introducir: la longitud de onda deseada, el número de capas y las condiciones de camino óptico; se obtiene el tiempo que cada fuente suministrará una densidad de corriente constante al sistema. Mediante dos multímetros conectados al circuito, se miden la corriente y el voltaje, durante el proceso electroquímico.

El equipo experimental usado se muestra en la Figura 2.7. El electrolito utilizado tiene una composición de ácido fluorhídrico HF, etanol C_2H_5OH y glicerol, 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 HF. 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 interfaz $Si - HF$. Estas burbujas impiden el ataque en la región en la que se localizan; el flujo de la bomba no debe ser alto, debido a que se pueden desprender las capas formadas durante el ataque. El proceso de anodización se realiza dentro de una campana de extracción de gases para remover los vapores de HF, que son nocivos. 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. La información necesaria para el manejo y almacenamiento de los reactivos utilizados se encuentra en las siguientes hojas de datos de seguridad [61]. Transcurrido el tiempo

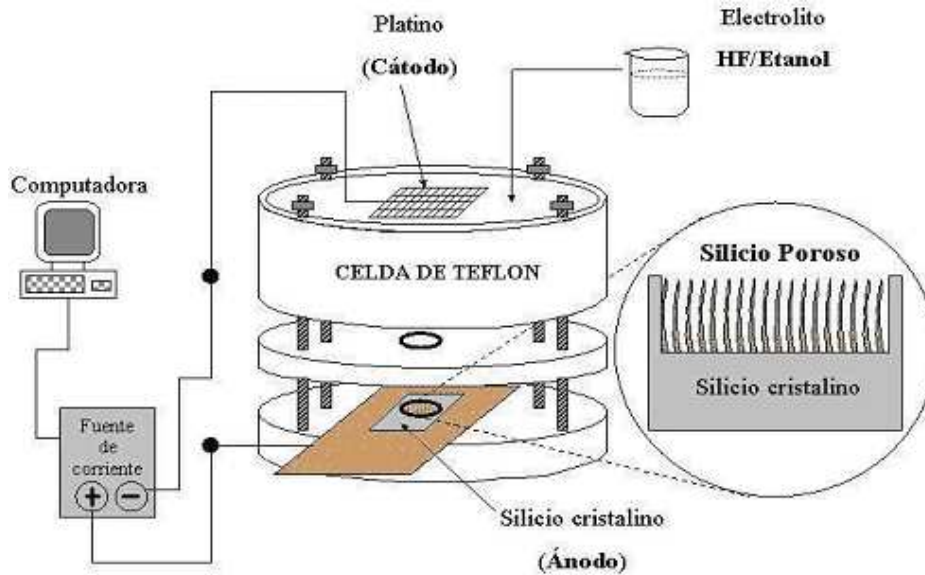


Figura 2.6: Representación esquemática de la celda electroquímica utilizada para la fabricación de multicapas de p-Si.

de ataque electroquímico, 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 HF excedente. Para mejorar la estabilidad de las muestras, éstas son parcialmente oxidadas, al hornearlas en presencia de O_2 a $300\ ^\circ C$, 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_2 .

2.3. Condiciones experimentales

De acuerdo a la metodología que se ha descrito se probaron diversas condiciones de ataque electroquímico. El objetivo fue encontrar las condiciones óptimas para fabricar multicapas de p-Si apropiadas; con el camino óptico deseado, una interfaz plana entre las capas de alta y baja porosidad, y un alto contraste de índices de refracción entre las capas. La calidad óptica de las multicapas como cristales fotónicos puede mejorar al incrementar el contraste de índice de refracción entre las capas [6]. Esto debido a que el contraste entre índices de refracción permite formar un potencial periódico mejor definido para los fotones [59]. Este contraste aumenta en relación al contraste de porosidades. Esto depende de la densidad de



Figura 2.7: Equipo experimental utilizado para la fabricación de multicapas de p-Si. En la parte superior se muestra la celda de teflón en la que se realiza el ataque electroquímico del c-Si. En la parte inferior se observan las fuentes de corriente usadas para la fabricación de multicapas de p-Si.

corriente aplicada durante el ataque electroquímico. Al respecto, es importante considerar que un alto contraste entre porosidades podría dificultar el flujo del electrolito durante el ataque electroquímico. Lo anterior dificulta la formación de las últimas capas de la estructura multicapas y da lugar a deformaciones en la interfaz entre las capas. Entonces, en este trabajo la búsqueda de un alto contraste entre índices de refracción de la multicapa estudiada quedó comprometida a la formación de la estructura multicapas completa, que depende a su vez de un flujo continuo de electrolito durante el ataque electroquímico.

Otra característica importante en las muestras fabricadas es un espesor que permita su posterior utilización en el estudio de la transmisión de la luz al incidir “de canto” en las mismas. De igual forma, se buscó una estabilidad mecánica adecuada de la estructura. Al conocer las características necesarias se realizó el estudio experimental.

Para la totalidad de condiciones estudiadas se utilizaron obleas de c-Si con las siguientes características: resistividad de 0.001-0.005 Ω -cm, tipo p impurificadas con Boro y orientación $\langle 100 \rangle$. Con estas obleas se prepararon monocapas a diferentes densidades de corriente: de 0.56 a 44.84 ± 0.1 mA/cm², y se caracterizaron. Se calcularon sus índices de refracción al medir las franjas de interferencia del espectro de reflexión de cada monocapa [23]. Estos se midieron en un espectrofotómetro Shimadzu UV1601 a 5^o de incidencia. Los índices medidos para estas muestras se pueden ver en la Figura 2.8 y su error típico es de ± 0.2 . Este error se determinó al calcular la desviación estándar de las mediciones realizadas a las monocapas.

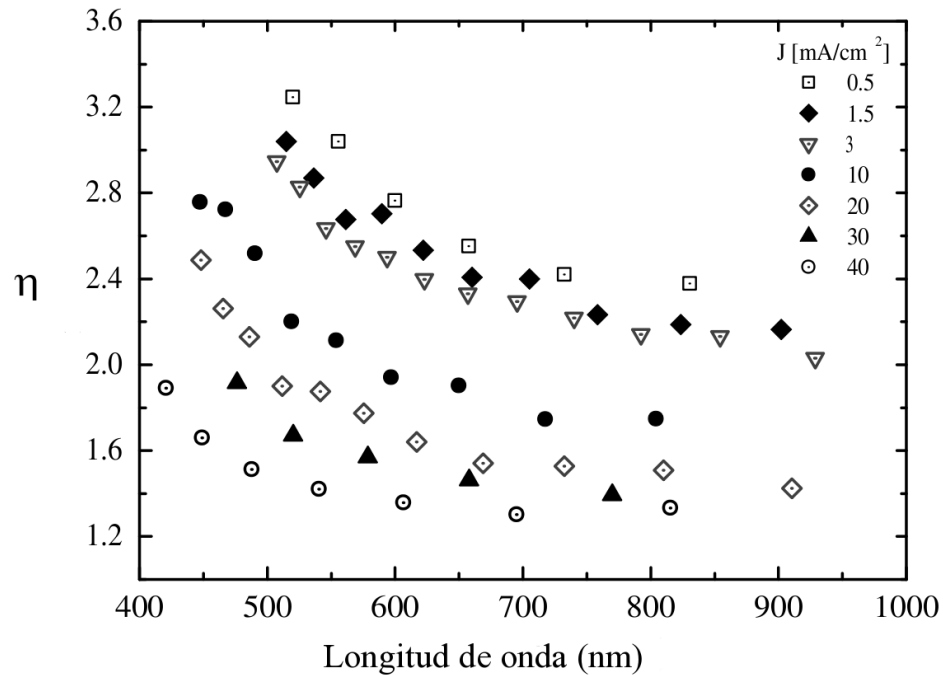


Figura 2.8: Índices de refracción de monocapas de p-Si fabricadas con diferentes densidades de corriente, de 0.56 a $44.84 \pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$, medidos a diferentes longitudes de onda.

Las porosidades relacionadas con los índices evaluados para cada densidad de corriente se calculan al utilizar un método gravimétrico [62]. Este método se llevó a cabo mediante los siguientes pasos:

- Se pesa el fragmento de oblea de c-Si antes de ser atacado electroquímicamente. La masa pesada tiene un valor de m_1 .
- Una vez obtenida la monocapa de p-Si, nuevamente se pesa el fragmento de c-Si, esta masa es m_2 .
- Se remueve la capa o película de p-Si con hidróxido de potasio (KOH); y otra vez se pesa la oblea, este valor es: m_3 .

El porcentaje de porosidad se determina mediante una relación de pesos que ayuda a vincular el porcentaje de volumen vacío con respecto al volumen original de la oblea [23]. El porcentaje de porosidad está dado por:

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100. \quad (2.1)$$

Para medir los pesos se utilizó una microbalanza analítica Sartorius con una precisión de $\pm .001$ gr. Los porcentajes de porosidad obtenidos para cada densidad de corriente considerada se muestran en la Figura 2.9 representados por círculos. El error característico de estas mediciones es de ± 5 . En el lado derecho del eje vertical de la Figura 2.9 se observan los índices de reflexión medidos para una longitud de onda de 600 nm representados por triángulos. Se puede apreciar que al aumentar la densidad de corriente utilizada, el valor del porcentaje de porosidad aumenta mientras que el índice de refracción disminuye.

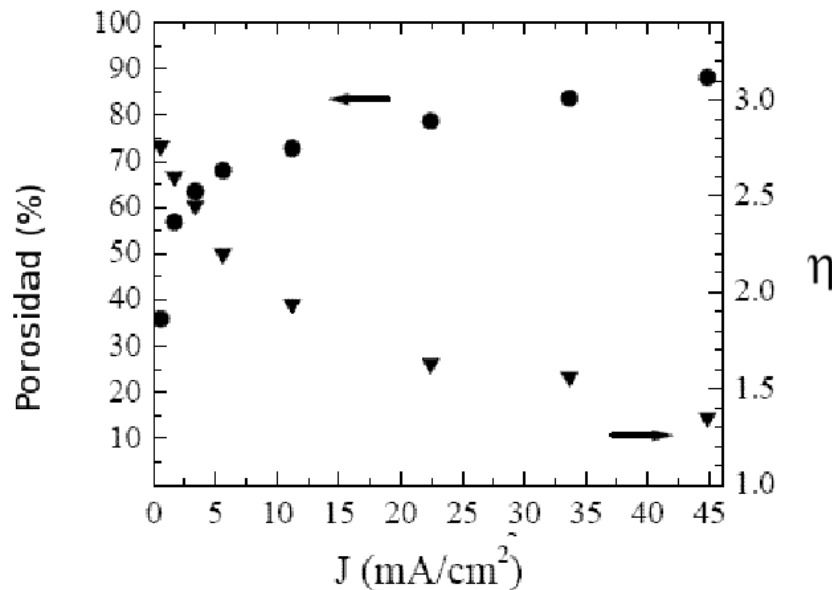


Figura 2.9: Porosidades (círculos) e índices de refracción η (triángulos) de monocapas de p-Si medidos a 600 nm, como función de diferentes densidades de corriente, de 0.56 a 44.84 $\text{mA}/\text{cm}^2 \pm 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Los espesores de las monocapas se midieron por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un error típico de ± 11 nm.

Para calcular la velocidad o tasa de ataque electroquímico T se fabricaron monocapas de aproximadamente $1 \mu \pm 11$ nm. La tasa de ataque se relaciona con el tiempo de duración $t \pm .001$ seg. del ataque electroquímico, mediante $T = d/t$, donde d es el espesor de la capa. Con los datos adquiridos para las monocapas se definen las condiciones de ataque electroquímico de la fabricación de las multicapas de p-Si. Los valores seleccionados se muestran en la Tabla 2.1, donde J_a y J_b son las densidades de corriente en unidades de mA/cm², y T_a y T_b las tasas de ataque en nm/seg, de las capas de alta y baja porosidad, respectivamente. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

Tipo	η_a	η_b	T_b nm/seg	T_a nm/seg	J_a mA/cm ²	J_b mA/cm ²
<i>A</i>	1.45	2	2	18.6	40	3
<i>B</i>	1.45	2.12	1.1	18.6	40	1.5
<i>C</i>	1.45	2.45	0.35	18.6	40	0.5

Tabla 2.1: Parámetros utilizados para el diseño de las estructuras multicapas de p-Si en la región infrarrojo y visible.

Las características de las estructuras multicapas de p-Si obtenidas se presentan a continuación.

2.4. Caracterización de las multicapas de silicio poroso

Con el propósito de conocer las propiedades de las multicapas de p-Si se realizó la caracterización de las mismas. La propiedades ópticas de las multicapas fabricadas se caracterizaron al medir sus espectros de reflectancia. Las primeras estructuras elaboradas consistieron en multicapas de 10 y 20 períodos o bicapas. En la Figura 2.10 se muestran los espectros de reflectancia representativos para cada tipo de multicapas mostradas en la Tabla 2.1: *A*, *B* y *C*, en la región visible. Estas estructuras están compuestas de 20 bicapas. Para los 3 tipos de muestras se observan dos zonas de reflexión máxima. La estructura tipo *C* (línea rosa)

presenta el mayor contraste entre índices de refracción y debido a ello las zonas de máxima reflexión son más anchas y planas. Lo anterior implica que las brechas fotónicas están bien definidas. Las muestras tipo *A* (línea roja) y *B* (línea azul) también muestran brechas definidas aunque más angostas. La región de máxima reflexión de estas muestras se encontró ligeramente alejada de la zona de 600 nm, lo que sugirió afinar las condiciones de ataque utilizadas. El espectro teórico calculado mediante el método de matriz de transferencia (línea negra punteada), de igual forma, se muestra en la Figura 2.10.

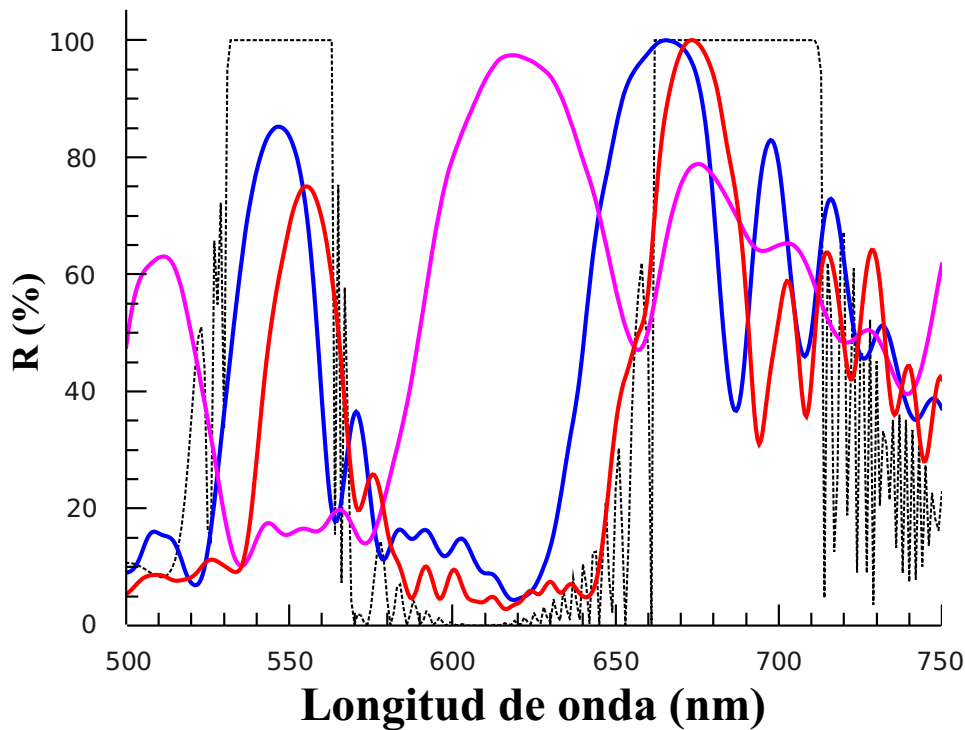


Figura 2.10: Espectro de reflectancia de muestras tipo: *A* (línea roja), *B* (línea azul) y *C* (línea rosa), de 20 bicapas; la línea negra punteada corresponde al espectro de reflectancia teórico calculado mediante el método de matriz de transferencia.

La morfología de las multicapas de p-Si se observó al utilizar: microscopio electrónico de barrido (SEM) y microscopio de fuerza atómica (AFM). Las mediciones mediante AFM permiten conocer la topografía de las muestras. En la Figura 2.11 se muestra una imagen compuesta de fotografías obtenidas por AFM.

Estas fotografías corresponden a la superficie de una estructura tipo *C* de 10 bicapas. Se puede observar una estructura porosa desordenada típica del p-Si [58] con tamaños de poro de aproximadamente 47 ± 3 nm. Esta medición corresponde a la primera capa de la estructura que es una capa de baja porosidad. El tamaño y distribución de los poros de este tipo de muestras puede representar un problema para el flujo del electrolito dentro de la multicapa, necesario para la formación de nuevas capas, como se comentó al inicio de esta sección. En la Figura 2.12 se observa la misma muestra pero medida “de canto”, este tipo de fotografías son poco comunes debido a que su obtención requiere un esfuerzo adicional al que implica medir sólo la superficie. El problema principal, en este caso, es que una pequeña inclinación de la muestra impide que el sensor piezo-eléctrico pueda medir la misma. Sin embargo, resulta valioso para observar la topología y rugosidad de la estructura multicapas.

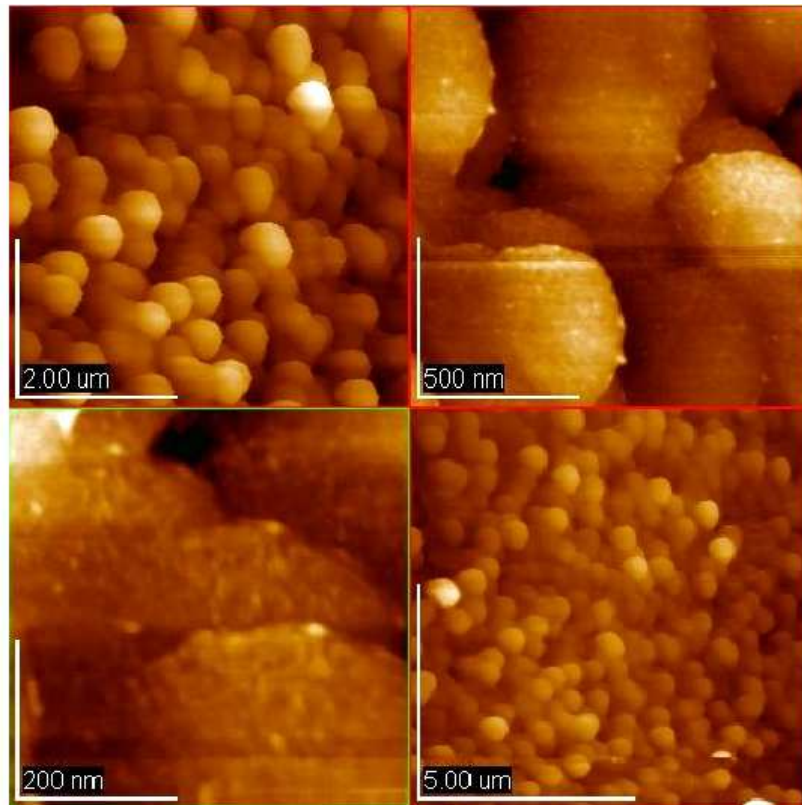


Figura 2.11: Imágenes obtenidas con AFM, se observa la superficie de la primera capa (de baja porosidad) de una estructura tipo *C* de 10 bicapas.

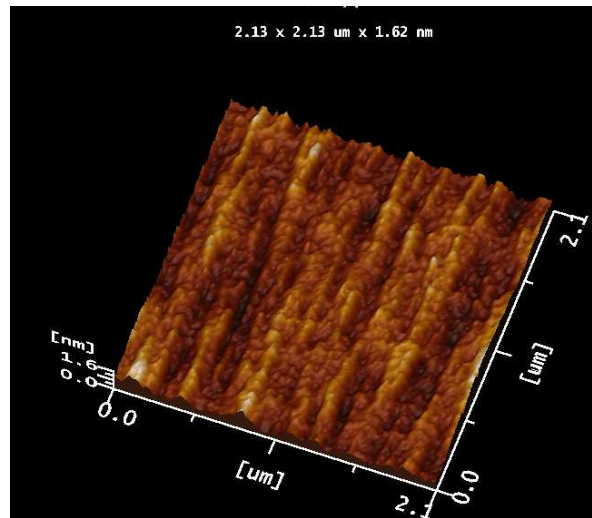
Se pueden distinguir las capas de alta y baja porosidad de la estructura, y la forma de una multicapa. La interfaz entre las capas de este tipo de muestra es irregular debido a la restricción de flujo ya comentada. La distribución y el tamaño de los poros entre las capas de alta y baja porosidad varía, y se pueden apreciar en el relieve de la imagen. Debido a los problemas observados ocasionados por el pequeño tamaño de poro de las capas de baja porosidad, en este trabajo se propone utilizar las muestras tipo *A* y *B*.

La porosidad observada en la superficie de las multicapas hace a estas, además de útiles para la fabricación de PC 1D, buenas candidatas para aplicaciones como biosensores ya que sus poros pueden servir como receptores de diversas sustancias químicas. Un ejemplo de ello es una multicapa diseñada y desarrollada en el Centro de Investigación en Energía que permite aumentar la sensibilidad para detectar moléculas fluorescentes [63]. El tamaño de los poros de la primera capa sirve como receptor de la molécula fluorescente y la multicapa está diseñada para presentar un máximo de reflexión a la longitud de onda en la que ese tipo de moléculas emiten, de tal forma que se amplifique la señal relacionada con la molécula [63].

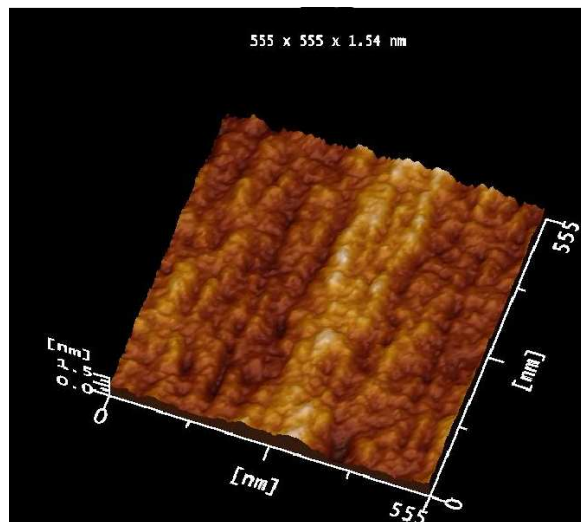
Las primeras multicapas de p-Si elaboradas en este trabajo se fabricaron con pocas capas: 10 y 20 bicapas; no obstante, para mejorar la calidad del cristal fotónico 1D es necesario que la estructura tenga suficientes capas, para formar una estructura de bandas definida, sin comprometer las zonas de máxima reflexión al presentar absorción [23]. Un mayor espesor de las muestras también es requerido para el posterior estudio de la transmisión de la luz en las mismas.

Debido a esto, se elaboró una estructura tipo *A*, con $J_a = 40$ y $J_b = 3 \text{ mA/cm}^2$, de 80 bicapas. En la Figura 2.13, se presentan las imágenes obtenidas mediante SEM. Se observó una diferencia entre la zona superior (Figura 2.13 (a)) e inferior (Figura 2.13 (b)) de la muestra que se relaciona con la disminución de contraste entre las capas de alta y baja porosidad. Esta disminución es debida a la restricción del flujo del electrolito ya comentada. Al formarse un mayor número de capas, el electrolito debe recorrer una mayor distancia hasta llegar a la última capa previa a la nueva que se desea formar mientras una densidad de corriente se aplica, de manera que el problema de restricción del flujo se vuelve más notorio. Como un mecanismo para tratar conservar el contraste de porosidad, se utilizaron tiempos de espera durante la elaboración de las capas que forman la estructura multicapas. Cada tiempo de espera es de 3 segundos, y es útil para que el electrolito tenga mayor tiempo de penetrar hasta la punta de los poros, en donde se encuentra la carga positiva, y se comienzan a formar los nuevos poros [23]. Por ejemplo, si T_i es el tiempo de ataque de una capa, cada $T_i/80$, se le da un

tiempo de espera. Esto se muestra de manera esquemática en la Figura 2.14.

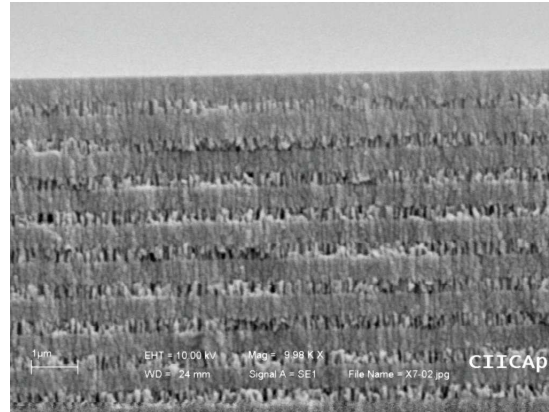


(a)

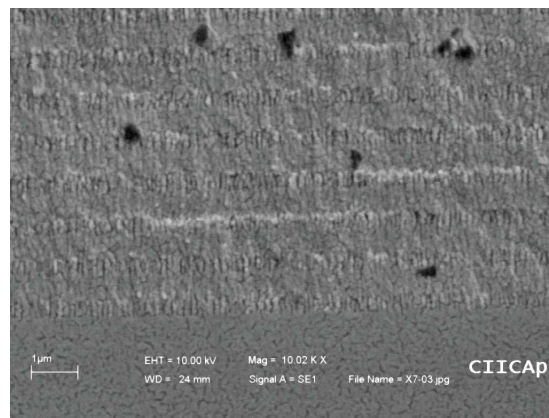


(b)

Figura 2.12: Imágenes obtenidas con AFM, se observa una estructura tipo *C* de 10 bicapas medida “de canto”.



(a) Zona superior



(b) Zona inferior

Figura 2.13: Imagen SEM de una muestra tipo *A*, de 80 bicapas: Se observa la pérdida de contraste de porosidad entre las capas de la zona superior (a) y la zona inferior (b).

Se probaron diferentes tiempos para los pulsos utilizados en las capas de alta y baja porosidad hasta encontrar los idóneos. El número de pulsos para las capas de baja porosidad es de 100 pulsos, mientras que, para las capas de alta porosidad es de 20 pulsos. Este sistema de tiempos de espera también se utilizó en muestras tipo *B*.

De forma adicional durante el ataque electroquímico se realizó un aumento gradual de la densidad de corriente de 9 mA/cm^2 para las capas de alta porosidad y 1.5 mA/cm^2 para las capas de baja porosidad. Este aumento se realizó en función del número de capas elaboradas, por ejemplo, para una estructura de 20

bicapas se aumentó la densidad de corriente en 3 mA/cm^2 para las capas de alta porosidad cada 5 bicapas. De forma análoga en las capas de baja porosidad se realizaron aumentos de 0.5 mA/cm^2 cada 5 bicapas. Este mecanismo también es útil para conservar la porosidad en las últimas capas de la estructura multicapas. Con la implementación de tiempos de espera, y un aumento gradual de densidad de corriente durante el tiempo de ataque, se elaboraron muestras tipo *A* y *B* y se optimizaron las condiciones de ataque electroquímico. Las condiciones óptimas encontradas se muestran en la Tabla 2.2.

Tipo	η_a	η_b	T_b nm/seg	T_a nm/seg	J_a mA/cm ²	J_b mA/cm ²
D	2.6	1.4	0.9	12.5	40	1.5

Tabla 2.2: Condiciones de fabricación óptimas de la estructura multicapas de p-Si.

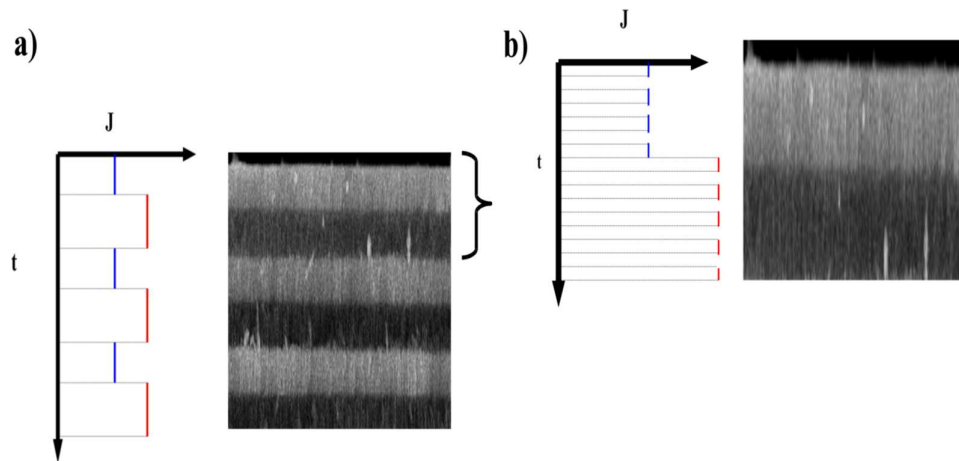


Figura 2.14: Representación esquemática del ataque electroquímico, se muestra el cambio periódico de la densidad de corriente J (mA/cm^2) como función del tiempo t . En a) Se observa el ataque electroquímico realizado usualmente, en b) se muestra la implementación de tiempos de espera durante la elaboración de cada capa.

Al utilizar tiempos de espera durante el ataque electroquímico, el contraste en las capas inferiores mejoró significativamente. La Figura 2.15 muestra los espectros de reflexión de dos muestras fabricadas en idénticas condiciones (Ver 2.2), con (línea roja) y sin (línea verde) tiempos de espera durante la formación de cada capa. Se puede observar que las zonas de máxima reflexión, relacionadas con las brechas fotónicas se encuentran mejor definidas y exhiben valores de reflexión más altos, en la muestra fabricada al usar tiempos de espera. Lo anterior implica que la estructura multicapas de p-Si está bien formada. La Figura 2.16 muestra claramente lo anterior, en la parte superior se muestra la estructura multicapas completa, y en la parte inferior se observa la imagen de las últimas capas formadas. Se aprecia que el contraste de porosidades entre las capas de la estructura se mantiene aún en las capas inferiores, lo que demuestra que el método de tiempos de espera implementado es conveniente, y el aumento gradual de la densidad de corriente es útil.

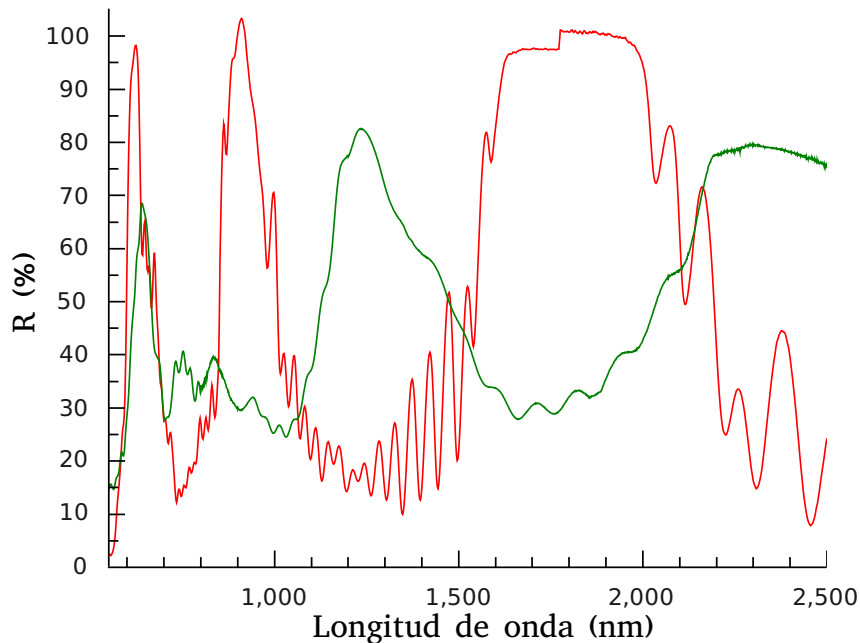
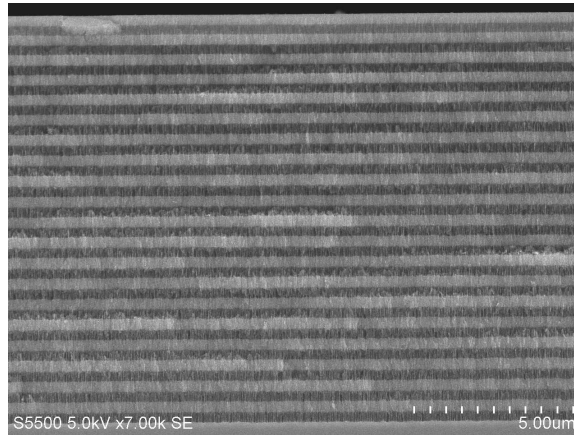
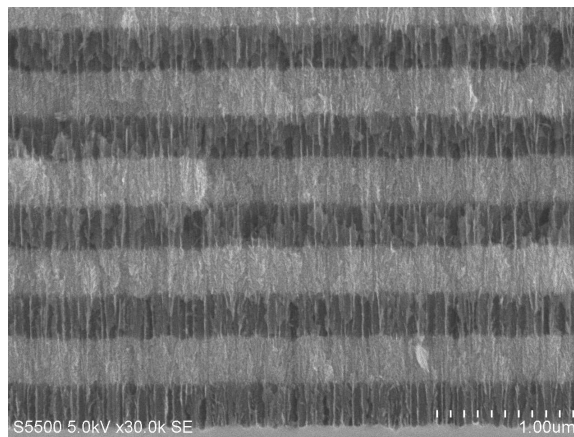


Figura 2.15: Espectro de reflectancia experimental de estructuras multicapas de p-Si con (línea roja) y sin (línea verde) tiempos de espera durante la formación de cada capa. Las estructuras están formadas por 20 bicapas.



(a) Zona superior



(b) Zona inferior

Figura 2.16: Imagen SEM de la estructura multicapas de p-Si fabricada con tiempos de espera. La estructura está formada por 20 bicapas. Estructura completa (a), zona inferior (b). Se observa que se conserva el contraste de porosidad en las capas superiores e inferiores de la multicapa de p-Si.

El espectro de reflexión teórico (línea negra) y experimental (línea roja), en la región visible, de las multicapas elaboradas con las condiciones de la Tabla 2.2 se muestra en la Figura 2.17.

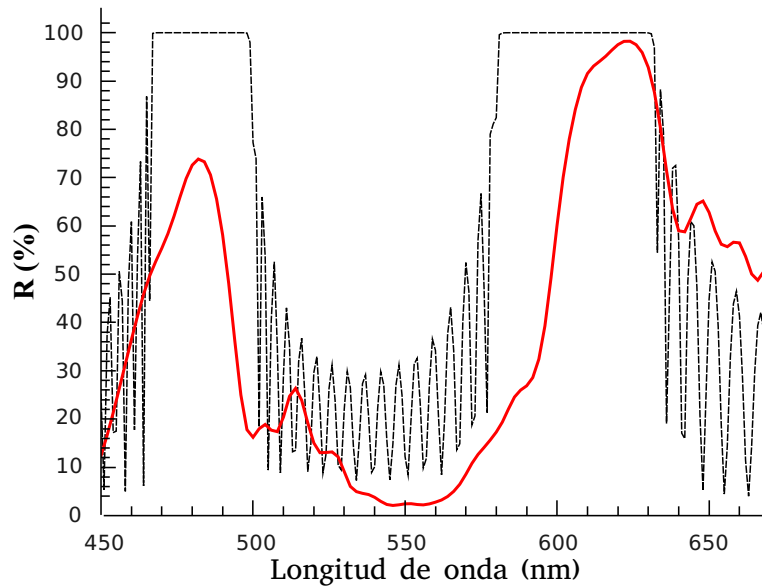


Figura 2.17: Espectro de reflectancia teórico (línea negra) y experimental (línea roja) en la región visible de la estructura multicapas de p-Si obtenida con las condiciones de la Tabla 2.2. La estructura está formada por 20 bicapas.

Se obtuvieron multicapas de p-Si con las características deseadas para su posterior uso en el estudio de efectos de transmisión anómala de la luz. Las multicapas presentan una zona de reflexión máxima en la región visible e infrarroja. Las imágenes tomadas mediante SEM muestran que la estructura multicapa es estable mecánicamente, es decir, mantiene su forma después de realizado el ataque electroquímico. La caracterización con AFM muestra una superficie porosa típica del p-Si, que puede utilizarse en la fabricación de biosensores [63]. Una ventaja de las multicapas aquí obtenidas es su alto contraste de índice de refracción (ver datos de la Tabla 2.2). Las condiciones experimentales aquí desarrolladas fueron publicadas y se encuentran en la referencia [62]. Estas condiciones también pueden ser útiles en la elaboración de otro tipo de estructuras ópticas como microcavidades. De forma adicional, se implementó un método de tiempos de espera durante la formación de cada capa para resolver el problema de restricción del flujo de electrolito, debido a un alto contraste de porosidad en la multicapa. Esta forma novedosa de fabricar capas de p-Si mejoró la calidad de las multicapas.

pas de p-Si obtenidas. Con estas estructuras multicapas de p-Si, en los siguientes capítulos se desarrollan los experimentos orientados a estudiar la transmisión anómala de la luz en un PC 1D.

Capítulo 3

Incidencia “de canto”:

Como se ha mencionado anteriormente, bajo ciertas condiciones, un PC 1D o estructura multicapas puede, teóricamente, comportarse como un material efectivo que presenta refracción negativa. En particular, incidir luz “de canto” en una multicapa permite dirigir la luz a la dirección contraria a la esperada para una refracción positiva, a longitudes de onda específicas. Lo anterior se ha discutido en el Capítulo 1. Con el objetivo de estudiar este tipo de comportamiento anómalo en un PC 1D, se llevaron a cabo una serie de experimentos. En éstos se analizó el comportamiento de la luz transmitida, al incidir “de canto” en multicapas de p-Si, a longitudes de onda en las que teóricamente se puede observar una refracción negativa [9]. Las multicapas utilizadas para estos experimentos se encontraban sobre un sustrato de c-Si. A continuación, se describen el montaje experimental desarrollado, y la metodología utilizada para la caracterización de la luz transmitida en las multicapas de p-Si. Por último, se presentan y discuten los resultados obtenidos.

3.1. Desarrollo experimental

Para el estudio de la transmisión de la luz al incidir “de canto” en una multicapa de p-Si se utilizaron muestras de 80 períodos sobre un sustrato de c-Si. El número de períodos o bicapas considerado obedece a la necesidad de tener una multicapa que posea un espesor que facilite incidir “de canto” en la

misma. Las condiciones de camino óptico de estas muestras fueron $\eta_a a = 913$ nm y $\eta_b b = 456.5$ nm. Las condiciones experimentales empleadas para la elaboración de estas multicapas de p-Si se presentan en la Tabla 3.1.

η_a	η_b	T_a (nm/seg)	T_b (nm/seg)	J_a mA/cm ²	J_b mA/cm ²
1.4	2	18.6	2	40	3

Tabla 3.1: **Condiciones de fabricación de las estructuras multicapas de p-Si utilizadas.**

Primero, es necesario determinar las condiciones en las que es posible observar un efecto de refracción negativa, al incidir “de canto” en las multicapas de p-Si estudiadas (ver Figura 3.1 a)). Trabajo teórico preeliminar sugiere que este efecto se presenta en el borde de la segunda y la cuarta brecha fotónica [9]. La condición de borde de bandas para las estructuras multicapas de p-Si analizadas se calculó al utilizar la ecuación 1.9, con las condiciones de camino óptico de las mismas.

Como ya se ha mencionado, la estructura de bandas fotónica de la multicapa de p-Si, también puede analizarse al considerar su espectro de reflectancia. Es posible asociar las zonas de máxima reflexión del espectro de reflectancia con las regiones en las que se encuentran las brechas de energía fotónicas. El espectro de reflectancia de la multicapa de p-Si estudiada, medido experimentalmente, se muestra en la Figura 3.1 b).

Los espesores medidos mediante SEM, para las monocapas fabricadas con los parámetros descritos en la Tabla 3.1 fueron $a = 326 \pm 11$ nm y $b = 435 \pm 11$ nm. Para estos espesores, al realizar los cálculos teóricos de la condición del borde de las bandas fotónicas de la multicapa de p-Si, los índices de refracción que ajustaron mejor el espectro de reflectancia experimental fueron: $\eta_a = 2$ y $\eta_b = 1.1$. Estos valores son similares a los que se muestran en la Tabla 3.1, obtenidos al medir las franjas de interferencia del espectro de reflectancia de monocapas elaboradas en idénticas condiciones. La pequeña diferencia entre los valores medidos experimentalmente y los calculados teóricamente, puede explicarse por el hecho de que el índice de refracción, y la velocidad de ataque de cada monocapa son modificados por la presencia de la estructura multicapas [59]. Éste es un fenómeno que ha sido sistemáticamente observado [59].

Para estos valores de camino óptico se calculó la condición del borde de las bandas. La Figura 3.1 c) muestra, en color verde, las longitudes de onda en las

que se localizan teóricamente las brechas de energía para las muestra de p-Si estudiadas. Las longitudes de onda que se encuentran en los extremos de las regiones en color verde corresponden a los bordes de las brechas fotónicas. Al observar la Figura 3.1 se aprecia que la estructura de bandas de la multicapa de p-Si está bien definida, y coincide con los cálculos teóricos realizados.

Una vez conocidas las longitudes de onda que corresponden a los bordes de las brechas fotónicas, de la multicapa de p-Si, se analizó cuales de estas longitudes de onda permiten la observación de un efecto de refracción negativa. Como se ha mencionado, la curvatura negativa de la estructura de bandas en el eje X , favorece la observación de un efecto de este tipo. Para conocer las regiones en las que se presenta esta curvatura negativa, se calcularon: la estructura de bandas, las velocidades de grupo y las masas efectivas, de los fotones, en la dirección X . Estos cálculos se realizaron con la metodología descrita en la sección 1.4 del Capítulo 1.

La Figura 3.2 muestra, en color amarillo, las regiones en las que se tienen las características deseadas para la dirección X . Se presentan, la condición de borde de las brechas fotónicas, Figura 3.2 (a) (en color verde), así como, las zonas en las que las velocidades de grupo, Figura 3.2 (b), y las masas efectivas, Figura 3.2 (c) poseen valores negativos. El ángulo de incidencia de la luz considerado en los cálculos es de 25° . A este ángulo se sugiere teóricamente que es posible observar el efecto de refracción negativa bajo estas condiciones.

Para complementar la interpretación de esta configuración, se realizaron simulaciones numéricas en las que se resuelven las ecuaciones de Maxwell para un sistema como el que se desea estudiar experimentalmente. El método numérico utilizado es el método de elementos finitos. En este trabajo, se simuló una estructura multicapas de 80 períodos como la utilizada en los experimentos, con la geometría, el espesor de la muestra y sus condiciones de camino óptico. Para implementar el método numérico en nuestro sistema multicapas se utilizó un software comercial especializado en elementos finitos: FEMLAB 3.1. La metodología usada se comenta en el Apéndice 1.

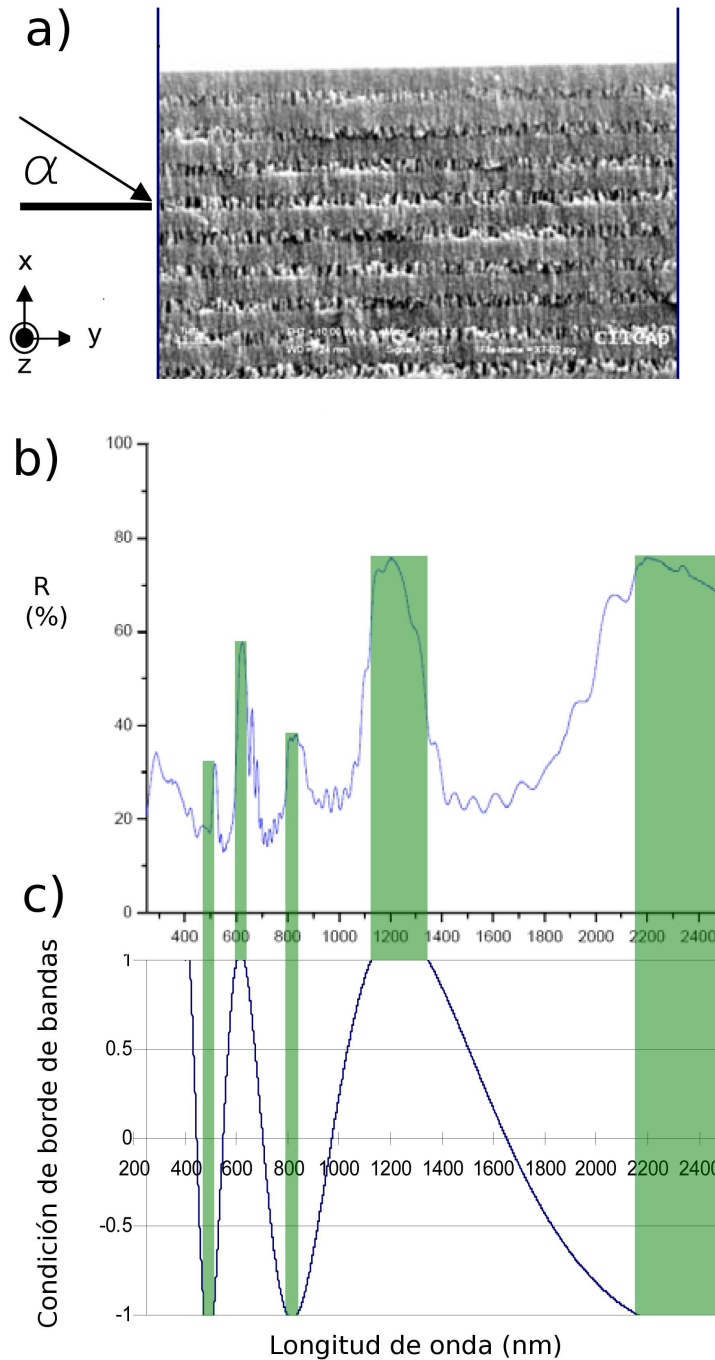


Figura 3.1: a) Representación esquemática de la luz al incidir “de canto” a un ángulo α en una estructura multicapas de p-Si sobre un sustrato de c-Si. En b) se muestra el espectro de reflectancia medido de la estructura multicapas de p-Si analizada. En c) se observa la condición de borde de las bandas fotónicas. Las regiones en color verde corresponden a brechas fotónicas de energía de la multicapa de p-Si estudiada, en los extremos de esas regiones se encuentran los bordes de las brechas fotónicas.

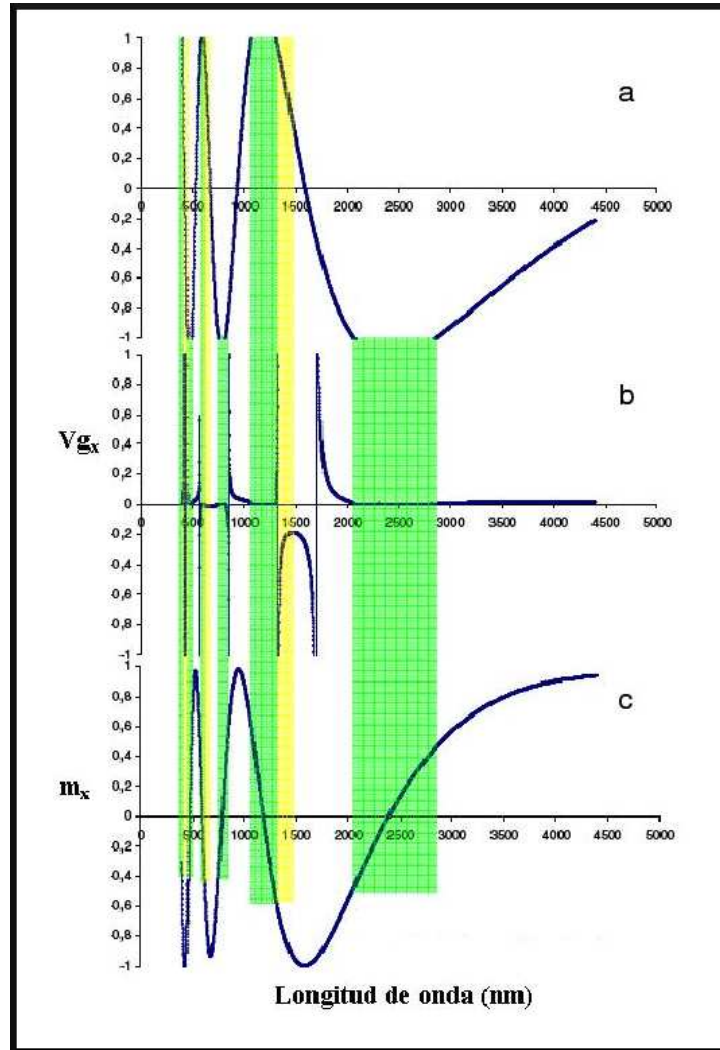


Figura 3.2: Condiciones teóricas en las que es posible observar valores negativos para las masas efectivas y las velocidades de grupo, en la dirección del crecimiento de las multicapas (dirección X). Se observan: (a) la condición de borde de las brechas fotónicas (verde), (b) las velocidades de grupo y (c) las masas efectivas. Las zonas en amarillo muestran las longitudes de onda en las que podría observarse un comportamiento anómalo. Las condiciones de camino óptico utilizadas en los cálculos son las experimentales de la estructura de p-Si analizada. El ángulo de incidencia considerado es 25° .

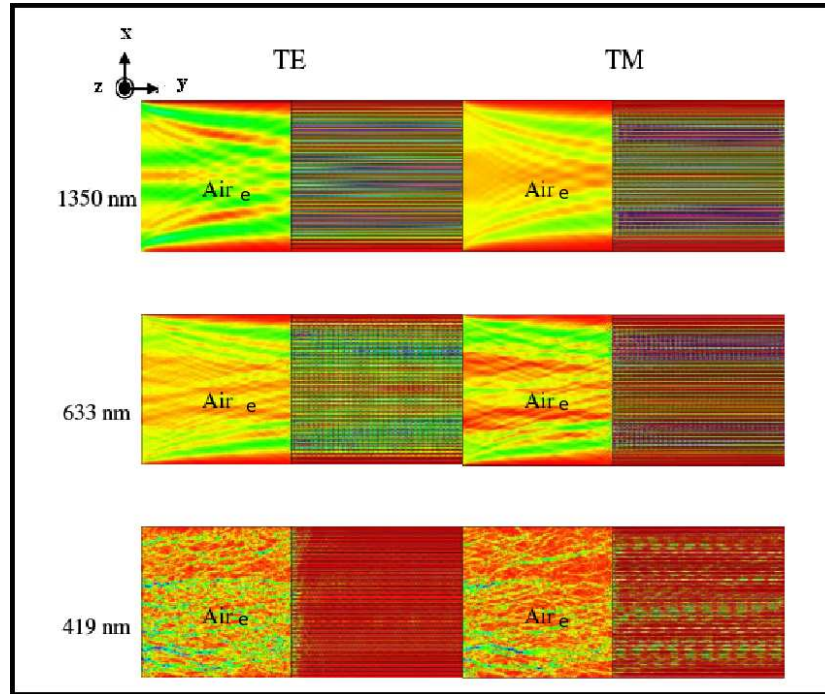


Figura 3.3: Simulaciones realizadas mediante el método de elementos finitos, para 419, 633 y 1350 nm, con luz monocromática. Para polarización, TE y TM. A un ángulo de incidencia de 0° . Las líneas azules en la parte superior de cada simulación representan la distribución de la potencia de la luz, a la salida del material.

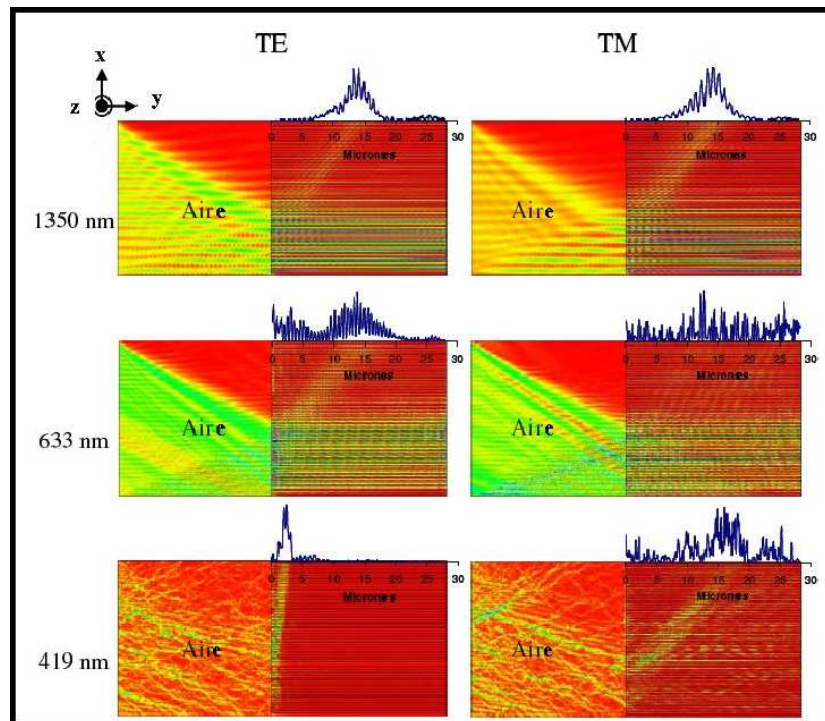


Figura 3.4: Simulaciones realizadas mediante el método de elementos finitos, para 419, 633 y 1350 nm, con luz monocromática. Para polarización, TE y TM. A un ángulo de incidencia de 25° . Las líneas azules en la parte superior de cada simulación representan la distribución de la potencia de la luz, a la salida del material.

Las longitudes de onda evaluadas corresponden a los bordes de las bandas pares para las multicapas estudiadas (Ver Figura 3.2): 419 nm, 633 nm y 1350 nm. Se despreciaron las pérdidas por absorción, y se consideró que la interfaz entre las capas era plana. Se tomaron en cuenta las polarizaciones TE y TM. El ángulo de incidencia de la luz monocromática fue variado desde 0^0 (ver Figura 3.3), hasta advertir un efecto de refracción negativa. Al seguir este procedimiento, se observó que para un ángulo de incidencia de 25^0 , en la frontera de las multicapas, las ondas planas se refractan como si presentaran una refracción negativa (ver Figura 3.4). Este resultado coincide con lo sugerido en trabajos teóricos previos [9]. De manera que, se espera observar un efecto de refracción negativa dentro de la estructura multicapas a las longitudes de onda estudiadas, para un ángulo de incidencia de 25^0 . Para el estudio experimental, se analizaron sólo 2 longitudes de onda, 1350 nm para la región infrarroja, y 633 nm para la visible. Éstas corresponden a los bordes de la segunda y cuarta brecha fotónica, respectivamente. La longitud de onda de 419 nm no se evaluó, debido a que el p-Si presenta una fuerte absorción a esa longitud [23], lo que ocultaría el efecto en caso de que estuviera presente.

Definidas las condiciones de incidencia y las longitudes de onda que nos interesa estudiar, se llevaron a cabo los experimentos. Estos se realizaron al hacer incidir luz monocromática “de canto” a una estructura multicapas de p-Si. Ésta se localizaba sobre un sustrato de c-Si, por lo que se tuvo especial cuidado de evitar reflexiones espurias provenientes del mismo.

El montaje experimental usado se muestra de forma esquemática en la Figura 3.5. La multicapa de p-Si se iluminó con una fuente de luz monocromática, una lámpara de tungsteno de 300 W (Componente 1, Optronic Laboratories, 740-20A). La polarización TE o TM de la luz fue seleccionada al usar dos polarizadores lineales (Componente 2, NT 48-545 y NT48-887, Edmund Optics). Con el objetivo de obtener la longitud de onda deseada se emplearon dos filtros pasa banda (Componente 3) uno para el estudio a 633 nm (633FS10-12.5, Andover Corporation), y otro para 1350 nm (135FS10-12.5, Andover Corporation).

Para reducir el tamaño del haz de luz se utilizó un diafragma de un diámetro de 1 mm (Componente 4, NT39-730, Edmund Optics) colocado a 3 mm de la muestra. La luz incidente (Componente 5) entró a la estructura multicapas de p-Si (Componente 6) colocada sobre una mesa de rotación XYZ (Daedal Inc) que tiene una resolución de 1μ . La luz refractada se captó mediante dos diferentes cámaras de estado sólido (CCD), una para la región visible (KP-D50, Hitachi), y otra para la infrarroja (Micron-viewer 7290A, Electrophysics).

Finalmente, las CCD se acoplaron a lentes colocados a una distancia focal de

8 mm (Componente 9, NT-45114, Edmund Optics) ubicados a 8 mm de la muestra. El dispositivo formado por la CCD y el lente, se situó en una mesa de rotación (MR150, Aerotech) con una resolución de 2.5 minutos de arco. El arreglo experimental terminado se puede ver en la Figura 3.6.

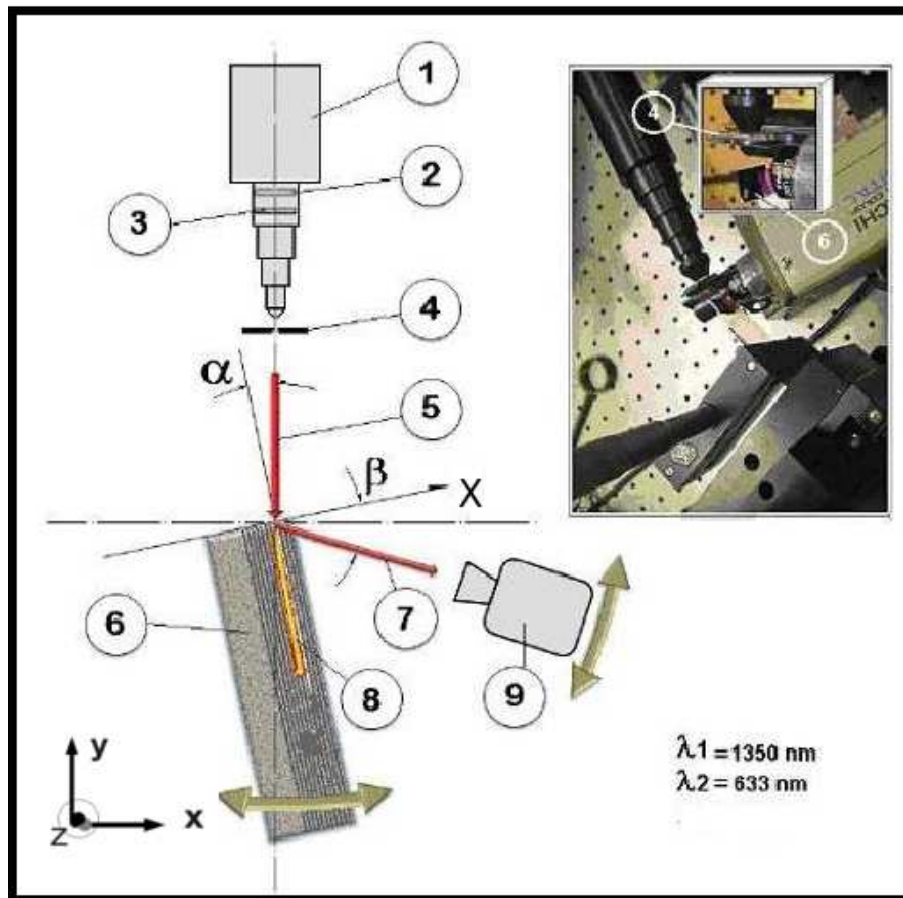


Figura 3.5: Representación esquemática del experimento desarrollado para estudiar la transmisión de la luz, cuando incide “de canto” a una multicapa de p-Si: (1) Lámpara de luz monocromática, (2) Polarizadores lineales, (3) Filtros pasabanda, (4) Diafragma, (5) Rayo principal de luz polarizada, (6) Estructura multicapas de p-Si, (7) Rayo en la dirección negativa, (8) Rayo refractado en la dirección positiva, (9) CCD, la cámara se acopló a un objetivo óptico que tiene una distancia focal de 8 mm.

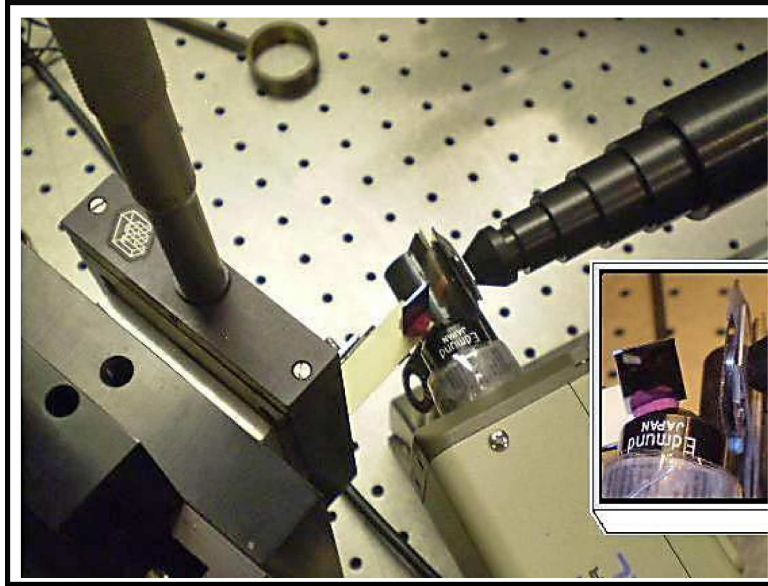


Figura 3.6: Arreglo experimental utilizado para estudiar la transmisión de la luz, cuando entra “de canto” a la estructura multicapas de p-Si.

Con el montaje experimental descrito se llevaron a cabo los experimentos. La mesa XYZ se orientó de manera que la muestra formara un ángulo de 25° con la luz incidente (ángulo α , en la Figura 3.5). El haz de luz incidente fue enfocado de forma que no incidiera en el eje \mathbf{X} . La CCD fue colocada de modo que el centro coincidiera con el ángulo esperado para una refracción negativa. Este ángulo se calculó de acuerdo a la ley de Snell, al considerar un índice de refracción efectivo de -1.6 para la muestra de p-Si. El valor del índice de refracción se obtuvo al utilizar las condiciones de camino óptico de las muestras usadas, y aplicar una aproximación de índice de refracción efectivo sugerida para cristales fotónicos [6]:

$$\eta_{\text{efectivo}} = \frac{\eta_a a + \eta_b b}{a + b}. \quad (3.1)$$

La CCD fue centrada a 25° , en la dirección esperada (ángulo β , en la Figura 3.5) para la ley de Snell. Una vez que todos los componentes se ubicaron, la muestra fue movida a lo largo del eje \mathbf{Z} , y cuando un punto luminoso fue capturado, se midió su distancia con respecto a la dirección \mathbf{Y} (Ver Componente 9 de la Figura 3.5). La distancia se determinó al utilizar la mesa lineal XYZ y es de $\Delta y = 16 \mu$. El procedimiento descrito anteriormente se llevó a cabo para las longitudes

de onda de 633 nm y 1350 nm, y las polarizaciones TE y TM. Los resultados muestran en la siguiente sección.

3.2. Resultados

Se observó una desviación de la luz a un ángulo negativo (ángulo β) con respecto a la normal y al rayo incidente. En la Figura 3.7 a) se muestran las longitudes de onda del espectro de reflectancia de las multicapas de p-Si utilizadas en las que se presentan brechas fotónicas (regiones en color verde). En la Figura 3.7 b) se muestran en color amarillo las regiones en las que, de acuerdo a lo discutido en la sección anterior, se tienen las condiciones necesarias para observar un efecto de refracción negativa.

Las imágenes tomadas con las CCD durante el experimento se presentan en la Figura 3.7 c). Se observa que, para las longitudes de onda esperadas: 633 nm y 1350 nm, se distingue una señal luminosa al ángulo esperado β , a la salida de la multicapa de p-Si. Esta señal presentó la forma de un punto bien definido y fue localizada a 16μ de la superficie de salida de la muestra.

El efecto se aprecia mejor a 1350 nm en donde la brecha de energía de la estructura está mejor definida de acuerdo a lo observado en su espectro de reflectancia. Este efecto se observó para las polarizaciones TE y TM. La señal presentó mayor intensidad para la polarización TM, donde el campo eléctrico interactúa con la periodicidad de las multicapas.

Estas mediciones muestran que la luz transmitida se desvía en una dirección negativa, si se toma a la multicapa de p-Si como un medio efectivo. Sin embargo, no se puede considerar que es un efecto de refracción negativa, debido a la dirección final observada de la luz transmitida como veremos en la siguiente sección. A continuación se discuten los resultados aquí descritos.

3.3. Discusión

Existen diversas formas de obtener un efecto de refracción negativa en un material. De manera general, se observa al incidir luz sobre un material (o arreglo de materiales) a longitudes de onda en las que se presentan valores negativos de μ y ϵ . Sin embargo, también pueden utilizarse sistemas alternativos en los que la desviación anormal de la luz, es el resultado de la anisotropía del medio o de una periodicidad diseñada para guiar la luz hasta la dirección correspondiente a

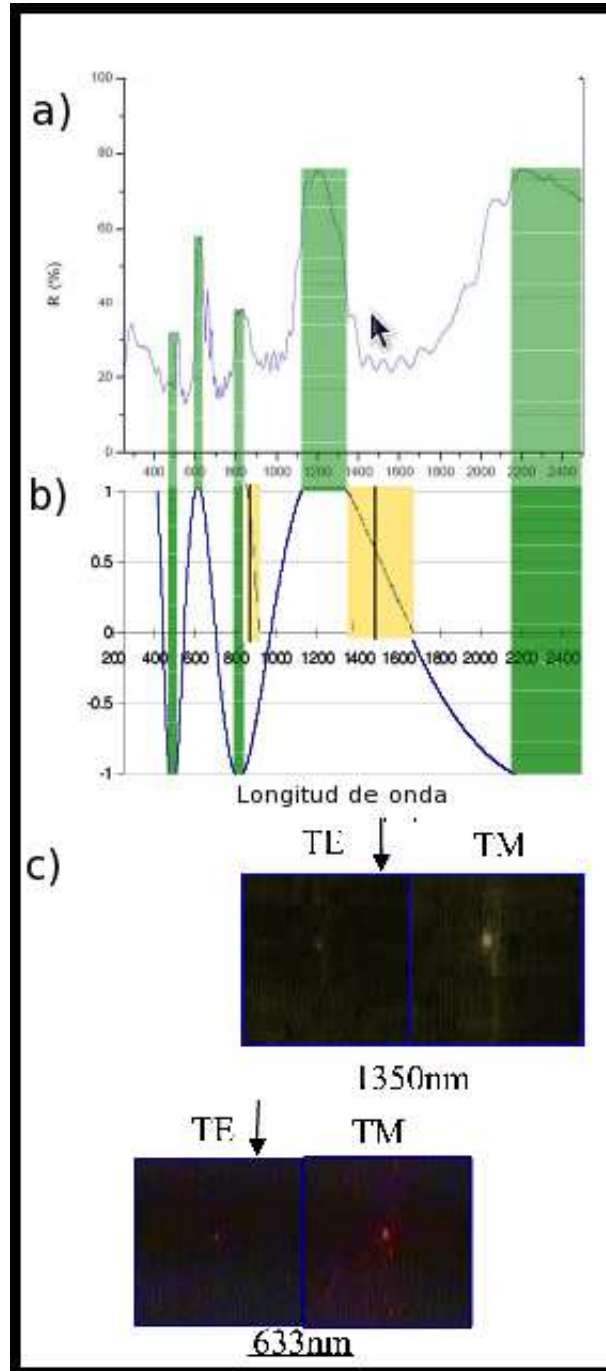


Figura 3.7: Resultados experimentales de la medición de la transmisión de la luz, al incidir “de canto” en multicapas de p-Si. Se muestran: a) El espectro de reflectancia de las muestras utilizadas, b) La condición de bandas (en color verde), y las zonas en las que se puede, en teoría, observar un efecto de refracción negativa (en color amarillo), y c) Las imágenes obtenidas mediante las CCD. Para las polarizaciones TE y TM, en los intervalos visible e infrarrojo .

la refracción negativa. Al observar la Figura 1.4 del Capítulo 1, es posible percatarse de que nuestra estructura multicapas actúa como uno de estos sistemas alternativos.

La idea al incidir luz en la dirección \mathbf{Y} , de la multicapa, es dirigirla mediante múltiples reflexiones, al lado contrario, al esperado para la refracción positiva. Las longitudes de onda a las que se debe presentar este efecto son seleccionadas mediante la periodicidad de la multicapa. Si se considera a nuestra estructura multicapas, como un medio efectivo, se le puede asociar un índice de refracción efectivo.

Formalmente, es posible relacionar un índice de refracción efectivo con la estructura de bandas de un PC [6]. Este índice efectivo es un parámetro que sirve para estudiar la refracción de las ondas de luz, en los bordes de las brechas fotónicas de energía; cuando existe una mezcla de diferentes ondas difractadas [6]. Entonces, si se ve al sistema como un medio efectivo es posible asociarle un índice de refracción efectivo negativo, y vincularlo a su vez, con un efecto de refracción negativa. Los valores negativos de estos índices de refracción se relacionan con una curvatura negativa de las bandas [6, 64].

En este trabajo, se calculó el índice de refracción efectivo de la multicapa mediante la ecuación 3.1. La curvatura negativa, se tomó en cuenta al evaluar los valores de las masas efectivas. En los experimentos descritos en la sección anterior, se buscó evidencia, de un efecto de refracción negativa, predicho en estudios teóricos preliminares [9]. Como resultado, de estos experimentos, se observó un punto luminoso en la dirección contraria a la refracción positiva; para longitudes de onda correspondientes a los bordes de la segunda y la cuarta brecha fotónica. Estos resultados muestran una conducta anómala de la luz, pero no puede afirmarse que se trate de un efecto de refracción negativa, debido a la dirección final del rayo de luz refractado al salir del material. En el caso de una refracción positiva el rayo refractado se desvía en la misma dirección que el rayo incidente (ver Figura 3.8 a)). Mientras que, para una refracción negativa (ver Figura 3.8 b)) el rayo incidente se refracta a un ángulo negativo con respecto a la refracción positiva (ver líneas punteadas, en color azul), y posteriormente, sufre una segunda refracción al salir de la multicapa (ver líneas en color azul), de forma que, el rayo se observa en la misma dirección que la refracción positiva pero desplazada con respecto a ésta. El punto luminoso que se detectó mediante el uso de una CCD, corresponde a lo que llamaremos dirección negativa, pero no obedece a la dirección final esperada para una refracción negativa. Esto se muestra de forma esquemática en la Figura 3.8 c).

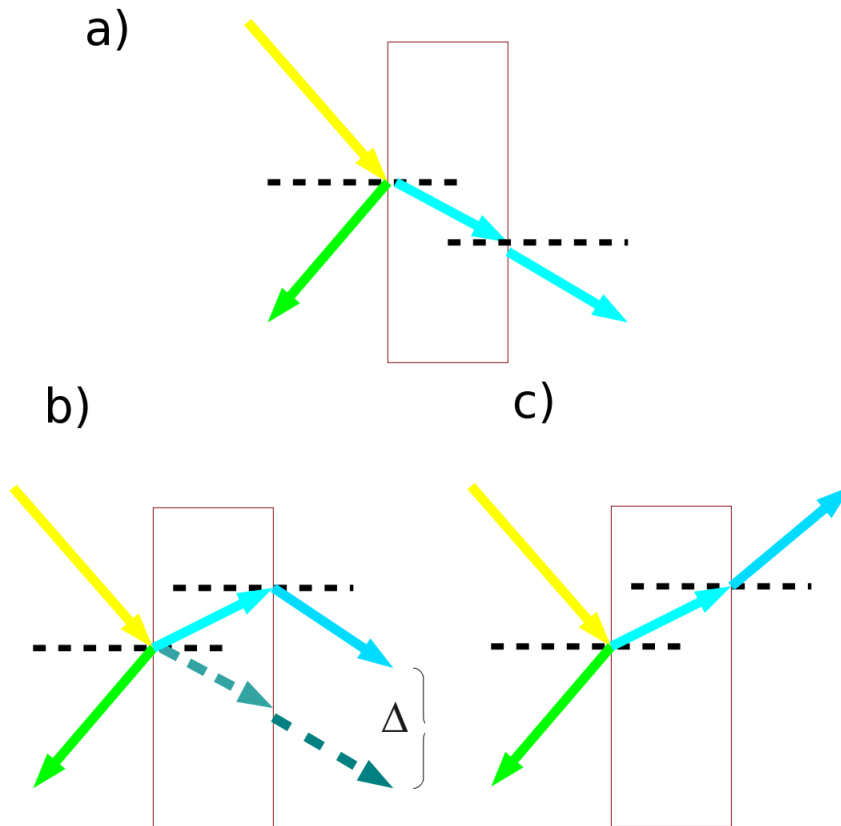


Figura 3.8: Representación esquemática de la refracción de la luz. Se muestra el rayo incidente (línea amarilla), el rayo reflejado (línea verde) y el rayo transmitido o refractado (línea azul). Se presentan los casos de: a) una refracción positiva, b) una refracción negativa (la línea punteada en azul, sirve como referencia de una refracción positiva y Δ representa un desplazamiento), y c) la refracción observada experimentalmente al incidir “de canto” en una estructura multicapas.

En los experimentos desarrollados se observó un efecto anómalo de desviación de la luz, en la dirección negativa para las regiones visible e infrarroja. Estos resultados coinciden con las simulaciones numéricas realizadas en este trabajo. Las imágenes observadas en la Figura 3.4, son muy similares a las obtenidas para un PC bidimensional [65].

Recientemente, un efecto anómalo de desviación de la luz parecido ha sido ob-

servado experimentalmente, a longitudes de onda correspondientes a la segunda banda de una estructura similar (región infrarroja): un PC 1D fotoinducido [13]. Algunas de las ventajas de una estructura fabricada con p-Si, como la propuesta en este trabajo son: su sencillo método de fabricación, y la posibilidad de tener un efecto de refracción en la dirección negativa a diferentes longitudes de onda con un mismo material. Los resultados obtenidos han sido publicados y se encuentran en la referencia [66].

En estos experimentos se utilizaron multicapas de p-Si sobre un sustrato de c-Si. Con el propósito de evitar el efecto del sustrato de c-Si se fabricaron multicapas p-Si libres o autosoportadas. Con estas muestras se elaboraron nuevos experimentos. Las características de éstos se discuten en el siguiente capítulo.

Capítulo 4

Incidencia oblicua en multicapa autosoportada.

Con la finalidad de ampliar el estudio de la transmisión anómala de la luz en multicapas de p-Si se fabricaron muestras libres del sustrato de c-Si o autosoportadas. Este tipo de muestras evita reflexiones no deseadas del sustrato en el estudio de la transmisión de la luz. Las muestras autosoportadas además proporcionan la oportunidad de estudiar la transmisión de la luz al incidir de forma oblicua en una multicapa de p-Si.

El comportamiento de la luz a incidencia oblicua, en estructuras multicapas o espejos de Bragg ha sido extensamente estudiado desde hace varias décadas, lo que ha permitido su aplicación en una gran cantidad de dispositivos ópticos [2]. En la literatura, han sido reportados, efectos anómalos de la transmisión de la luz cerca del borde de las brechas fotónicas [5, 17–19]. Algunos de estos efectos se han descrito en el Capítulo 1 .

Boedecker y Henkel [19] han propuesto que, en este caso, un modelo tipo Kronig-Penney provee un ejemplo soluble de un PC que presenta refracción negativa. Vodo et al. [11] han reportado resultados experimentales de un comportamiento similar a una refracción negativa, en la región de microondas. No obstante, de acuerdo a estudios teóricos más rigurosos y cualitativos [56], la condición necesaria, de velocidad de grupo y velocidad de fase con diferentes signos, atribuida para esta configuración, a la curvatura negativa del borde de algunas brechas de

energía, por ciertos grupos [17–19], no está presente. A diferencia de la configuración en la que la incidencia sucede “de canto”, en el eje **Y**, lo que permite un comportamiento bidimensional de la estructura multicapas; en esta configuración no se espera un efecto de refracción negativa. Con el propósito de clarificar lo anterior, y tener mayor información sobre los mecanismos de transmisión de la luz en el borde de las bandas que generan comportamientos anómalos, se desarrollaron una serie de experimentos. En estos la luz incide de forma oblicua, con respecto a la normal de las multicapas de p-Si. Se consideró la región visible. Las longitudes de onda analizadas se encuentran en el borde de la cuarta brecha fotónica, que es donde se propone es posible observar un comportamiento anómalo de la luz [11, 17–19]. Las longitudes de onda evaluadas fueron de 580 a 630 nm, cada 10 nm. Las características de estos experimentos se comentan a continuación.

4.1. Desarrollo experimental

Las condiciones de fabricación de las muestras aquí utilizadas, se muestran en la Tabla 4.1, sus características corresponden a las últimas muestras presentadas en el Capítulo 2.

η_a	η_b	T_a (nm/seg)	T_b (nm/seg)	J_a mA/cm ²	J_b mA/cm ²
1.4	2.6	18.6	2	40	1.5

Tabla 4.1: Condiciones de fabricación de las estructuras multicapas de p-Si utilizadas para el estudio de la configuración con incidencia oblicua.

Una vez obtenidas las multicapas de p-Si fueron desprendidas del sustrato de c-Si. El procedimiento utilizado es el siguiente: terminado el ataque electroquímico se aplicó un incremento abrupto de corriente de 400 mA/cm² durante 4 segundos. Posteriormente, se tomó la muestra y se colocó durante 10 minutos en etanol. Entonces, la muestra adquirió la apariencia de una “ampula” sujeta al sustrato de c-Si en pequeñas regiones. Estas regiones fueron removidas con la ayuda de un cortador de punta de diamante. La muestra se secó durante 5 minutos y se colocó en un soporte que contiene 1 mm de cinta adhesiva en los bordes. El procedimiento anterior debe realizarse con extremo cuidado para evitar la ruptura

de la muestra autoportada. La muestra libre o autoportada obtenida se puede observar en la Figura 4.1.

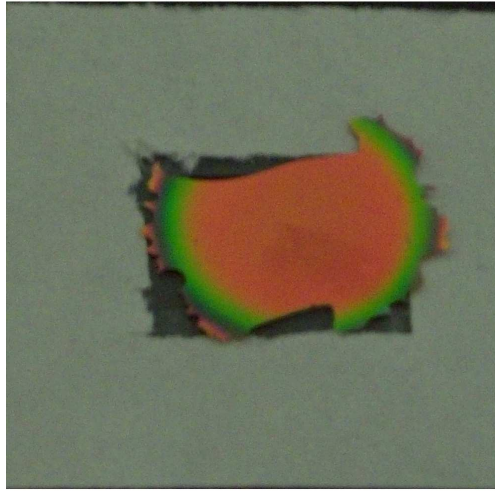


Figura 4.1: Estructura multicapas de p-Si libre de sustrato de c-Si o autoportada.

Para estudiar la configuración “de canto”, se corta un lado del soporte antes de colocar la multicapa de p-Si libre. Con las muestras libres de sustrato se realizaron nuevos experimentos en los que se incidió luz “de canto” a longitudes de onda que corresponden a los bordes de la cuarta brecha fotónica de la estructura (alrededor de 600 nm). Sin embargo, se presentaron complicaciones experimentales

El problema principal en esta configuración es colimar la luz de forma que incida “de canto” en la estructura sin tocar una de las caras de la multicapa. Incidir luz “de canto” en una multicapa de p-Si que se encuentra sobre un sustrato de c-Si es más sencillo, debido a que el sustrato le proporciona a la muestra rigidez. Una multicapa autoportada presenta una ligera curvatura debido a la falta de soporte mecánico lo que dificulta la entrada de la luz “de canto” a la muestra. Lo anterior generó problemas para obtener una adecuada caracterización de la luz transmitida.

Las muestras autoportadas, en cambio, resultan idóneas para estudiar la incidencia de la luz en una multicapa cuando incide de forma oblicua en la misma. Con el propósito de caracterizar la transmisión de la luz con esta configuración se realizaron una serie de experimentos que se describen a continuación.

El montaje experimental utilizado en este estudio se muestra esquemáticamente

en la Figura 4.2. Durante el experimento, la multicapa de p-Si se iluminó mediante un láser pulsado sintonizable (Componente 1, PG401/SH EKSPLA), que permitió elegir la longitud de onda de nuestro interés. La luz se dirigió hacia la muestra mediante un arreglo de espejos (Componente 2, 66415, Oriel). La polarización de la luz TE o TM fue seleccionada al utilizar dos polarizadores lineales, y un retardador $\lambda/2$ (Componentes 3, 5 y 4, respectivamente 10GL08, Newport). Para reducir el tamaño del haz incidente, se utilizó un diafragma de 1 mm de diámetro (Componente 6, Newport), situado a 2 cm de la muestra. Ésta se colocó en la parte superior de un sistema de dos mesas de rotación (Componente 8, 488 Newport). Este sistema permitió variar el ángulo de la luz incidente. La resolución angular de las mesas de rotación es de 2 grados.

Con el propósito de detectar la luz transmitida se colocó una fibra óptica en la mesa inferior del sistema de mesas de rotación (Componente 9, P1000-2-UV-VIS, Ocean Optics). La fibra óptica se conectó a un espectrofotómetro (Componente 10, USB 2000 Ocean Optics). Esto nos permitió realizar la detección de la luz transmitida a diferentes ángulos. Las mediciones de intensidad se registraron en una computadora (Componente 12) conectada a el espectrofotómetro.

Las longitudes de onda caracterizadas fueron de 580 a 620 nm, cada 10 nm. Se midió un intervalo de ángulos de incidencia de 5 a 60 ° cada 5°, para cada longitud de onda considerada. El montaje experimental terminado se puede ver en la Figura 4.3. Los resultados obtenidos se discuten en la siguiente sección.

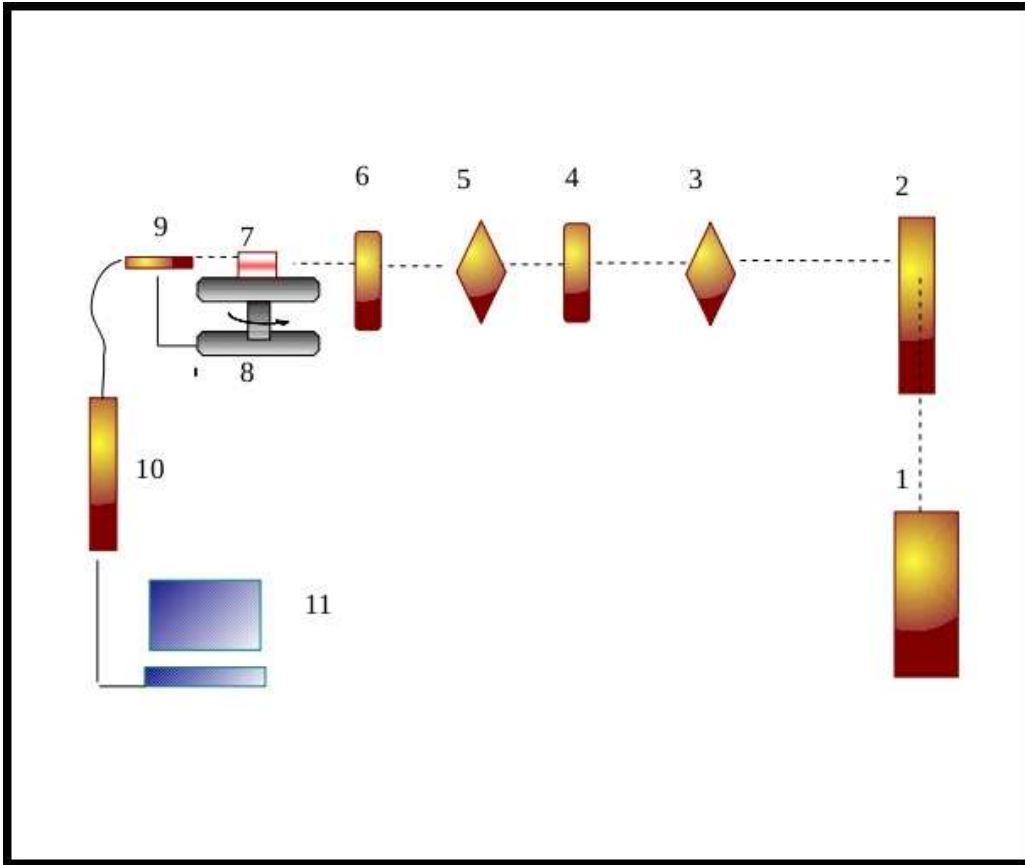


Figura 4.2: Representación esquemática del experimento desarrollado para estudiar la transmisión de la luz, cuando incide de forma oblicua a una multicapa de p-Si: (1) Láser pulsado PG401/SH EKSPLA 401 (26 ps) con longitud de onda variable, (2) Arreglo de espejos, (3) Polarizador lineal, (4) Retardador $\lambda/2$, (5) Polarizador lineal, (6) Diafragma, (7) Estructura multicapas, (8) Portamuestras, (9) Arreglo de mesas de rotación, (10) Fibra óptica, (11) Espectrofotómetro USB 2000 Ocean Optics, (12) Computadora.

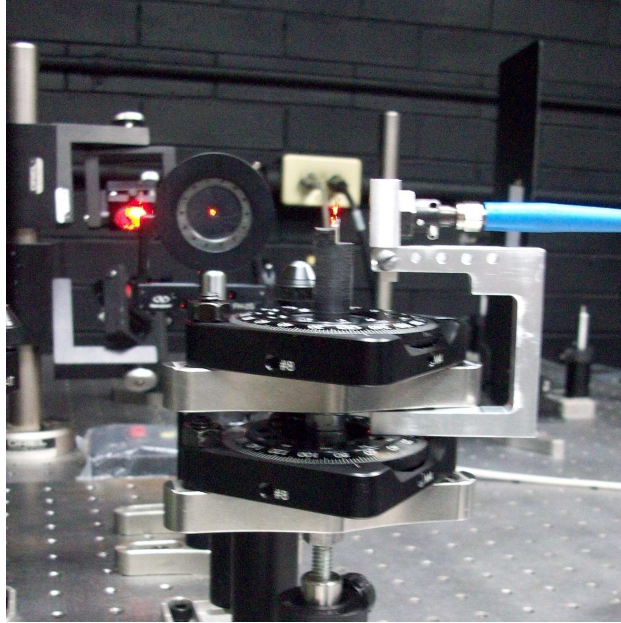


Figura 4.3: Montaje experimental para la medición de la transmisión de la luz en multicapas de p-Si, con incidencia oblicua.

4.2. Resultados

Al desarrollar los experimentos, además de los rayos incidente, reflejado y refractado esperados, se observaron, un par de rayos adicionales. El primer rayo, que llamaremos, rayo reflejado anómalo, se ubicó en la región en la que se encuentran los rayos incidente y reflejado (Ver Figura 4.4 B)). El segundo, que llamaremos rayo transmitido anómalo, se observó en la región del haz refractado (Ver Figura 4.4 A). Ambas señales anómalas, al ser reflejadas en una pantalla de campo lejano, exhiben un patrón de círculos concéntricos, cuyo centro se observa cerca de la normal. La formación del patrón se puede apreciar a simple vista y depende de una buena calidad óptica de las muestras. Una buena calidad óptica implica que existen las condiciones necesarias para la formación de bandas y brechas fotónicas de energía; de forma que sea posible observar los efectos anormales predichos. Este fenómeno se presenta en un intervalo de ángulos determinado, de 25° a 60° , para todas las longitudes de onda estudiadas. El ángulo en el que se observan mejor definidos los patrones de ambos rayos anómalos es 40° . El

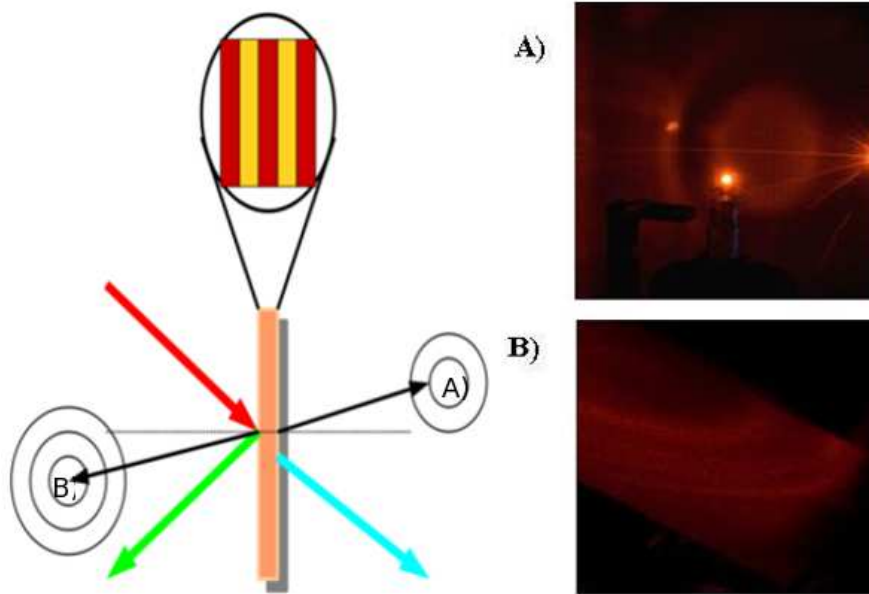


Figura 4.4: Representación esquemática de los dos rayos anómalos observados. Se puede apreciar, el haz incidente (en rojo), el rayo reflejado (en verde) y el refractado (en azul); así como los dos rayos anómalos observados A) y B). Ambas señales anómalas presentan un patrón de círculos concéntricos, cuyo centro se observa cerca de la normal a la estructura multicapas.

número de anillos que se observan en el patrón, depende de la longitud de onda con la que se irradió la muestra. Como ejemplo de lo anterior, en la Figura 4.5 se observa la variación en el patrón observado, como función de la longitud de onda del rayo anómalo transmitido, para una polarización TE, a 40° de incidencia.

El rayo transmitido anómalo se caracterizó con el montaje experimental descrito al inicio de esta sección. Estas mediciones se realizaron para el ángulo de incidencia óptimo de 40° , en el que el efecto de los rayos adicionales anómalos se observa mejor. Se midió la intensidad de la luz como función del ángulo medido a la salida de la muestra. La convención utilizada, para los signos de los ángulos es la siguiente: los valores positivos corresponden a los ángulos que se encuentran a la derecha de la normal (parte inferior en el esquema de la Figura 4.4), que es donde se observa el rayo transmitido estándar; los valores negativos se localizan a la izquierda de la normal (parte superior de la Figura 4.4). Debido a que la luz proveniente del haz refractado, es muy intensa puede interferir con

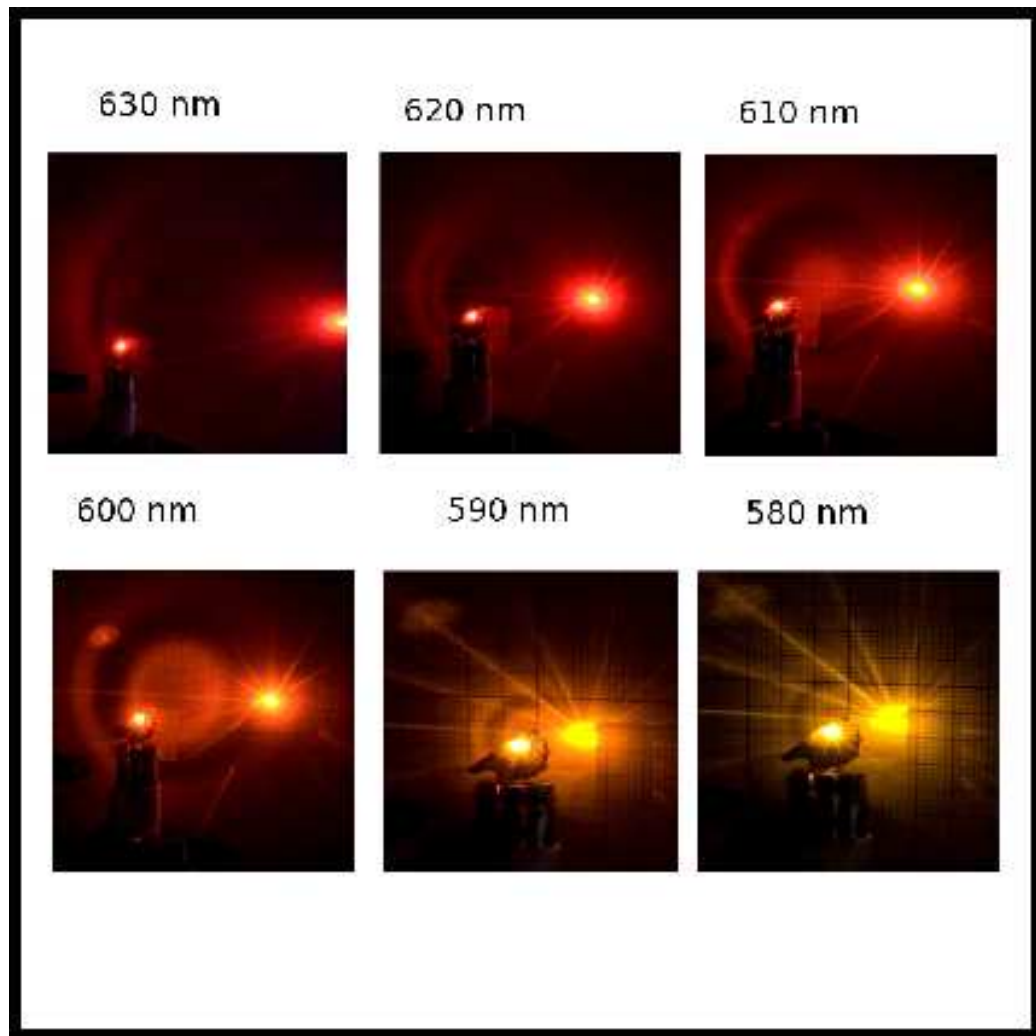


Figura 4.5: Patrones de interferencia del rayo anómalo transmitido, observados como función de la longitud de onda. Para polarización TE, a 40° de incidencia. Observar como entre 600 y 610 nm se forma el patrón de anillos concéntricos. Como referencia de la escala se muestran los patrones sobre papel milimétrico.

las mediciones del patrón anómalo, y generar valores de medición mayores a los reales. Para evitar lo anterior, la fibra óptica del montaje se colocó a 2 cm de la muestra, y se midieron las intensidades para los ángulos negativos, porque es la sección del patrón que se encuentra más alejada del haz transmitido. Al observar la Figura 4.6 se puede ver que para ambas polarizaciones, TE y TM, los valores de intensidad presentan máximos a ángulos negativos determinados. Estos valores máximos se relacionan con las zonas en las que se localiza un anillo del patrón anómalo, por ejemplo, para TE si se observa la Figura 4.5 para la longitud de onda analizada de 600 nm, se aprecian dos anillos que en la Figura 4.6 corresponden a los máximos observados a -15° y -45° . Un comportamiento similar se observa para la polarización TM, sin embargo la intensidad medida es menor. De forma análoga se observan máximos para todas las longitudes de onda estudiadas. Las intensidades medidas para 610, 620 y 630 nm, se muestran en la Figura 4.7 para polarización TE, y en la Figura 4.8 para polarización TM. Las longitudes de onda de 580 y 590 nm, también se caracterizaron, sin embargo debido a la sensibilidad de la fibra utilizada a estas longitudes de onda, las mediciones no permiten discernir con exactitud los máximos relacionados con los anillos observados.

Para confirmar lo observado anteriormente, se realizaron mediciones adicionales. Se colocó una pantalla de campo lejano, cuadriculada con una separación milimétrica. La pantalla se encontraba circunscrita a la mesa de rotación, a una distancia de 33 mm. Se calculó el ángulo en el que se observaba cada anillo del patrón, al conocer el radio de la mesa de rotación, y el arco medido en el papel milimétrico. Finalmente, en el montaje experimental se sustituyó la fibra óptica por una cámara CCD de alta precisión, mediante un procedimiento análogo, al descrito para la medición con la fibra óptica, y se tomaron las mediciones correspondientes.

Las mediciones adicionales, confirman los ángulos medidos con la fibra óptica. Una vez caracterizada la señal anómala, lo siguiente a considerar es entender el origen de los patrones anómalos observados en los experimentos. Esto se discute en la siguiente sección.

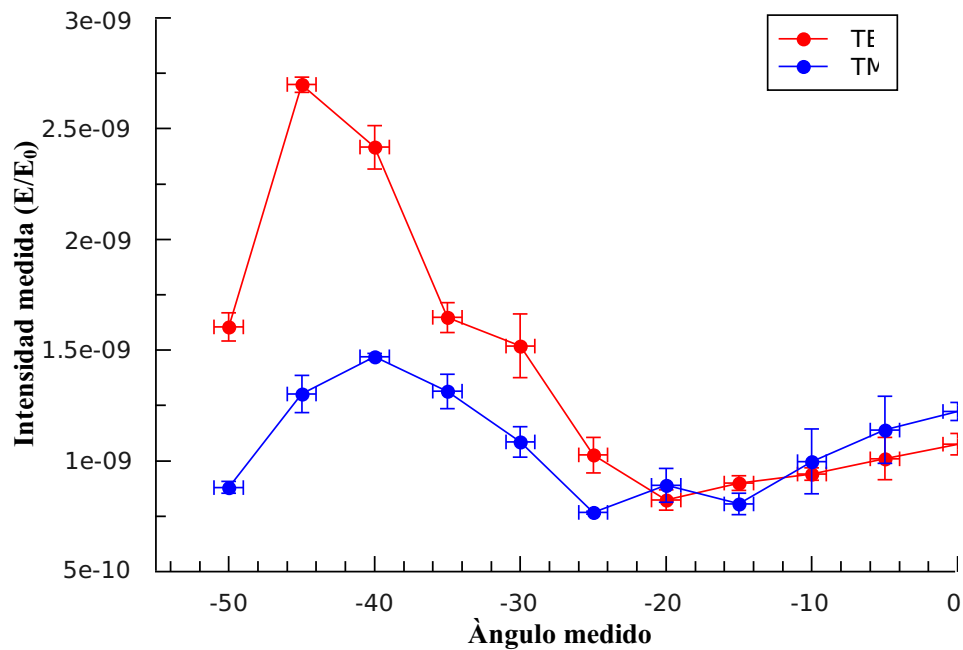


Figura 4.6: Energía medida E , normalizada por la energía incidente E_0 , como función del ángulo medido a la salida de la multicapa de p-Si. La longitud de onda considerada es de 600 nm. Para polarización TE (línea roja) y TM (línea azul). Los máximos observados corresponden a las zonas que presentan anillos.

4.3. Discusión

Para comprender el origen de las señales anómalas observadas, para empezar, se tomaron en cuenta los fenómenos anómalos encontrados en la literatura: efecto de superprisma, refracción negativa y transmisión anómala difusa. Sin embargo, ninguno de estos fenómenos describe cualitativamente lo observado. Si estuvieramos en presencia de un efecto de superprisma, al variar la longitud de onda de la luz incidente, se hubiera observado un cambio dramático en el ángulo de salida, de los patrones concéntricos observados. Para un efecto de superprisma una diferencia de longitud de onda del 1% genera una diferencia entre los ángulos de salida medidos, de aproximadamente 50° [5].

En nuestros experimentos se varió la longitud de onda del rayo incidente cada

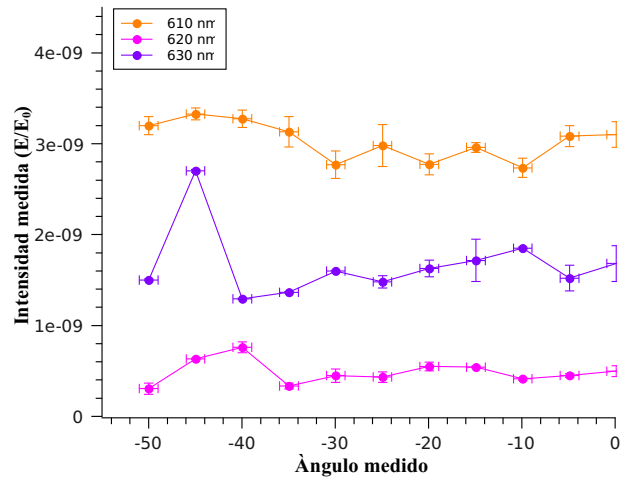


Figura 4.7: Energía medida E , normalizada por la energía incidente E_0 , como función del ángulo medido a la salida de la multicapa. Las longitudes de onda consideradas son 630, 620 y 610 nm. Para polarización TE. Los máximos observados corresponden a las zonas que presentan anillos.

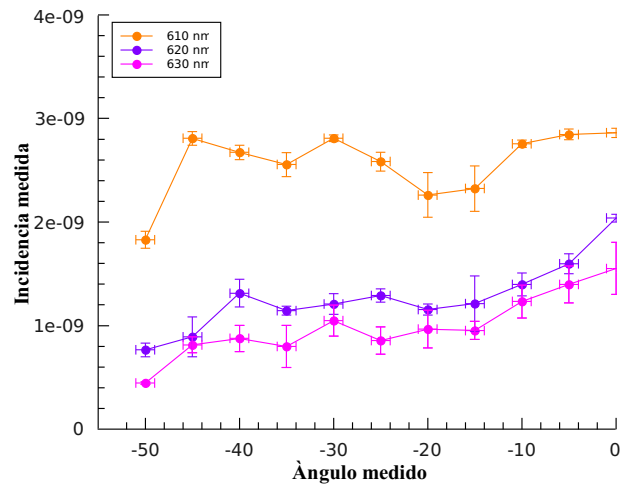


Figura 4.8: Energía medida E , normalizada por la energía incidente E_0 , como función del ángulo medido a la salida de la multicapa. Las longitudes de onda consideradas son 630, 620 y 610 nm. Para polarización TM. Los máximos observados corresponden a las zonas que presentan anillos.

10 nm, y el ángulo de salida medido (que corresponde al centro del patrón de círculos concéntricos), para ambos patrones anómalos: reflejado y transmitido, no cambió, considerando que las variaciones medidas se encontraban dentro del error experimental de $\pm 2^{\circ}$.

La dirección observada no es la esperada para una refracción negativa [1]. Al respecto de una transmisión anómala difusa [52], ésta se presenta cuando debido a imperfecciones del PC la luz se desvía y sigue un camino aleatorio, cuando esto sucede aparece una mancha de luz difusa a la salida del PC, en direcciones como la observada para el rayo anómalo reflejado. En los experimentos se observan patrones bien definidos de círculos concéntricos, la luz es dispersada de manera que existe el orden suficiente para formar patrones. Una transmisión anómala difusa tampoco explica el fenómeno observado.

Entonces, consideraremos explicaciones alternarnativas. Al modificar el ángulo de incidencia, el ángulo medido a la salida se mantiene a 5° de la normal, en ambos patrones anómalos. Debido a esto se podría pensar, que está presente un efecto de guiado de ondas, pero esto no explicaría la dirección en la que se observan los patrones anómalos. Los patrones concéntricos son muy similares a los observados en patrones de difracción. Patrones similares se han encontrado en cristales fotónicos tridimensionales [67].

El tamaño del período Λ de nuestro PC 1D, es comparable a la longitud de onda a la que incide la luz, para todas las longitudes de onda estudiadas. Ésta es una condición suficiente para observar un fenómeno de difracción. Sin embargo, un fenómeno de difracción no explica la cantidad de rayos adicionales observados, ni su dirección.

La intensidad medida del láser utilizado a la entrada de la muestra tiene un valor promedio de 29.28 W/m^2 , que es muy bajo para inducir un efecto óptico no lineal en la multicapa de p-Si [68]; por lo que, el fenómeno observado no puede atribuirse a este tipo de comportamiento. La cantidad de rayos observados: rayo incidente, rayo reflejado, rayo transmitido, patrón anómalo reflejado y patrón anómalo transmitido; sugiere un fenómeno de dispersión.

Para un mayor entendimiento de este efecto es importante tomar en cuenta las imperfecciones, que pueden presentarse en nuestra multicapa o PC 1D. Las estructuras multicapas de p-Si, utilizadas en este trabajo, presentan un alto contraste de índices de refracción y una estructura de bandas bien definida que se puede apreciar al observar el espectro de reflexión de las muestras. Sin embargo, las interfaces entre las capas de alta y baja porosidad no son perfectamente planas como se puede ver en la Figura 4.9. Las inhomogeneidades observadas en la Figura 4.9 se deben a la rugosidad presente en cada capa. Esta rugosidad mo-

difica la transmisión de la luz mediante dispersión elástica. Esto produce ondas secundarias que se propagan isotrópicamente. La luz, que se propaga en todas direcciones, conserva su frecuencia.

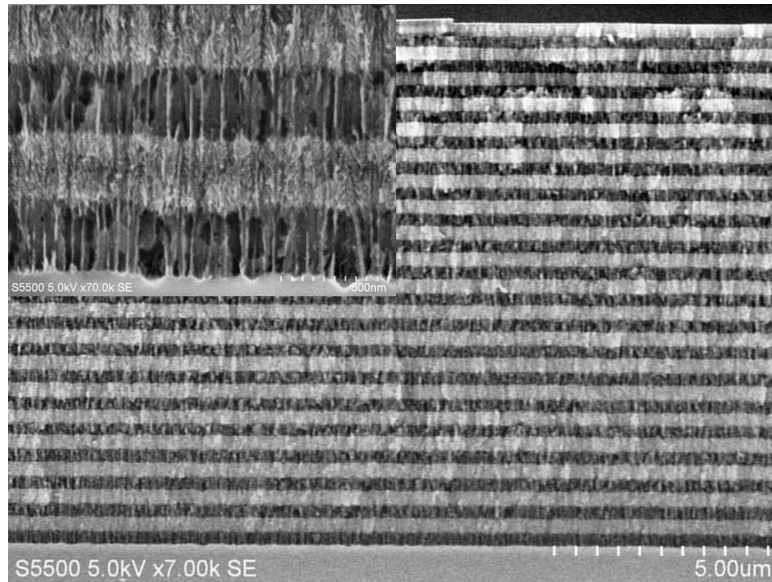


Figura 4.9: Imagen SEM de estructuras multicapas de p-Si, se puede observar que la interfaz entre las capas de baja y alta porosidad, no es totalmente plana.

A pesar de que, en el plano **XY**, el vector de onda, puede tomar todos los valores de los componentes entre 0 y el vector de onda incidente **k**, sólo los modos para los que los valores de **k** alcancen las bandas de energía se podrán propagar, y eventualmente salir de la estructura multicapas. Si un modo encuentra una brecha prohibida de energía no se propagará. De esta forma, las zonas iluminadas y oscuras corresponden a ondas secundarias que pueden propagarse a través de las bandas de energía, y ondas que encontraron brechas fotónicas, respectivamente. En resumen los componentes de la luz dispersada por la rugosidad que caen en una brecha fotónica no pueden propagarse y son filtrados.

Cuando la luz se encuentra cerca del borde de una banda superior, por ejemplo en el borde de la cuarta banda, encontrará para diferentes distancias zonas en las cuales puede propagarse y zonas en las que no es posible, de manera que se genera el patrón de círculos concéntricos observado. Como ejemplo, para ilustrar lo anterior, se muestra la Figura 4.10.

En esta figura se aprecia la estructura de bandas en el plano **XY**, de una estruc-

tura multicapas, como las que se utilizaron en los experimentos, para polarización TE. Se consideró la relación de la frecuencia ω en unidades c/Λ , donde c es la velocidad de la luz, como función de β . Como se menciona el Capítulo 1, los valores de β son los componentes en el plano del vector de onda \mathbf{k} , en unidades $1/\Lambda$. Para estos cálculos fueron utilizadas las ecuaciones de dispersión que se muestran en el Capítulo 1. Si observamos la línea constante a $\omega=c/\Lambda$, que corresponde a la imagen en la parte superior derecha, tomada para una longitud de onda de 600 nm, a un ángulo de incidencia de 40° , es posible reconstruir el patrón de círculos concéntricos observado.

Se puede ver que a esta longitud de onda, para ángulos pequeños, la luz se propaga escasamente, al encontrar una banda angosta en el borde de la cuarta brecha fotónica. A ángulos mayores la luz se propaga libremente y es responsable de que observemos el círculo central del patrón anómalo. Las secciones oscuras corresponden a una brecha fotónica entre la tercera y la cuarta banda fotónica. Un comportamiento similar se observa para polarización TM, pero la intensidad es menor debido a que las bandas permitidas son más angostas para esta polarización.

La intensidad de la emisión secundaria observada como función del ángulo medido para polarización TE y TM, se muestra en la Figura 4.10 b). En ambas polarizaciones se observan dos máximos, que corresponden a los anillos internos y externos, del patrón observado. Los valores negativos mostrados en el eje horizontal, indican que la emisión fue detectada al lado contrario de la normal del plano, con respecto a la refracción convencional. La discusión anterior, corresponde al rayo transmitido anómalo, sin embargo, el rayo reflejado anómalo presenta un comportamiento análogo. Este tipo de comportamiento se observó en todos los experimentos realizados, para distintas muestras elaboradas con condiciones similares.

En resumen, este comportamiento anómalo se relaciona con un efecto combinado de dispersión de la luz debido a la rugosidad de nuestra estructura multicapas, y un filtrado espacial de la luz mediante la estructura de bandas del PC 1D.

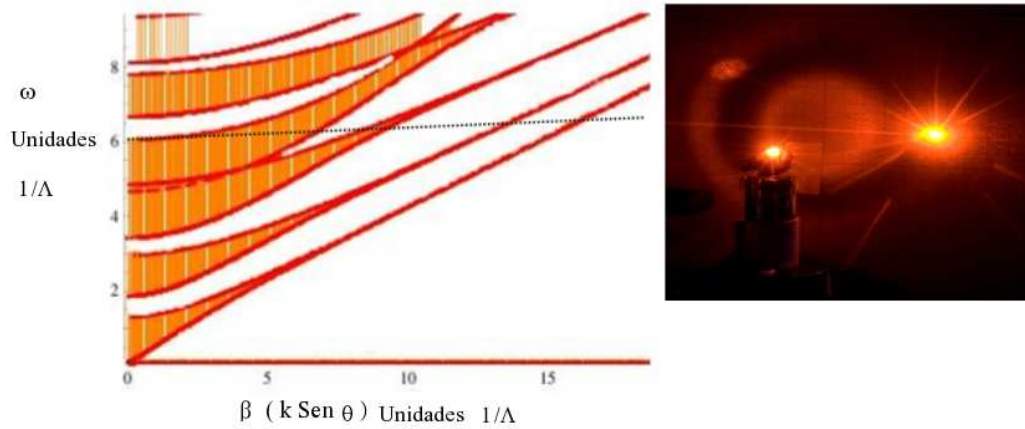


Figura 4.10: (a) Estructura de bandas en el plano XY. La luz dispersada viaja a diferentes ángulos encontrando bandas de energía (zonas en color naranja) y brechas fotónicas (zonas en blanco). La línea constante corresponde a $\omega = 600 \text{ nm}$. Sólo los modos que alcancen las bandas de energía puede salir de la estructura multicapas, debido a ello observamos el patrón de círculos concéntricos. (b) Se muestra la intensidad de la luz a la salida de la muestra como función del ángulo medido, para $\omega = 600 \text{ nm}$, para polarización TE (rojo) y TM (azul). El ángulo de incidencia es de 40° .

Los resultados obtenidos señalan la importancia de los efectos de las imperfecciones en el comportamiento de la luz, cerca del borde de las brechas fotónicas en cristales fotónicos. El patrón reflejado anómalo puede ser útil para aplicaciones en dispositivos ópticos [69]. Debido a su comportamiento selectivo, ambos patrones atípicos, reflejado y transmitido pueden ser utilizados para filtraje de luz [20, 69]. Una ventaja de la estructura aquí propuesta es la simplicidad de fabricación y la posibilidad de modificar la estructura de bandas del PC 1D, al ajustar los parámetros del ataque electroquímico. Este fenómeno puede presentarse a diferentes longitudes de onda, por ejemplo, en el infrarrojo, lo que tiene potenciales aplicaciones en óptica de THz. Los resultados experimentales obtenidos han sido publicados y se encuentran en la referencia [70]. A continuación se presentan las conclusiones de este trabajo.

Conclusiones

La sociedad se ha desarrollado tecnológicamente, en gran medida, gracias a que hemos aprendido a controlar las ondas electromagnéticas. A pesar de que se ha conseguido un grado de control muy preciso sobre estas ondas aún quedan interrogantes sobre su comportamiento fundamental. Es necesario realizar investigación teórica y experimental, que ayude a comprender mejor la interacción de las ondas electromagnéticas con la materia, para tener en consecuencia aplicaciones novedosas y/o más eficientes. Durante el desarrollo de este estudio, se analizó el comportamiento de la luz al interactuar con un cristal fotónico unidimensional (PC 1D) fabricado con estructuras multicapas de silicio poroso (p-Si). Las estructuras multicapas son ampliamente utilizadas en aplicaciones ópticas y se conocen desde hace décadas [22]. Recientemente se han estudiado efectos ópticos anómalos en este tipo de estructuras [11–13]. El objetivo de este trabajo es presentar un estudio experimental que ayude a una mejor comprensión de este tipo de efectos, los cuales pueden utilizarse en dispositivos ópticos [6, 8, 9]. De forma adicional el conocimiento presentado en esta tesis puede ayudar a la interpretación de efectos anómalos observados en cristales fotónicos bi y tridimensionales. Los principales resultados de este análisis se comentan a continuación. Se encontraron las condiciones de ataque electroquímico necesarias para fabricar estructuras multicapas de p-Si, con un alto contraste de índices de refracción, que presentan un máximo de reflexión en las regiones visible e infrarroja [62]. Estas condiciones de ataque pueden ser útiles para elaborar: espejos selectivos [68], microcavidades ópticas [62] y biosensores [63]. Así mismo, se implementó un método novedoso de tiempos de espera durante la elaboración de cada capa de la estructura multicapas de p-Si. Este método ayuda a mantener el contraste de porosidad, y por tanto de índices de refracción, en

las últimas capas de una estructura multicapas de p-Si, como se puede observar en la Figura 2.16. Lo anterior es de gran utilidad en estructuras de p-Si que para sus aplicaciones requieren de varias micras de espesor, en las que se presentan problemas de restricción de flujo, tanto de electrolito como de huecos electrónicos en la oblea de silicio cristalino, durante el ataque electroquímico.

Al incidir luz “de canto” a 25° en las multicapas de p-Si fabricadas, a longitudes de onda correspondientes a los bordes de su segunda y cuarta brecha fotónica, se observó una desviación de la luz transmitida a un ángulo negativo con respecto al ángulo de incidencia. Las imágenes obtenidas a la salida de las multicapas en el ángulo negativo se observan en la Figura 3.7. Las longitudes de onda en las que se observó este efecto anómalo son: 633 y 1350 nm, para polarizaciones TE y TM [66]. Esta desviación de la luz coincide con la observada en simulaciones numéricas realizadas con las condiciones experimentales de las multicapas de p-Si utilizadas (Ver Figura 3.4). Estos resultados muestran una conducta anómala de la luz, pero no puede afirmarse que se trate de un efecto de refracción negativa, debido a la dirección final del rayo de luz refractado al salir del material.

Al incidir de forma oblicua en una estructura multicapas de p-Si, a longitudes de onda correspondientes a los bordes de su cuarta brecha de energía: 580 a 630 nm, se observaron dos patrones de círculos concéntricos o anillos. Uno de los patrones se encontró del lado del haz reflejado, y se llamó rayo reflejado anómalo. El otro patrón se ubicó a un ángulo negativo con respecto al rayo de luz transmitido, y se definió como rayo transmitido anómalo. En ambos casos los patrones se presentaron cerca de la normal a la estructura multicapas de p-Si. Lo anterior se puede apreciar en la Figura 4.4. Estos patrones anómalos se observaron para un intervalo de ángulos de incidencia de la luz de 25° a 60° . El ángulo en el que se definen mejor los patrones es 40° . La intensidad de los patrones es suficiente para observarse a simple vista. Los patrones anómalos son función del ángulo incidente y la longitud de onda de la luz utilizada (Ver Figura 4.5).

Estos patrones son el resultado de un efecto combinado de generación de ondas secundarias, debido a la rugosidad entre las capas de la estructura multicapas, y un filtraje espacial debido a la estructura de bandas de energía de la multicapa de p-Si. Este tipo de efectos puede utilizarse en aplicaciones de filtraje espacial, y enfatiza la importancia de estudiar los efectos de las imperfecciones en cristales fotónicos en la dispersión de la luz a través de los mismos [70].

En resumen en esta tesis se encontraron efectos anómalos de la transmisión de la luz en multicapas de p-Si. Estos comportamientos están determinados por la estructura de bandas del PC 1D, es decir por su periodicidad. Los efectos anómalos fueron observados en los bordes de las brechas fotónicas pares. Se observaron

diferentes efectos de acuerdo a la forma en la que incide la luz en la estructura multicapas. El comportamiento de la luz depende de la geometría utilizada en el experimento, de forma que, por ejemplo, al incidir "de canto" se tiene un número adicional de reflexiones, y un comportamiento bidimensional mientras que al incidir de forma oblicua el problema de la propagación de la luz es un problema unidimensional. El trabajo aquí desarrollado tiene aplicaciones potenciales en dispositivos ópticos, con la ventaja de que con un mismo material, de sencilla elaboración, se pueden reproducir los efectos anómalos deseados para diferentes longitudes de onda [9, 66, 70].

Para un trabajo futuro, es necesario realizar trabajo teórico y experimental que ayude a una mejor comprensión de los efectos anómalos de la transmisión de la luz encontrados. De igual forma se propone la búsqueda de un efecto de refracción negativa al incidir "de canto" en una multicapa de p-Si autosoportada, a longitudes de onda cercanas a los bordes de sus brechas de energía pares. Para realizar lo anterior es necesario resolver el problema de colimación que se presenta durante los experimentos. Así mismo es viable realizar el desarrollo de dispositivos ópticos basados en este tipo de transmisión anómala de la luz [9, 66, 70].

Apéndice A:

Método de elementos finitos

El comportamiento de la luz en un cristal fotónico (PC) se puede describir a través de las ecuaciones de Maxwell [2] si se incluyen las relaciones constitutivas y las condiciones de frontera adecuadas. Resolver las ecuaciones de Maxwell en cristales bi y tridimensionales requiere implementar métodos numéricos que ayuden a aproximar la solución real. Al incidir luz “de canto” en un cristal fotónico unidimensional (PC 1D), éste se comporta de forma bidimensional. Lo anterior se puede ver en la representación esquemática de la Figura 1.4. Para aproximar las ecuaciones de Maxwell cuando la luz incide “de canto” en un PC 1D, en esta tesis se utilizó el método de elementos finitos.

El método de elementos finitos consiste en dividir el sistema físico que se desea estudiar en un número determinado o finito de elementos, es decir, en discretizar el espacio. Estos elementos forman una red o malla sobre la geometría del sistema físico estudiado. Al discretizar este sistema y resolver las ecuaciones asociadas a cada uno de los elementos se puede obtener la solución del sistema completo. De manera general, para obtener la solución del sistema completo se utiliza la siguiente metodología: generación de la geometría, discretización del sistema, selección del tipo de elemento, asignación de las propiedades del material o materiales, definición las condiciones frontera, y solución del conjunto de ecuaciones. Para implementar los pasos anteriores se utilizó el software comercial FEMLAB. Este programa contiene una sección especializada en electrodinámica, en la que se encuentran discretizadas las ecuaciones de Maxwell para diferentes geometrías. Para la versión más reciente de FEMLAB: COMSOL, esta sección se tiene al se-

leccionar el módulo: RF Module. Para reproducir la geometría de la multicapa primero se eligen los ejes de coordenadas sobre los que se define la multicapa. Estos se definen al seleccionar la opción **Options** del menú y posteriormente **2D Axes/Grid Settings**. En seguida se seleccionan en orden consecutivo las opciones **Model Navigator**, **Space Dimension** y **2D**. Con la herramienta **Draw** se dibujan dos rectángulos que representan un período del PC 1D, aquí se incluyen las condiciones experimentales de espesor de las capas de la estructura multicapas. Esta unidad fundamental se copia (Ctrl C) y se pega (Ctrl V) hasta completar el número total de capas de la estructura: 80 bicapas.

Definida la multicapa se selecciona el tipo de elemento con el que se va a discretizar las misma, es decir la malla. FEMLAB contiene generadores de mallas que son sencillos de implementar. Las características de la malla se definen con ayuda de la ventana **Free Mesh Parameters** que se encuentra dentro de la opción del menú **Mesh**. En esta simulación se utilizaron triángulos de 70 nm para generar la malla. Las condiciones de frontera se definen con la ayuda de la opción **Boundary Settings** para el dominio y **Subdomain Settings** para el subdominio. Para introducir las propiedades del material usado en las capas se utilizaron los valores predeterminados para el silicio que se encuentran en la librería del programa en la ventana **Subdomain Settings** en la opción **Materials/Coefficients Library**. Una vez definidas las condiciones de la malla, del material y de la frontera, se calculan los valores propios de las ecuación principales, al utilizar la opción **Eigenvalue** de la ventana **Solver Parameters**.

Este procedimiento se llevó a cabo para 3 diferentes longitudes de onda, 419 nm, 633 nm y 1350 nm definidas con las condiciones iniciales de frontera en la opción **Boundary Settings**. Las longitudes de onda evaluadas corresponden a los bordes de las bandas pares para las multicapas estudiadas (Ver Capítulo 3). Se despreciaron las pérdidas por absorción, y se consideró que la interfaz entre las capas era plana. Se tomaron en cuenta las polarizaciones TE y TM. El ángulo de incidencia de la luz monocromática fue variado desde 0^0 (ver Figura 3.3), hasta advertir un efecto de refracción negativa. Al seguir este procedimiento, se observó que para un ángulo de incidencia de 25^0 , en la frontera de las multicapas, las ondas planas se refractan como si presentaran una refracción negativa (ver Figura 3.4).

Para una información más detallada sobre las opciones de simulación de FEMLAB (ahora COMSOL) es recomendable leer el manual de usuario del programa

Apéndice B: Artículos Publicados

Anomalous patterned scattering spectra of one-dimensional porous silicon photonic crystals

M. B. de la Mora,^{1,*} J. A. del Río,^{1,5} R. Nava,¹ J. Tagüeña-Martínez,¹
J. A. Reyes-Esqueda,² A. Kavokin,³ J. Faubert,⁴ and J. E. Lugo⁴

¹*Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México
Privada Xochicalco S/N, Temixco, 62580 Morelos, México*

²*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito de la Investigación
Científica Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F. México*

³*School of Physics and Astronomy, University of Southampton
Highfield, Southampton SO17 1BJ, UK*

⁴*Visual Psychophysics and Perception Laboratory, School of Optometry,
University of Montreal, Montreal, H3C3J7 Canada*

⁵*Also in Centro de Ciencias de la Complejidad, Universidad Nacional Autónoma de México*

*mbmom@cie.unam.mx

Abstract: Far-field secondary emission spectra of free standing samples of one-dimensional porous silicon photonic crystals show characteristic co-focal rings centered close to the structure normal plane. The rings appear when the frequency of picoseconds excitation laser pulses is tuned into the edges of the fourth photonic band gap. They can be clearly distinguished from the typical reflected and transmitted light for an oblique incidence geometry. The rings number depends on the excitation frequency and the incidence angle. We explain these anomalous spectral features of porous silicon structures by the spectral filtering of light elastically scattered inside the photonic structure by the narrow photonic bands. The elastic scattering of light due to the photonic disorder in the structure causes the appearance of secondary waves propagating in any direction. But only those waves which fall into the allowed photonic bands may penetrate through the whole structure and move through its front or back surfaces. The observed patterned secondary emission is an example of efficient photonic engineering by simple means of multilayer porous silicon structures.

© 2010 Optical Society of America

OCIS codes: (160.2710) Materials; (260.2030) Physical optics.

References and links

1. E. Yablonovitch, "Photonic band-gap structures," *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 283–295 (1993).
2. H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawakami, "Superprism phenomena in photonic crystals," *Phys. Rev. B* **58**, 10096–10099 (1998).
3. E. Cubukcu, K. Aydin, E. Ozbay, S. Foteinopoulou, and C. M. Soukoulis, "Negative refraction by photonic crystals," *Nature* **423**, 604–605 (2003).
4. M. Notomi, "Theory of light propagation in strongly modulated photonic crystals: Refractionlike behavior in the vicinity of the photonic band gap," *Phys. Rev. B* **62**, 10696–10705 (2000).
5. B. Gralak, S. Enoch, and G. Tayeb, "Anomalous refractive properties of photonic crystals," *J. Opt. Soc. Am. A* **17**, 1012–1020 (2000).
6. W. Bogaerts, P. Bienstman, D. Taillaert, R. Baets, and D. De Zutter, "Out-of-plane scattering in photonic crystals," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **13**, 565–567 (2001).

7. P. C. Ingrej, K. I. Hopcrafta, and E. Jakemana, "Negative refraction and rough surfaces: A new regime for lensing," *Opt. Commun.* **283**, 1188–1191 (2010).
8. V. Agarwal, J. A. del Río, G. Malpuech, M. Zamfirescu, A. Kavokin, D. Coquillat, D. Scalbert, M. Vladimirova, and B. Gil, "Photonic Bloch Oscillations in porous silicon optical superlattices," *Phys. Rev. Lett.* **92**, 097401 (2004).
9. R. Nava, J. Tagüeña-Martínez, J. A. del Río, and G. G. Naumis, "Perfect light transmission in Fibonacci arrays of dielectric multilayers," *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 155901–155906 (2009).
10. J. E. Lugo, B. de la Mora, R. Doti, R. Nava, J. Tagüeña, A. del Río, and J. Faubert, "Multiband negative refraction in one-dimensional photonic crystals," *Opt. Express* **17**, 3042–3051 (2009).
11. Z. Wei, H. Li, C. Wu, Y. Cao, J. Ren, Z. Hang, H. Chen, D. Zhang, and C. T. Chan, "Anomalous reflection from hybrid metamaterial slab," *Opt. Express* **18**, 12119–12126 (2010).
12. M. Gerken and D. A. B. Miller, "Wavelength demultiplexer using the spatial dispersion of multilayer thin-film structures," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **15**, 1097–1099 (2003).
13. V. Agarwal and J. A. del Río, "Filters, mirrors and microcavities from porous silicon," *Int. J. Mod. Phys. B* **20**, 99–110 (2006).
14. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, "The structural and luminescence properties of porous silicon," *J. Appl. Phys.* **82**, 909–965 (1997).
15. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, "Porous silicon: a quantum sponge structure porous silicon based optoelectronics," *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1–126 (2000).
16. P. M. Fauchet, L. Tsybeskov, C. Peng, S. P. Duttagupta, J. von Behren, Y. Kostoulas, J. M. V. Vandyshev, and K. D. Hirschman, "Light-emitting porous silicon: materials science, properties, and device applications," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **1**, 1126–1139 (1995).
17. A. Kavokin, G. Malpuech, and I. Shelykh, "Negative refraction of light in Bragg mirrors made of porous silicon," *Phys. Lett. A* **339**, 387–392 (2005).
18. Y. Kanemitsu, H. Uto, and Y. Masumoto, "Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: size dependence of absorption spectra in Si nanometer-sized crystallites," *Phys. Rev. B* **4**, 2827–2830 (1993).
19. M. B. de la Mora, O. A. Jaramillo, R. Nava, J. Tagüeña-Martínez, and J. A. del Río, "Viability study of porous silicon photonic mirrors as secondary reflectors for solar concentration systems," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1218–1224 (2009).
20. P. Yeh, "Bloch waves and band structures," in *Optical Waves in Layered Media*, (Wiley-Interscience Publication, 1988), pp. 119–134.
21. F. García-Santamaría, J. F. Galisteo-López, P. V. Braun, and C. López, "Optical diffraction and high-energy features in three-dimensional photonic crystals," *Phys. Rev. B* **71**, 95112–95117 (2005).

1. Introduction

Photonic crystals (PC) are periodic structures which enable controlling the propagation of light [1]. In a PC light travels as Bloch waves and its propagation is mainly influenced by the PC's photonic band structure. Atypical light propagation in PC, close to the band gaps, including the superprism effect [2] and negative refraction behavior [3, 4, 5], has been reported by several authors. For a better understanding of this kind of anomalous behaviors, it is important to consider the effect of the imperfections in the PC periodic structure, which produce light scattering. Even perfect photonic slabs can show intrinsic scattering losses when the Bloch modes are not fully confined [6]. In spite of the scattering losses, sometimes it is possible to take advantage of the imperfections in PC for engineering optical applications as lenses [7]. In this work, we analyze the transmission behavior of light at the edges of the fourth photonic band gap in a Bragg mirror, which is the simplest one-dimensional photonic crystal (1D PC) made of porous silicon (p-Si) [8, 9]. Recently, we performed an experiment in one of these structures which gave some hints of an anomalous transmission [10]. In such experiments, the 1D PC of p-Si was on a crystalline silicon base. We decided to improve those results by using this time free standing samples. Here, we consider not just the peculiarities of the behavior of light close to the edge of photonic band gaps, but also the influence of the inhomogeneities in our 1D PC. Even if we have a 1D PC with high optical quality, some inhomogeneities due to the roughness are present, modifying the transmission of light by elastic scattering. This produces secondary waves propagating isotropically. Only those ones which belong to the allowed photonic bands would penetrate through the whole structure and move to its front or back surfaces.

In our experiments with the free standing samples, we found now two anomalous patterns: one placed close to the reflected ray and the other one in the transmission region but with a negative angle. These patterns showed illuminated and dark zones. These illuminated and dark zones correspond to the secondary waves, which either propagate within the allowed bands, or decay within the photonic band gaps, respectively. The number of rings in these patterns changes as a function of the angle of incidence and wavelength. This selective behavior could be useful for space filtering applications [11, 12], with the additional advantage that these p-Si structures are easily modified by varying the etching conditions, allowing to tune of such selective behavior [13].

2. One-dimensional porous silicon photonic structures.

The p-Si can be produced by electrochemical etching of crystalline Si in an HF solution. Anodization begins when a constant current is applied between the silicon wafer and the electrolyte [14]. Our multilayers were fabricated with p-type Si wafers (resistivity of 0.001-0.005 $\Omega\text{-cm}$ and (100) orientation), etched in an HF solution within a Teflon cell. The electrolyte was composed of HF, ethanol and glycerol in a volume ratio of 3:7:1. Before the electrochemical etching, on one side of the Si wafer an aluminum film was deposited and then heated at 550^oC during 15 min in a nitrogen atmosphere to make an electrical contact [13]. Because the electrochemical attack concentrates on the pore tip, by alternating the applied current, layers of different porosity and, as a consequence, different refractive indices can be produced [15]. The current density applied during the electrochemical etching of our samples was alternated from 1.5 mA/cm² (low porosity layer) to 40 mA/cm² (high porosity layer). We have experimentally measured the refractive indices of single p-Si layers, made under the same electrochemical conditions as the multilayers samples, from the interference fringes of their reflectance spectrum [16]. Reflectivity spectra of the samples were measured with a Shimadzu UV-3101 UV-VIS-NIR scanning spectrophotometer at 5^o of incidence. Here we study a periodic structure containing 40 layers of low and high porosity. The thickness of each kind of layer was measured by scanning electron microscopy (SEM). The refractive indices in the structure are $\eta_a=2.6$ and $\eta_b=1.4$, for the low and high porosity layers of thickness $a=300$ nm and $b=278.57$ nm, respectively. The etching times are $t_a=333$ s and $t_b=14.9$ s for the layer a and b , respectively. The half-Bragg relation between optical paths $\eta_b b = \eta_a a/2$ is satisfied in our structure [17]. In order to obtain free standing samples, after anodization, we abruptly increase the current density up to about 400mA/cm² during 4 s [18]. After, the sample is submerged in ethanol during 10 minutes. The sample floats in ethanol, although sometimes it requires the use of a cutter to free it. Then, the previously dried free standing sample is located in a holder which is a plastic frame. The thickness of a typical p-Si free standing sample is around 12 μ m. We can appreciate from the reflectivity spectrum (Fig. 1) that the photonic bands are well defined. However, interfaces between layers are not completely smooth, as it can be observed in the SEM images (Fig. 2). This fact influences the behavior of the transmitted light in p-Si multilayers, as it will be discussed below.

3. Study of the outcoming light of a p-Si Bragg mirror

Once we obtained the p-Si multilayers samples, we characterized the behavior of the transmitted and reflected light through these systems. The setup of our experiment is shown in Fig. 3, where light enters at different incidence angles with respect to the normal of the multilayer system. The p-Si multilayer sample was illuminated by a pulsed tunable laser (Component 1, PG401/SH EKSPLA), which allows us to choose a specific wavelength. The light was redirected to the sample by using a set of mirrors (Component 2, 66415, Oriel). The sample was placed on a system of two rotating stages (Component 8, 488 Newport) in order to select the

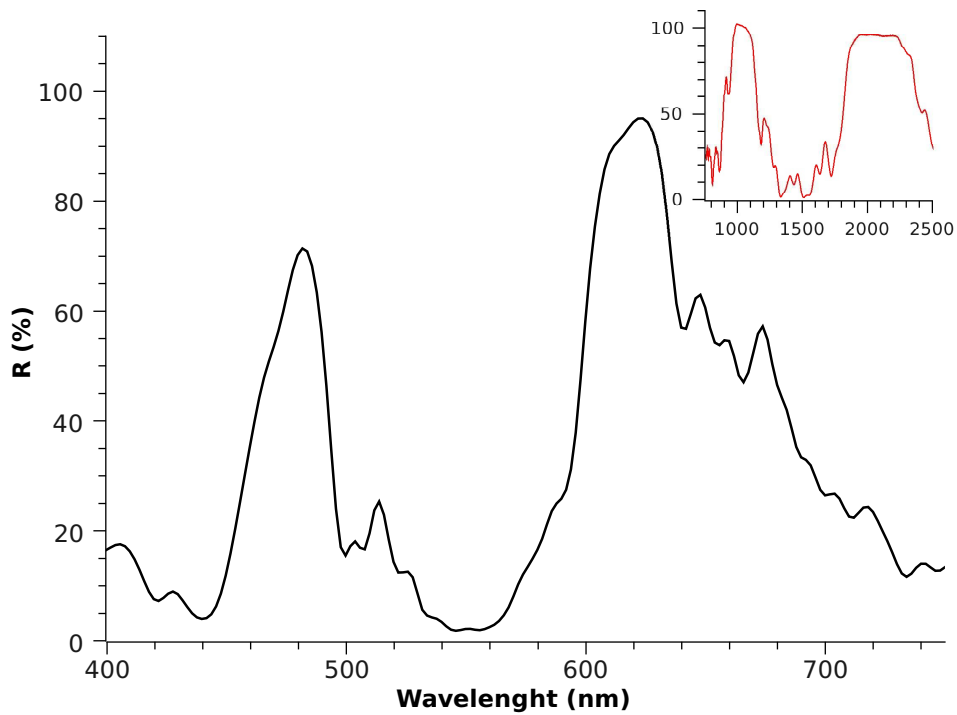


Fig. 1. Reflectivity of the p-Si multilayer showing two stop bands in the spectral range of visible light with the experimental conditions described in this section. The inset shows reflectivity spectrum of another pSi-sample designed to have stop bands in the infrared range.

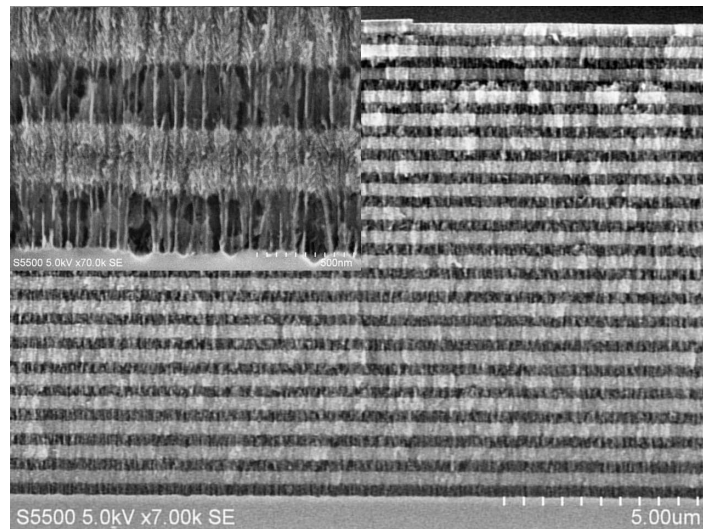


Fig. 2. SEM images of a p-Si multilayer as prepared.

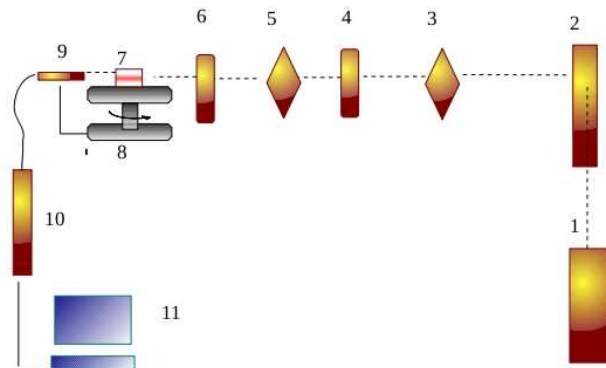


Fig. 3. A schematic design of our experimental setup for the transmission measurements. (1) Tunable pulsed laser, (2) Set of mirrors, (3) Polarizer, (4) Waveplate $\lambda/2$, (5) Polarizer, (6) Diaphragm of 1 mm of diameter, (7) Free standing sample of p-Si, (8) Arrangement of two rotary stages, (9) Optical fiber, (10) Spectrophotometer, (11) Computer.

angle of incidence of the incoming light. The angular resolution in the rotatory system is 2 degrees. To collimate the size of the incident beam of light, a diaphragm of 1 mm of diameter (Component 6, Newport) was located at 2 cm of the sample. To detect the light, an optical fiber was placed in the inferior rotary stage (Component 9, P1000-2-UV-VIS, Ocean Optics), which let us scan the intensity of the light coming out at different angles. The optical fiber was connected to a spectrophotometer (Component 10, USB 2000+ Ocean Optics). The TE or TM polarization was selected by using two linear polarizers and a waveplate $\lambda/2$ (Components 3, 5 and 4, respectively 10GL08, Newport). The light intensity measurements were collected in a computer (Component 11) connected to the spectrophotometer. We have specifically scanned the wavelength range from 580 to 630 nm in steps of 10 nm. This wavelength range includes the fourth photonic band gap and parts of the 3rd and 4th allowed photonic bands of our p-Si Bragg mirror. The range of the measured incidence angles goes from 5^0 to 60^0 in steps of 5^0 , for each wavelength.

4. Results and discussion

Besides the expected reflected and transmitted rays, we clearly observed a couple of anomalous rays (Fig. 4). These rays formed a kind of interference pattern. The pattern center of both anomalous rays was located close to the normal direction of the plane of the sample. The anomalous reflected ray was found in the direction of the ordinary reflected ray, while the anomalous transmitted ray light was observed in the opposite direction to the ordinary refracted ray. This effect was observed in the range of angles from 25^0 to 60^0 . The optimum angle to appreciate this phenomenon was 40^0 . When these rays were projected on a screen in the far-field regime, it could be seen that they were composed of several co-focal rings, as it is schematically shown in front of Fig. 4. The number of rings depends on the angle of incidence and the wavelength. Fig. 5 shows the change observed in the interference pattern as a function of the

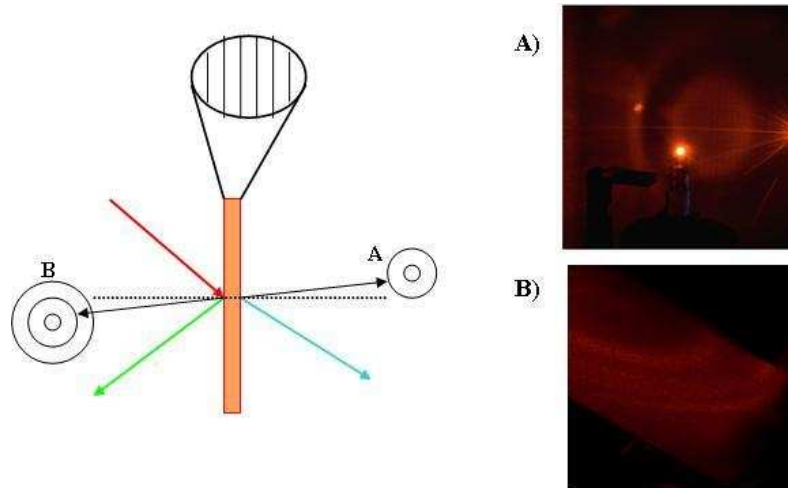


Fig. 4. Schematic representation of the light coming out from the p-Si multilayers. It shows the incident (red line), reflected ray (green line) and the refracted (blue line) rays. Part A) corresponds to the anomalous transmitted pattern, while part B) to the anomalous reflected pattern.

wavelength for the anomalous transmitted ray. In order to explain this surprising effect we have explored different possibilities. First, the negative refraction is not expected to occur in this experimental geometry, and it may not be a cause of the observed anomalous pattern. We note however, that in the case of negative refraction the refracted beam would go out of the sample on the opposite side from the normal direction with respect to the conventional transmitted light, which is indeed observed in our experiment. It is also clear that it is not a nonlinear effect, as the laser fluence measured at the entrance to the sample has an average value of 29.28 W/m^2 , which is too low to induce nonlinear contributions [19]. Therefore, we argue that the causes for the rings that we observed are two: the elastic scattering of light inside the 1D PC of p-Si and the wave vectors selection of the scattered light performed by the photonic bands. If the multiple layers of our system were completely smooth (see Fig. 2), these anomalous scattered light would not be seen. However, there is an inevitable roughness at the interfaces between the layers of different porosity, which scatters elastically the transmitted light. The scattered light goes then in all directions, with its frequency conserved (Rayleigh scattering). Nevertheless, it can have all values of the in-plane component of the wave vector between 0 and the wave vector of the incident light k . Only the modes which have the values of k within the allowed photonic bands may propagate and eventually leave the p-Si multilayer. Those components of the scattered light which fall into photonic gaps cannot propagate and are filtered out. For wavelengths close to the band edge of one of the upper photonic bands, a ring structure of secondary emission appears. From this qualitative analysis, we conclude that we have observed a pattern related to the in-plane band structure of our 1D PC of p-Si.

To proceed with a quantitative analysis of the effect, in Fig. 6 we show the in-plane band structure of a 1D PC of p-Si, prepared as described in Section 2, in TE polarization. Here, we considered the relation of the frequency ω as a function of β in units of c/Λ , where c is the velocity of light and $\Lambda = a + b$ is the period of the Bragg mirror of p-Si, here a and b are the thickness of the low and high porosity layers, respectively. The values of β correspond to the in-plane component of the wave vector k , in units of $1/\Lambda$. We used a typical dispersion relation

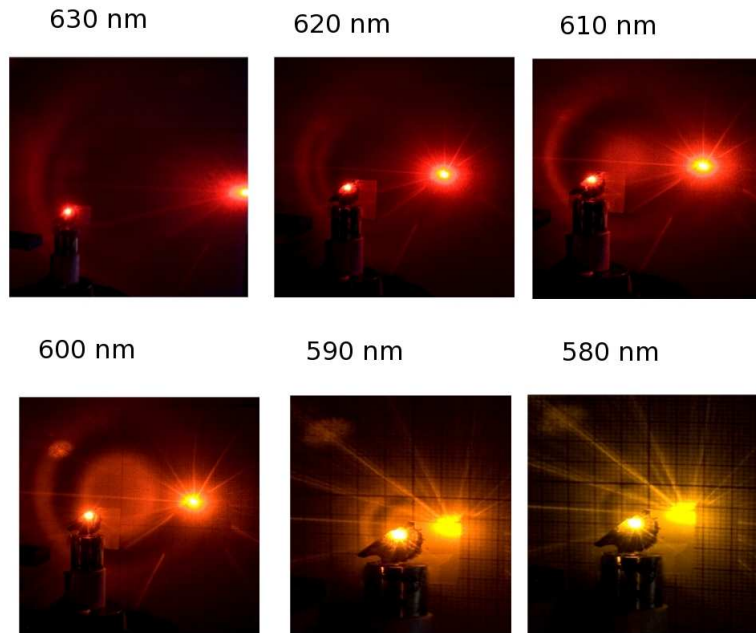


Fig. 5. Interference patterns of anomalous transmitted light at different wavelengths, for an angle of incidence of 40° in TE polarization.

for a periodic layer medium [20]. If we study the constant frequency line at $\omega = 6c/\Lambda$ (i. e. 600 nm), corresponding to the image in the right part of Fig. 6 taken in the transmission geometry at the wavelength of 600 nm and angle of incidence of 40° , we can readily reconstruct the observed ringed structure. One can see that, at this wavelength and low angles, light propagates poorly since it is into the edge of the 4th allowed band (shown by color). At higher angles, it propagates freely within the 4th allowed band, which is responsible for the inner ring that we observe. The dark ring corresponds to the photonic gap between the 3rd and the 4th allowed bands, and the second bright ring corresponds to the 3rd allowed band. A similar behavior was observed in TM polarization (Fig. 7), but the intensity of the transmitted light was lower, the allowed photonic bands in TM polarization are quite narrow. The intensity of the secondary emission as a function of the detection angle is shown in Fig. 7 for TE and TM polarizations. In both polarizations we have observed two maxima, which correspond to the inner and outer two rings in the observed pattern. The negative values of the angles, shown at the horizontal axis of Fig. 7, indicate that the emission has been detected on the other side of the normal to the plane of the sample with respect to the conventional refraction. This kind of behavior was observed in all of our experiments, which were performed on several samples grown under similar conditions. Similar patterns have been reported for three dimensional PC's [21], but in that case they do not show multiple anomalous rays. In the inset of the Fig. 7, we show the normalized spatial power distribution due to the photonic structure: the experimental distribution and a finite element simulation (COMSOL 3.4) of the same distribution. The simulation is done for an ideal 1D-PC

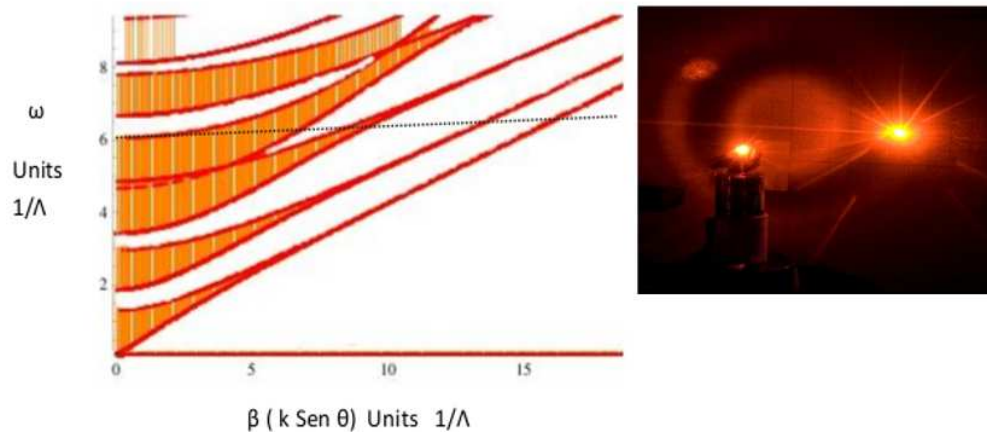


Fig. 6. In-plane photonic band structure of a 1D PC of p-Si, prepared as described in Section 2, in TE polarization. The scattered light travels at different angles finding allowed (color zones) and forbidden bands (white zones). The constant line corresponds to $\omega=6$ (600 nm). Only the modes which propagate within allowed bands can leave the sample, which is why the observed pattern of secondary emission appears (inset).

and it uses the same refractive indices, thickness and number of layers as our experiments (TE polarization). In the simulation, we scanned incidence angles ranging from 0^0 to 45^0 degrees to have the same angular bandwidth as in the experiments. The power distribution is calculated at the structure output and the output angle value is obtained (with a maximum error of 5%) for each incidence angle. Qualitatively, the simulation shows a similar spatial power distribution, which indicates that the secondary emission spectra we have observed is due to the photonic band structure.

5. Final remarks

In summary, we have observed anomalous transmission and reflection of light through a porous silicon Bragg mirror, at the wavelengths corresponding to the edge of its fourth allowed photonic band. These anomalous rays form co-focal rings close to the normal to the sample. The number of rings in each pattern is a function of the wavelength. These anomalous patterns are present for a range of incidence angles going from 25^0 to 60^0 . This anomalous behavior is related to the combined effect of scattering of light by the inhomogeneities of our periodical photonic structure and of spectral filtering of the scattered light by the photonic bands. This observation points out the importance of the effects of the imperfections in the behavior of light near the edges of the photonic bands in PC's. The anomalous reflected pattern could be useful for applications in optical devices [11]. Due to their selective behavior, both anomalous signals can be used for optical filtering of light. The simplicity of our structure and the possibility of modifying the band structure by just adjusting the etching parameters, offers the possibility of studying this phenomenon at different wavelengths, including the infrared region (see inset of Fig. 1).

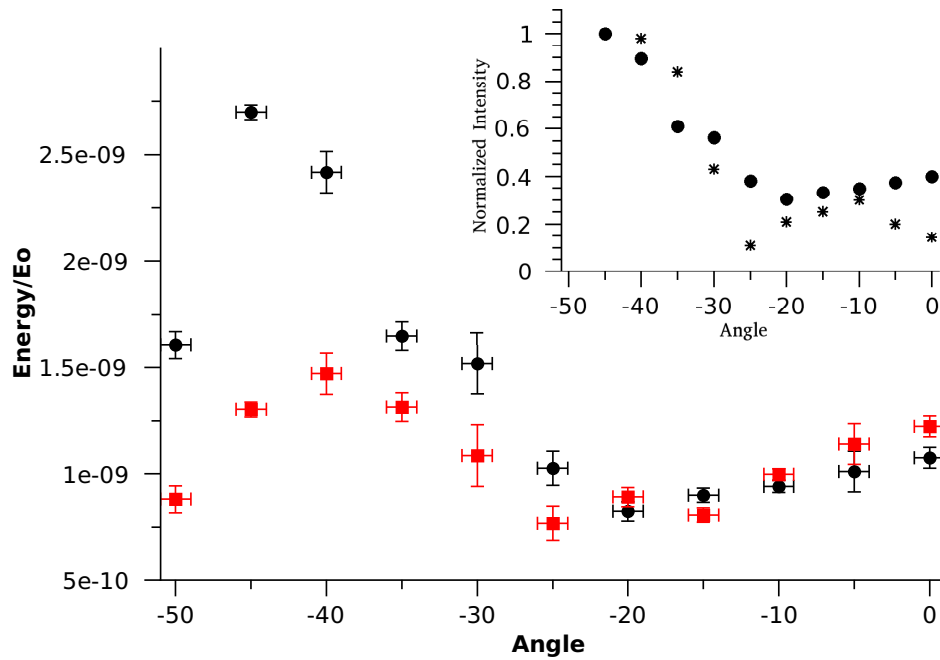


Fig. 7. The intensity of the outgoing light as a function of the detection angle for $\omega=6$ (600 nm), for TE (black) and TM (red) polarization. The angle of incidence is 40° . In inset we present the comparison between simulation (*) and experiments (•) for TE.

Acknowledgments

We acknowledge the work of José Campos for SEM images and Roberto Gleason for technical support in the optical experiments. We also acknowledge the financial support from PAPIIT-UNAM through grants IN106510 and IN108510 and from CONACyT through grant 80019. M. B. de la Mora acknowledges financial support from CONACyT through scholarship 202231. We thank also the support from EU ITN CLERMONT4 grant and the University of Rome II. J. E. Lugo and J. Faubert thank the support of NSERC-Essilor Research Chair and an NSERC operating grant.

Multiband negative refraction in one-dimensional photonic crystals

J.E. Lugo¹, B. de la Mora^{1,2}, R. Doti¹, R. Nava², J. Tagueña², A. del Rio² and J.Faubert^{1*}

¹Visual Psychophysics and Perception Laboratory, School of Optometry, University of Montreal, C.P. 6128 succ.

Centre Ville, Montreal, Quebec, Canada H3C3J7. <http://vision.opto.umontreal.ca>

²Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Temixco 62580, Morelos, Mexico

*Corresponding author: jocelyn.faubert@umontreal.ca

Abstract: We simulate a lossless one-dimensional photonic crystals (1D-PC) structure and show that negative refraction could be present near the low frequency edge of at least the second, fourth and sixth bandgaps. We experimentally demonstrate for the first time negative refraction in strongly modulated porous silicon 1D-PC in the visible and near infrared regions. This 1D-PC structure may allow the realization of short-focus Veselago lenses in different optical bands. An advantage of our structure is its simplicity allowing for cheap and rapid fabrication of samples.

©2009 Optical Society of America

OCIS codes:(260.2110) Electromagnetic optics; (080.3630) Lenses; (120.2440) Filters; (160.4236) Nanomaterials; (160.5298) Photonic crystals.

References and links

1. V. G. Veselago, "The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of permittivity and permeability," *Sov. Phys. USPEKHI* **10**, 509 (1968).
2. J. B. Pendry, "Negative refraction makes a perfect lens," *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3966-3999 (2000).
3. D. F. Sievenpiper, M. E. Sickmiller, and E. Yablonovitch, "3D wire mesh photonic crystals," *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2480-2483 (1996).
4. A. V. Kavokin, G. Malpuech, and I. Shelykh, "Negative refraction of light in Bragg mirrors made of porous silicon," *Phys. Lett. A* **339**, 387-392 (2005).
5. V. M. Agranovich, Y. R. Shen, R. H. Baughman, and A. A. Zakhidov, "Linear and non linear wave propagation in negative refraction metamaterials," *Phys. Rev. B* **69**, 165112 (2004).
6. P. V. Parimi, W. T. Lu, P. Vodo, J. Sokolo, J. S. Derov, and S. Sridhar, "Negative refraction in 1D photonic crystals," *Phys. Rev. Lett.* **92**, 127401 (2004).
7. H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawakami, "Superprism phenomena in photonic crystals," *Phys. Rev. B* **58**, R10096 (1998).
8. E. Cubukcu, K. Aydin, E. Ozbay, and S. Soukoulis, "Subwavelength Resolution in a Two-Dimensional Photonic-Crystal-Based Superlens," *Phys. Rev. Lett.* **91**, 207401 (2003).
9. C. Luo, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and J. B. Pendry, "Subwavelength imaging in photonic crystals," *Phys. Rev. B* **68**, 045115 (2003).
10. H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamura, T. Sato, and S. Kawakami, "Self-collimating phenomena in photonic crystal," *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1212 (1999).
11. E. Cubukcu, K. Aydin, E. Ozbay, S. Foteinopoulou, and C. M. Soukoulis, "Negative refraction by photonic crystals," *Nature* **423**, 604 (2003).
12. P. V. Parimi, W. T. Lu, P. Vodo, and S. Sridhar, "Photonic crystals: Imaging by flat lens using negative refraction," *Nature* **426**, 404 (2003).
13. A. Berrier, M. Mulot, M. Swillo, M. Qiu, L. Thylén, A. Talneau, and S. Anand, "Negative Refraction at Infrared Wavelengths in a Two-Dimensional Photonic Crystal," *Phys. Rev. Lett.* **93**, 073902 (2004).
14. E. Schonbrun, Q. Wu, W. Park, T. Yamashita, C. J. Summers, M. Abashin, and Y. Fainman, "Wave front evolution of negatively refracted waves in a photonic crystal," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 041113 (2007).
15. R. Moussa, S. Foteinopoulou, L. Zhang, G. Tuttle, K. Guven, E. Ozbay, and C. M. Soukoulis, "Negative refraction and superlens behavior in a two-dimensional photonic crystal," *Phys. Rev. B* **71**, 085106 (2005).
16. C. Luo, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and J. B. Pendry, "Negative refraction without negative index in metallic photonic crystals," *Opt. Express* **11**, 746 (2003).
17. S. Foteinopoulou and C. M. Soukoulis, "Electromagnetic wave propagation in two-dimensional photonic crystals: A study of anomalous refractive effects," *Phys. Rev. B* **72**, 165112 (2005).

18. C. Yuan Yuan, H. Z. Ming, S. J. Long, L. C. Fang, and Q. Wang, "Frequency bands of negative refraction in finite one-dimensional photonic crystals," *Chin. Phys.* **16**, 173 (2007).
 19. P. Vodo, P. V. Parimi, W. T. Lu, S. Sridhar, and R. Wing, "Microwave photonic crystal with tailor made negative refractive index," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1858 (2004).
 20. Z. Feng, X. Zhang, Y. Wang, Z. Y. Li, B. Cheng, and D. Z. Zhang, "Negative Refraction and Imaging Using 12-fold-Symmetry Quasicrystals," *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247402 (2005).
 21. M. Notomi, "Negative refraction in photonic crystals," *Opt. Quantum Electron.* **34**, 133 (2002).
 22. G. Boedecker and C. Henkel, "All-frequency effective medium theory of a photonic crystal," *Opt. Express* **11**, 1590 (2003).
 23. R. Srivastava, B. K. Thapa, S. Pati, and S.P. Ojha, "Negative refraction in 1D photonic crystals," *Solid State Commun.* **147**, 157–160 (2008).
 24. J. Yao, Z. Liu, Y. Liu, Y. Wang, C. Sun, G. Bartal, A. M. Stacy, and X. Zhang, "Optical Negative Refraction in Bulk Metamaterials of Nanowires," *Science* **321**, 930 (2008).
 25. R. Nava, M. B. de la Mora, J. Tagüeña-Martínez, and J. A. del Río, "Refractive index contrast in porous silicon multilayers," *Phys. Status Solidi A* (To be published).
 26. L. Pavesi, "Porous silicon dielectric multilayers and microcavities," *La Rivista del Nuovo Cimento* **20**, 1 (1997).
 27. W. Q. Zhang and F. Yang, "Negative refraction at various crystal interfaces," *Opt. Commun.* **281**, 3081-3086 (2008).
 28. S. Foteinopoulou, E. N. Economou, and C. M. Soukoulis, "Refraction in Media with a Negative Refractive Index," *Phys. Rev. Lett.* **90**, 107402 (2003).
-

1. Introduction

Negative refraction of light is widely discussed now as a tool to achieve short focus Veselago lenses [1]. These lenses have been realized in the microwave region [2,3], but visible light remains an unsolved problem up to now. There are present discussions as to how veselago lenses could be achieved for visible light. A few natural candidates for achieving this include metamaterials, plasmonic modes and photonic crystals [4]. Metamaterials are materials composed of metal/dielectric composites that present negative refraction in the far-field regime [5]. However, the absorption loss in the metal limits potential optical applications. Photonic crystals (PC) are artificial structures that show an extraordinary strong nonlinear dispersion at wavelengths close to the bandgap. Under certain conditions, they abnormally refract the light as if they had a negative refractive index [6-9]. A PC can even focus diverging light owing to the negative refraction at the flat boundary [10]. Negative refraction has been observed in two-dimensional PC (2D-PC) into the microwave and infrared region [6,11-15]. Extensive numerical [9,16-18] and experimental studies [19-21] have provided a better understanding of negative refraction in photonic crystals. For instance, when light propagation in strongly modulated, 2D-PC becomes refraction-like in the vicinity of the photonic bandgap. Such a crystal behaves like a material having an effective refractive index controllable by the band structure. Boedecker and Henkel [22] found that the simple one-dimensional (1D) Kronig–Penney model provided an exactly soluble example of a photonic crystal with negative refraction. Recently it has been theoretically shown that negative refraction in 1D-PC may occur near the low frequency edge of the second and fourth bandgaps [18,23]. Moreover creating photonic crystals that exhibit negative refraction for visible light remains a major challenge because of fabrication difficulties and, up to today, negative refraction at visible wavelengths has been shown only in bulk metamaterials of nanowires [24]. Here, we demonstrate negative refraction in strongly modulated porous silicon (Psi) 1D-PC in the visible and near infrared regions that may allow the realization of short-focus Veselago lenses as the ones discussed in [4], where a structure made of two 1D-PC with one rotated by 90° with respect to the other is proposed. An advantage of Psi based structures is that this material allows for the rapid growth of thick multilayer structures with a high contrast of the refractive indices governed by the degree of porosity.

2. Sample fabrication and characterization

Psi multilayers (Fig. 1 (a)) were prepared by electrochemical anodization of crystalline silicon [25]. Porous silicon was fabricated by wet electrochemical etching of highly boron-doped c-Si substrates with orientation (100) and electrical resistivity of 0.001-0.005 Ω -cm (room temperature= 25 ° C, humidity= 30%). On one side of the c-Si wafer, an aluminium film was deposited and then heated at 550°C during 15 minutes in nitrogen atmosphere to produce a good electrical contact. In order to have flat interfaces, an aqueous electrolyte composed of HF/ethanol/glycerol was used to anodize the silicon substrate. It is well known that the Psi refractive index increases by decreasing the electrical current applied during the electrochemical etching. However, reducing the porosity too much might stop the electrolyte flow through the porous and limit the subsequent high porosity layer that makes the contrast. One way to allow the electrolyte to flow is by increasing the ethanol fraction in the solution. For this reason, an electrolyte composition of 3:7:1 was used. In addition, the HF concentration was maintained constant during the etching process using a peristaltic pump to circulate the electrolyte within the Teflon™ cell. Anodization begins when a constant current is applied between the c-Si wafer and the electrolyte by means of an electronic circuit controlling the anodization process. To produce the multilayers, current density applied during the electrochemical dissolution was alternated from 3 mA/cm² (layer a) to 40 mA/cm² (layer b) and eighty periods (160 layers) were made. Psi samples were partially oxidized at 350 °C for 10 min oxidation induces a blueshift in the peak reflectivity due to the decrease in the refractive indices of the layers, but it is necessary to stabilize the samples.

The reflectivity was measured to know the photonic band gap structure in the y-direction (Fig. 1(b)). Reflectivity spectra of the samples were taken with a Shimadzu UV1601 ultraviolet–visible spectrophotometer at 5° incidence and scanning electron microscopy (SEM) was used to measure the films thicknesses which were 326±11 nm (*a*) and 435 ±11 nm (*b*). The theoretical photonic bandgaps locations were obtained from the band edge condition given by the following equation:

$$\cos\left(\frac{\omega n_a a}{c}\right)\cos\left(\frac{\omega n_b}{c}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{n_a}{n_b} + \frac{n_b}{n_a}\right)\sin\left(\frac{\omega n_a a}{c}\right)\sin\left(\frac{\omega n_b}{c}\right) = \pm 1.$$

Where ω is the light frequency and c is the light speed. The best refractive index values we found that fit the experimental photonic bandgap structure are $n_a = 1.1$ and $n_b = 2$ (Fig.1(c), green bands). We have experimentally measured the refractive indexes of single Psi layers made with the same electrochemical conditions as for the multilayers [25] and we found that $n_a = 1.4$ and $n_b = 2.2$. Nevertheless, it is known that the refractive index and etching rate for a single layer are modified in the presence of a multilayer structure up to approximately 14%, a phenomenon that has been systematically observed [26]. This result might have the consequence of compromising the mechanical stability of the structure. Indeed, in certain regions seen in Fig. 1(a) layers appear to be collapsed. Nevertheless Fig. 1(b) clearly shows that a photonic bandgap structure in our samples is maintained. Negative refraction was observed in all our experiments where several regions were scanned .

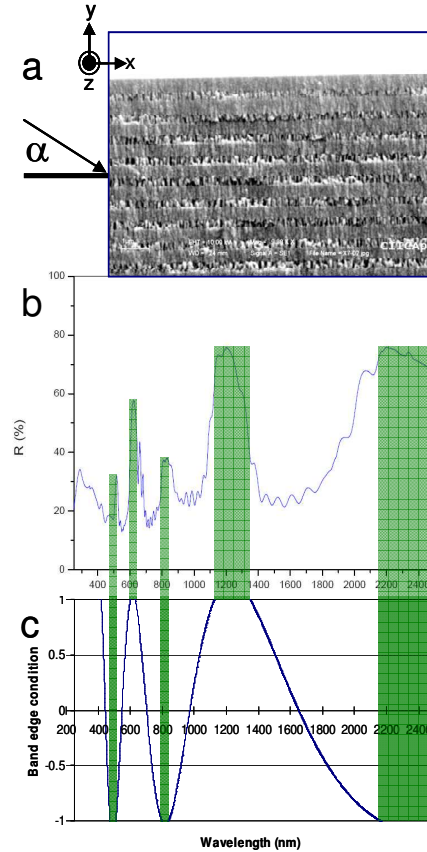


Fig. 1. 1D-PC characteristics (a) SEM picture of Psi structure. (b) The reflectivity spectrum. (c) Photonic band structure calculated from the band edge condition (green bands).

3. Negative refraction condition

In references [18] and [23] the negative refraction in 1D-PC is theoretically studied by using the transfer matrix method and Bloch theorem. In these works, the photonic band structure and group velocity is studied, and with the help of group velocity and power transmittance, they have obtained the frequency bands of negative refraction and found that negative refraction may occur near the low frequency edge of the second, fourth and even the sixth bandgaps where the group velocity component that is parallel to the layers is negative ($V_{g\parallel}$). They conclude that if light falls obliquely on the y -direction interface (Fig. 1(a)) then when $V_{g\parallel} > 0$, the wave refracts according to the classical Snell law; $V_{g\parallel} = 0$ is associated with the perpendicular propagation; but $V_{g\parallel} < 0$ means the transmitting beam will bend to the ‘wrong’ side, that is the same side as the incident beam resulting in negative refraction if the beam passes through the 1D-PC. Here, light impinges obliquely on the x -direction interface with an incidence angle α (Fig.1(a)), so we expect that to obtain negative refraction we need to look where the group velocity component that is perpendicular to the layers is negative ($V_{g\perp}$). In other words, the negative refraction condition in this example is obtained by the fact that if light impinges obliquely with frequency values near the low frequency edge of the second, fourth and sixth bandgap (Fig. 2(a)) the group velocity component that is perpendicular to the layers is negative (Fig. 2(b)) and consequently the effective mass is negative in the same region (Fig. 2(c)). Note that we are not claiming that a negative effective mass implies the

negative refraction but under the aforementioned conditions it is true that negative effective mass implies negative refraction. However a simple contradiction for that is when the structure is excited with larger tangential wavevectors. In such cases, it can be seen that both positive and negative refraction are possible for a region with negative effective mass [27]. Indeed in Fig. 2 we can observe that, near the high frequency edge of the first bandgap, the effective mass is negative but the group velocity is positive. The results in Fig. 2 were obtained by a similar calculation for the band edge condition, perpendicular group velocity and effective mass as in references [4,18,23] for an angle of 25 degree. The effective mass calculation is a second order approximation of the frequency dispersion relation in Taylor's series and it is only valid for frequencies close to the band edges. Now that we have clarified this point, in the following we will analyze more in detail the effective mass approximation in our structure. The medium we consider is strongly anisotropic (Fig. 1(a)), so that the effective masses have different signs in (x,z)-plane and y-direction. For instance, the second (1345 nm-1680 nm) and fourth (630 nm-711 nm) allowed bands (Fig. 3, yellow lines) are characterized by a negative parabolicity in the y-direction. The (x,z)-plane dispersion is also parabolic close to the band edge but is characterized by a positive effective mass (not shown) similar to the one reported in [4]. The negative parabolicity interval was calculated by taking the second derivative of the second and fourth dispersion bands. Therefore we fitted a parabola in the interval where the second derivative was negative. The two fitted polynomials are shown in Fig. 3 with their correspondent correlation coefficients. The polynomials $\alpha(k a/\pi)^2 + \beta(k a/\pi) + \gamma$ can be rewritten as $\alpha^*(k a/\pi)^2 + \gamma$ where $\alpha^* = \alpha[1 + (\beta/\alpha k)]$. The effective mass approximation is obtained for small $(k a/\pi)$, which is equivalent to the condition $|\alpha^*| \gg |\alpha|$. For light with wavelengths of 1350 nm and 633 nm we obtained α^* values of -5.35 and -8.68 respectively. Since the band structure in the y-direction for TE or TM polarization are the same the effective mass approximation is also the same for both polarizations. It is clear that given the periodicity of the band structure in the y-direction we would find the next negative refraction region lying in the sixth allowed band between 418 nm and 446 nm (Fig. 2 shows approximately the three negative refraction regions as yellow bands). The dispersion of photonic modes and the photonic bandgaps in an infinite periodic structure shown in Fig. 3 were calculated by using the well known transfer matrix techniques.

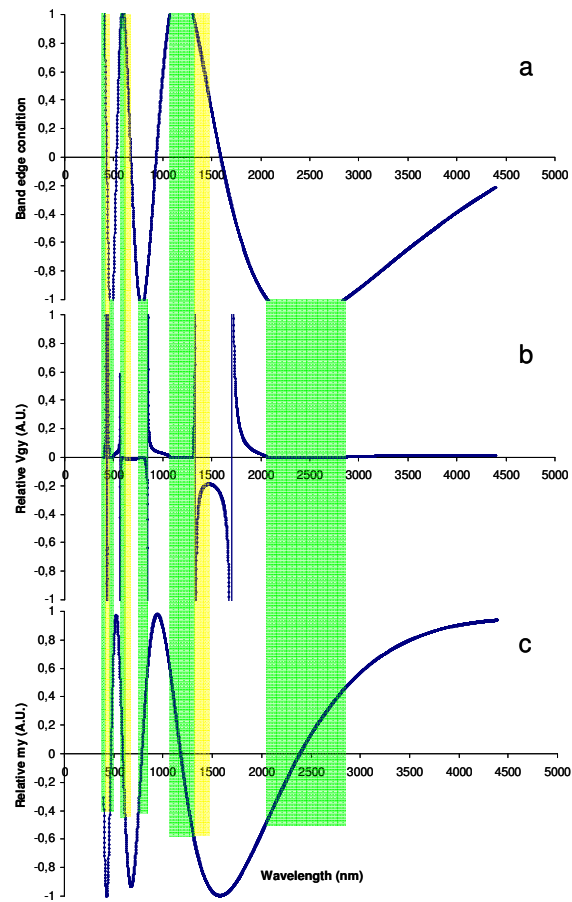


Fig. 2. 1D-PC negative refraction condition properties (a) Band edge condition. (b) Relative perpendicular group velocity. (c) Relative effective mass. The green bands show the band edges and the yellow bands show approximately the three negative refraction bands inferred from the negative parabolicity of the y-direction bands. The angle of incidence is 25 degrees with TE polarization.

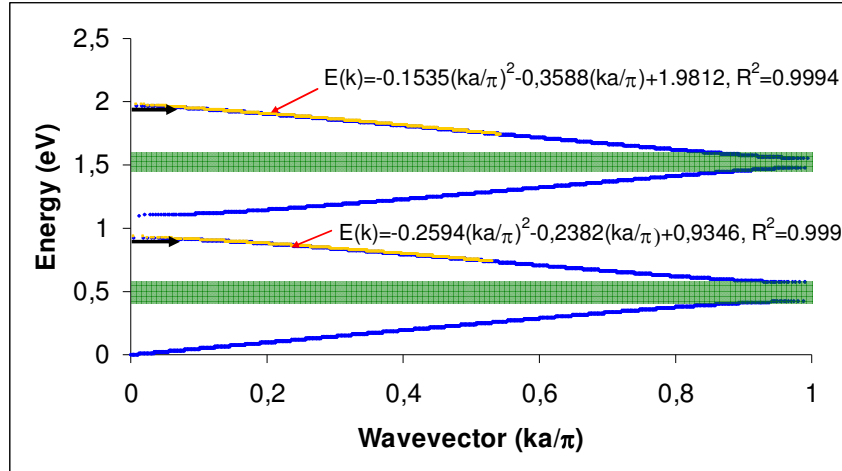


Fig. 3. Schematic illustration of the negative refraction condition in the band structure. The parameter a represents the multilayer period. The black arrows show the energy of the wavelengths we used experimentally.

4. Finite element simulations

We performed full-wave simulations for TE and TM polarization light (by FEMLAB 3.1) considering the experimental thickness we found and refractive indices we inferred from the band structure fitting (optical losses were neglected) and we simulated 80 periods. The incidence angle was varied until there was a clearly observed negative refraction in three different bands. Finite element simulations at 419 nm, 633 nm and 1350 nm confirm the theoretical predictions (Fig. 4). Monochromatic TE and TM polarized plane waves impinge at an angle of 25 degrees from air to the multilayers in the (x,y)-plane. One can see that, at the boundary, the plane waves are negatively refracted where the power itself changes its propagation direction showing a pronounced negative refraction and it is concentrated close to the interface (Fig. 4 top, power outflow distributions). These images are very similar to ones obtained for a 2D-PC [28]. It is clear from Fig. 4 that in all the cases we simulated there is an amount of power that propagates normally to the interface inside the 1D-PC (this is more evident in the 1350 nm case). Since the three wavelengths we used are outside the bandgap regions, $V_{g\perp} = 0$ and $V_{g\parallel} \neq 0$ it is normal to have power propagating in that direction. In a perfect 1D-PC the Bloch waves are evanescent in the bandgap and they decay to zero. However in a finite 1D-PC we should expect power transmissions even inside the bandgap. Figure 5 shows the propagation of three wavelengths with incidence angle $\alpha = 0$. It is clear that the transmitted power decreases from the first negative refraction band (1350 nm) to the third one (419 nm). These results agree well with the ones presented in [18,23]. Moreover, in the 419 nm case, the incident region appears to be significantly different. This might be due to wavelength scattering in the x-direction interface because 419 nm is less than the structure period of 761 nm. Indeed the same phenomenon is noticeable for the x-direction interface at 633 nm.

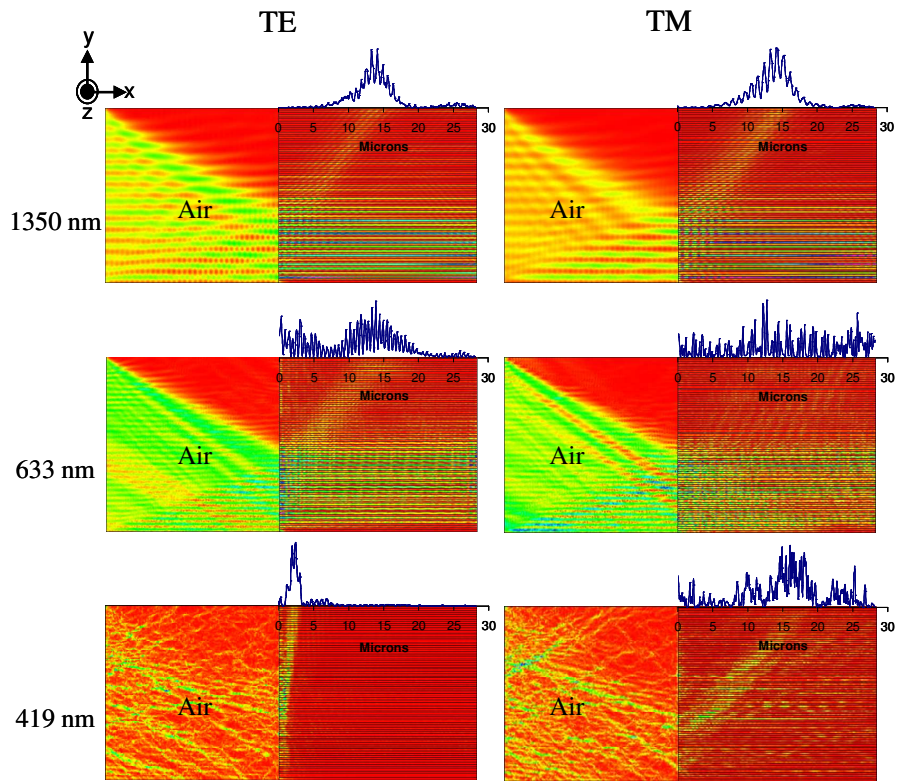


Fig. 4. Finite element simulations at 419 nm, 633nm and 1350nm with monochromatic TE and TM polarized plane waves at an angle of 25 degrees. The blue graphs on top of each simulation represent power outflow distributions.

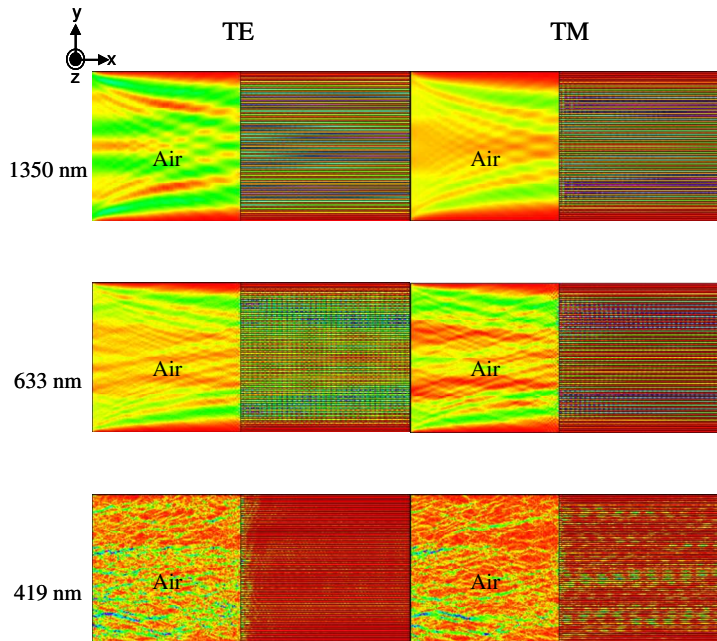


Fig. 5. Finite element simulations at 419 nm, 633nm and 1350nm with monochromatic TE and TM polarized plane waves at an angle of 0 degrees.

5. Experimental results

From Fig. 1(a) it is clear that the experimental photonic bandgap structure is smeared out below 500 nm and experimentally we cannot expect any negative refraction there. For this reason we used only 633 nm and 1350 nm wavelengths to investigate negative refraction. Figure 6 shows our experimental setup. The sample (Component 6) with the pinhole (Component 4) (NT39-730, Edmund Optics) was illuminated by a broad band source (Component 1) (Optronic Laboratories, 740-20A, tungsten lamp 300W) and to obtain the desired monochromatic light we have used two band-pass filters (Component 3) (633FS10-12.5 and 135FS10-12.5, Andover Corporation) at 633 nm and 1350 nm (both have a 10 nm bandwidth). The TE or TM polarization was selected by using two linear polarizers (Component 2) (NT 48-545 and NT48-887, Edmund Optics), and the negative refractive transmitted light was captured by two CCD cameras (KP-D50, Hitachi) and (Micron-viewer 7290A, Electrophysics) coupled with a singlet lens (Component 9) (focal length of 8 mm, NT-45114, Edmund Optics) placed at 8 mm from the sample. The sample and the camera were mounted on linear and rotary mechanical stages. The XYZ linear stages (Daedal Inc) had a resolution of 1 micron and the rotary stages (MR150, Aerotech) had a resolution of 2.5 arc minutes. The TE or TM Polarized monochromatic light beam (Component 5) illuminated the sample at an angle of 25 degrees through a 1 mm pinhole placed at 3 mm from the sample. The beam was focused in the x-direction interface in a way that light never hit the y-direction interface. This was performed very carefully by scanning the focused light beam from the crystalline silicon substrate towards the y-direction interface. The cameras were centered at 25 degrees (angle β) but their positions were compensated to account for the positive refraction that the negative refraction beam (Component 7) suffers at the exit of the y-direction interface. This was done by using Snell's law and an effective refractive index value of 1.6 for the multilayer structure. Once everything was in place we scanned the sample on the z-direction (see component 9) and when a spot image was captured we measured the distance from the x-direction interface to the image (Δx was corrected due to the sample rotation) by using the micrometer screw of the linear stage. This was possible because our imaging system was capable to give us enough resolution to mark on a screen the x-direction interface and the spot image. The components 9a-9d show four images corresponding to 1350 nm and 633 nm (TE and TM polarizations). The spots are located at a distance of approximately $\Delta x = 16$ microns from the interface (x-direction) which agreed with our numerical simulations.

6. Conclusions

In conclusion, we have shown that a simple 1D-PC can present negative refraction in multiple bands. Experimentally we have demonstrated that a 1D-PC based on the nanostructure porous silicon can exhibit negative refraction simultaneously in infrared and visible light regions and may allow the realization of short-focus Veselago lenses as the ones discussed in [4], where a structure made of two 1D-PC with one rotated by 90° with respect to the other is proposed. An advantage of Psi based structures is its simplicity allowing for cheap and rapid fabrication of samples. Finally, in order to gain more insight on the negative refraction phenomenon in 1D-PCs more detailed experiments are needed. For instance, angle dependent measurements and monitoring the response as a function of wavelength. We are currently performing experimental work in this direction.

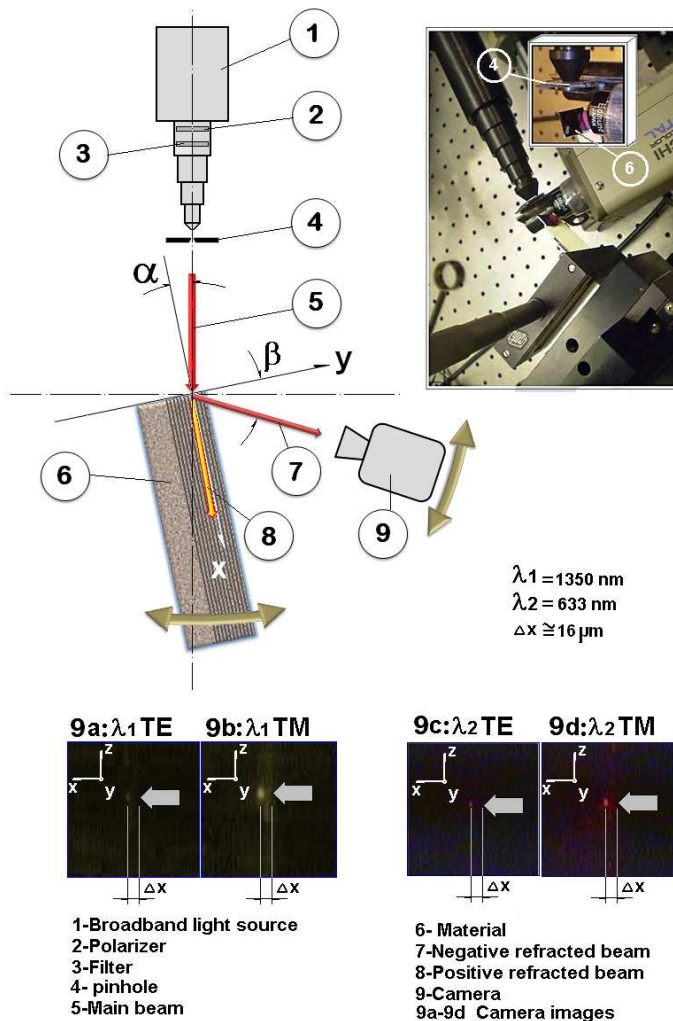


Fig. 6. A cartoon of the experimental setup (with the nine components) for the negative refraction observation and a picture of the real experimental setup. Both the sample and the camera are placed in translational and rotational stages. A broadband source along with bandpass filters and linear polarizers were used to explore the infrared and visible negative refraction bands. Captured images for the different conditions are shown in 9a-9d.

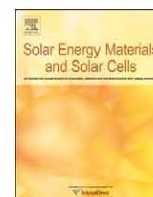
Acknowledgments

This work was supported by the NSERC-Essilor Research Chair and an NSERC operating grant and by DGAPA IN103608 grant. The authors thank Gildardo Casarrubias and Rene Guardian for the sputtering system and SEM pictures, Dr. Shiwei Huang and Patrick Perron for technical assistance, the photonic systems group at McGill University for providing the infrared camera and software simulations. B. de la Mora thanks CONACyT for providing financial support for a visitor's fellowship at University of Montreal.



Contents lists available at ScienceDirect

Solar Energy Materials & Solar Cells

journal homepage: www.elsevier.com/locate/solmat

Viability study of porous silicon photonic mirrors as secondary reflectors for solar concentration systems

M.B. de la Mora^a, O.A. Jaramillo^a, R. Nava^a, J. Tagüeña-Martínez^a, J.A. del Río^{b,*}

^a Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 34, 62580 Temixco, Morelos, Mexico

^b Centro Morelense de Innovación y Transferencia Tecnológica, CCyTEM Camino Temixco a Emiliano Zapata, Km 0.3, Colonia Emiliano Zapata, 62760 Morelos, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 May 2008

Accepted 8 January 2009

Available online 23 February 2009

Keywords:

Porous silicon

Photonic mirrors

Secondary reflector

Solar concentrator

ABSTRACT

In this paper we report the viability of using porous silicon photonic mirrors (PSPM) as secondary reflectors in solar concentration systems. The PSPM were fabricated with nanostructured porous silicon to reflect light from the visible range to the near infrared region (500–2500 nm), although this range could be tuned for specific wavelength applications. Our PSPM are multilayers of two alternated refractive indexes (1.5 and 2.0), where the condition of a quarter wavelength in the optical path was imposed. The PSPM were exposed to high radiation in a solar concentrator equipment. As a result, we observed a significant degradation of the mirrors at an approximated temperature of 900 °C. In order to analyze the origin of the degradation of PSPM, we model the samples with a non-linear optical approach and study the effect of a temperature increase. Those theoretical and experimental studies allow us to conclude that the main phenomenon involved in the breakdown of the photonic mirrors is of thermal origin, produced by heterogeneous expansion of each layer. Our next step was to introduce a cooling system into the solar concentrator to keep the mirrors at approximately 70 °C, with very good results. As a conclusion we propose the use of PSPM as selective secondary mirrors in solar concentration devices using temperature control to avoid thermal degradation.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

One of the challenges in using solar energy is to overcome its low density. To surpass this problem, a solar concentration system is commonly required. Then, the concentrated solar energy can be transformed in other forms of energy or applied directly. The focal zone of a solar concentrator that uses reflective surfaces to redirect the beam radiation is located between the Sun and its aperture area. The concentration system is composed of mirrors and a transformer that requires the construction of a complex structure to support and rotate it to follow the Sun. In order to avoid complex structural designs and beam obstruction in the concentrator system, a secondary reflector is required to place the transformer at the bottom of the system at any fixed position. In this way the concentrated solar radiation arrives indirectly on the transformer. The use of a secondary reflector in solar concentration systems is widely reported in the literature [1–5].

Some of the most interesting applications of concentrated solar energy are those in which specific wavelength photons directly produce an excited state. These particular photons can be selected with a secondary mirror. This mirror, selective and capable of

working under high concentrated solar radiation, is clearly more expensive than the usual metallic one. However, the use of only one small selective secondary mirror, instead of the large mirrors of the main concentrator set, obviously reduces costs. There are different applications of specific wavelength high-flux solar photons. For instance, a photochemical reactor is used to destroy a dioxin [6]; solar carbide synthesis of Si and d-group transition metals (Ti, Zr; Cr, Mo, W) [7]; the use of sunlight transmitted by fiber optic instead of lasers in surgery [8]; biological desulfurization in an optical-fiber photobioreactor [9]; concentrated solar energy systems via optical fibers for lighting applications [10]; photon-driven surface materials and processes as alloying, cladding, deposition, desorption, doping, hardening, recrystallization and surface treatment [11] and direct and indirect solar pumping of solid-state lasers [12]. As another example of the need of tuning the band gap, let us mention direct water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation with a new series of mixed oxide semiconductor photocatalysts that requires light a wavelength bigger than 420 nm [16], while photogeneration of hydrogen using again visible light with undoped/doped α -Fe₂O₃ in the presence of methyl viologen requires a wider spectrum [17].

Currently, the best materials employed in solar reflectors are silver-coated glass, silver-polymer [13], aluminized reflectors [14] and recently photonic crystals have been proposed [15] as a promising alternative due to its outstanding optical properties

* Corresponding author. Tel.: +52 5556229708; fax: +52 7773250018.
E-mail address: antonio@servidor.unam.mx (J.A. del Río).

such as high reflectivity and tuning of the band gap, needed for a secondary mirror. It should be noticed that metallic mirrors are not selective and the reflection of unwanted wavelengths may interfere in the outcome when a specific wavelength is required. In particular, it has been shown that porous silicon is a suitable material for this purpose [18]. A very interesting application of porous silicon mirrors is the enhancement of the response of fluorescent-5 malimide at 521 nm [19]. Considering all these possibilities, we study the viability of using photonic crystals based on porous silicon as secondary mirrors for solar concentration devices.

This paper is organized as follows: In Section 2, the fabrication procedure of porous silicon photonic mirrors (PSPM) and the comparison with aluminum mirrors are presented. The details of how the PSPM are exposed to high concentrated solar flux are given. With the purpose of determining the effect of the temperature on the operation of PSPM, two experiments were carried out: one without a temperature control that allows the mirror to reach a maximum heating, and a second one with a cooling system. In Section 3, a theoretical analysis is presented; a non-linear optical and a heat transfer models are used to study the response of PSPM. The non-linear model is based on Maxwell's equations and the Drude–Lorentz theory. It shows that the non-linear optical response up to an irradiance of 10^6 W/cm^2 is negligible. The heat transfer model allows us to estimate the temperature increase of the PSPM when it is exposed to concentrated solar flux, without considering thermal stress. In Section 4, the results are discussed. With a temperature control, the PSPM maintain their high reflectivity and selectivity after being irradiated. While, without this control, the PSPM are degraded. We argue that the main effect in the breakdown of PSPM under high concentrated solar flux is the heterogeneous expansion due to a large increase of temperature. Finally, we give the main conclusions of this study.

2. Experimental procedure

The PSPM were designed to reflect light from the visible range to the near infrared region (500–2500 nm). They are composed of an array of submirrors, one after another one, to reflect light in a continuous range of wavelengths. Each submirror consists of a quarter wavelength stack of six layers that reflects in a certain wavelength ($\eta_H d_H = \eta_L d_L = \lambda_i/4$), with i being the submirror number, d the thickness, η the refractive index and H and L representing layers of high and low porosities, respectively [20]. Once the wavelengths (λ_1) and (λ_n) for the first and the last submirror are selected, we propose the following recursive formula to fabricate the submirrors in order to avoid oscillations in the reflective spectra:

$$\lambda_{i+1} - \lambda_i = 2i \frac{\lambda_n - \lambda_1}{n(n+1)}, \quad (1)$$

where n is the total number of submirrors. In the next section, the details to fabricate photonic mirrors with porous silicon are described. We compared the reflectance of these PSPM with standard aluminum mirrors. To test the viability of using PSPM in solar concentration systems, they are exposed to high solar radiation ($10^2 - 10^6 \text{ W/m}^2$).

2.1. Fabrication of PSPM

Porous silicon can be produced by electrochemical etching of crystalline Si in HF solution. Anodization begins when a constant current between the silicon wafer and the electrolyte is applied. PSPM of a diameter of 2.79 cm were fabricated with p-type Si

wafers (resistivity of $0.01 - 0.02 \Omega \text{ cm}$ and (100) orientation), etched in HF solution within a Teflon™ cell. The electrolyte was composed of HF, ethanol and glycerol in a volume ratio of 3:7:1. Before the electrochemical etching, on one side of the Si wafer an aluminum film was deposited and then heated at 550°C during 15 min in a nitrogen atmosphere to make an electrical contact. Because the electrochemical attack concentrates on the pore tip, by alternating the applied current, layers of different porosities, as a consequence different refractive indexes, can be produced. Our mirrors have alternating porosities of 75% and $56 \pm 2\%$, achieved by applying current densities of 148 and 16.5 mA/cm^2 , respectively. The porosity was determined by gravimetric measurements [21] and the refractive index was estimated from the interference fringes of the reflectance spectra of single layers, which give values of 1.5 and 2.0 around 600 nm, corresponding to the high and low porosities layers, respectively. The PSPM are composed of 30 submirrors of six layers each one, giving a total of 180 layers. A starting wavelength $\lambda_1 = 500 \text{ nm}$ and a final wavelength $\lambda_n = 2500 \text{ nm}$ were chosen to reflect a large range of the solar spectrum. Each subsequent submirror increases the reflected wavelength λ_{i+1} according to Eq. (1). We chose λ_1 for the first submirror as the shortest wavelength to reduce the effect of porous silicon absorption as this absorption increases as the wavelength decreases. In this way, longer wavelengths that reflect deep down do not suffer significant losses. Wavelengths shorter than 500 nm were avoided due to the strong absorption of porous silicon in that region of the spectrum. The large surface area of porous silicon, as well as the high radiation under an O_2 environment produces a photochemical oxidation reaction. In order to reduce this tendency, after being prepared, the PSPM were thermally oxidized at 300°C for 10 min. In Fig. 1, a high-resolution scanning electron microscope (HRSEM) of the cross section area of one submirror of the PSPM is shown.

With the purpose of comparing the reflectance of PSPM with standard mirrors, we evaporated Al on a silicon wafer by using a mask of the same diameter as the PSPM. Also, the Al mirrors were thermally oxidized at 300°C during 10 min to process them in similar conditions to PSPM. The reflectance spectrum was measured at 5° using an UV–Vis–IR spectrophotometer (Shimadzu model UV-3101PC). The comparison of the reflectance of both kind of mirrors is in Section 4.

In what follows we describe the experiment carried out to study the response of PSMP under exposition to high concentrated solar flux.

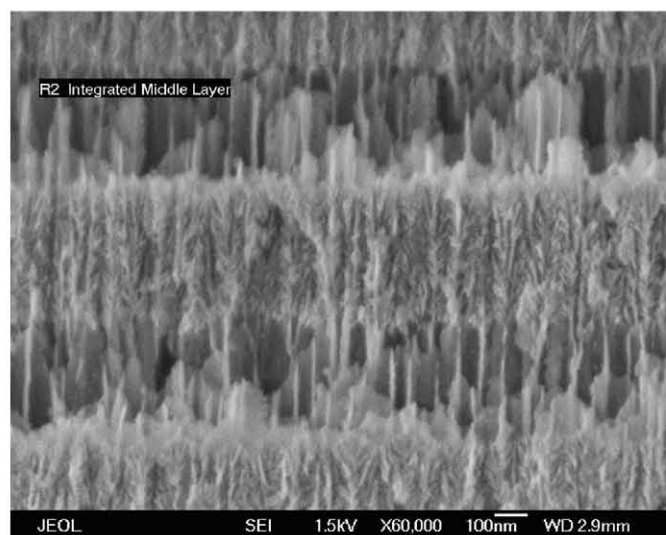


Fig. 1. Cross-sectional HRSEM image of a submirror of the PSPM.

2.2. PSPM exposed to solar flux

The PSPM samples were exposed to different radiative intensities in a point focus solar concentrator call DEFRACT (Fig. 2) [22,23]. The DEFRACT consists of 18 primary parabolic mirrors made of aluminized glass, with a diameter of 30 cm and an average reflectivity of 0.92 over the complete solar spectrum. When the 18 primary mirrors are used, the mean radiative flux concentration of the DEFRACT is closed to 3000 suns, with a peak above 4750 suns in a spot of around 2.5 cm in diameter. With the purpose of determining the effect of the temperature on the operation of PSPM, two experiments were performed: one without a temperature control that allows the PSPM to reach a maximum heating, and a second one with a cooling system. In the second experiment, the heating of the sample was reduced by means of a water flow in a calorimeter integrated to the solar concentrator. In the first experiment, the temperature was recorded with a K-type thermocouple due to the high temperature expected and in the second one a T-type thermocouple appropriated for lower temperatures was used. In both cases the thermocouples were placed at the center of the PSPM, between the sample and the copper plate of the calorimeter. It is important to point out that the temperature was measured on the internal surface of the sample to avoid exposing the thermocouple directly to concentrated radiation, which could modify the measurements. In order to measure the solar beam radiation, a pyrheliometer (Eppley model NIP) was used. The data were stored each second by an acquisition system (Agilent Technologies 34970A), with a multiplexer card (HP34901A) and a personal computer. For all the experimental tests the DEFRACT was oriented with its main rotation axis in the north–south direction, and the angle around the secondary axis fixed to the declination angle for the date of the experiment. The solar tracking system was operated for 6 min for each test, which was long enough to reach a steady state.



Fig. 2. DEFRACT (Spanish acronym of Device for the Study of Highly Concentrated Radiative Fluxes) [22].

3. Modeling of PSPM under high concentrated solar flux

PSPM were placed in the spot of the DEFRACT, which has the capacity to concentrate the solar flux up to 3000 suns. At this intensity level of solar radiation, we consider that there are two main effects that can affect PSPM performance, first the non-linear optical response and second, the heating of the samples. In this section two models are used to analyze the optical and thermal response of PSPM subjected to high solar radiation are described.

3.1. Non-linear optical response

In order to analyze the non-linear optical behavior of PSPM, we extend a model based on the Maxwell equations and the Drude–Lorentz theory by considering the non-linear part of the dielectric susceptibility [24]. We start from a macroscopic point of view and assume a monochromatic wave traveling inside a dielectric, isotropic and non-magnetic medium through the z direction, namely,

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} E(z, t) - \mu_0 \varepsilon_0 (1 + \chi_L) \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(z, t) = \mu_0 \varepsilon_0 (\chi_{NL}) \frac{\partial^2}{\partial t^2} (E(z, t))^3, \quad (2)$$

where E is the electric field, μ_0 is the permeability and ε_0 is the permittivity of free space. χ_L and χ_{NL} are the linear and non-linear susceptibilities, respectively. The solution to Eq. (2) is given by [24]

$$E(z, t) = \frac{1}{2} [E_0 \exp\{i(\kappa z - \omega t)\} + E_0 \exp\{-i(\kappa z - \omega t)\}], \quad (3)$$

where E_0 is the amplitude of the electric field and κ is the wavelength number. Therefore, the non-linear response is of the form [25]

$$\frac{c^2 \kappa^2}{\omega^2} = 1 + \chi_L + 3\chi_{NL} E^2, \quad (4)$$

where the susceptibilities are complex quantities. Separating Eq. (3) into real and imaginary parts and using Taylor's series expansion up to second order, we obtain the following expressions, which relate the real and imaginary parts of the refractive index and the electric susceptibility [24]:

$$n_0^2 - k_0^2 = 1 + \chi'_L, \quad (5)$$

$$2n_0 k_0 = \chi''_L, \quad (6)$$

$$2(n_0 n_2 - k_0 k_2) = 3\chi'_{NL}, \quad (7)$$

$$2(n_0 k_2 - k_0 n_2) = 3\chi''_{NL}, \quad (8)$$

where n_0 is the refractive index, k_0 is the linear extinction coefficient, k_2 is the non-linear extinction coefficient and n_2 is the Kerr coefficient, χ'_L and χ''_L are the real and imaginary parts of the linear electric susceptibility, respectively. While χ'_{NL} and χ''_{NL} are the real and imaginary parts of the non-linear electric susceptibility, respectively.

From a microscopic point of view, using the theory of Drude–Lorentz, it is possible to model the electrons moving in the electronic cloud as harmonic oscillators. In order to consider the non-linear effects, we use a classical equation of motion in one dimension for a forced damped anharmonic oscillator [34]. The oscillator model includes a non-linear parameter ξr^3 representing an anharmonic motion, therefore the equation that describes the oscillator is established by

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \gamma \frac{dr}{dt} + \omega_0^2 r - \xi r^3 = \frac{e}{m} E_1 \exp(-i\omega t), \quad (9)$$

where r denotes the displacement of the charge of an atom due the electric molecular field E_m , e and m are the charge and mass of the electron, respectively, γ is the damping parameter, which

represents the dissipative interaction of the electron with the lattice of atoms and ω_0 is the natural frequency of the undamped oscillator. The non-linear behavior of the system is introduced by the term $-\zeta r^3$, where ζ depends on the frequency. At this point, the driven force is established by the Lorentz force that is approximated by $F = eE_m$ when the magnetic force is neglected.

Now, it is possible to couple these microscopic equations based on the Drude–Lorentz theory with the Maxwell equations to solve the anharmonic oscillator [24]. In this way, we obtain the following relations:

$$n_0^2 - k_0^2 = 1 + \omega_p^2 \left[\frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \right], \quad (10)$$

$$2n_0k_0 = \omega_p^2 \left[\frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \right], \quad (11)$$

$$2(n_0n_2 - k_0k_2) = \zeta \frac{e^2}{m^2} \omega_p^2 \frac{\Theta}{A}, \quad (12)$$

$$2(n_0k_2 - k_0n_2) = \zeta \frac{e^2}{m^2} \omega_p^2 \frac{\Psi}{A}, \quad (13)$$

where ω_p is called the plasma frequency, given by

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2}, \quad (14)$$

where ϵ_0 is the permittivity of free space, and N is the volume density of charges. Θ , Ψ and A are defined as in Ref. [24]:

$$\Theta = ((\omega_0^2 - \omega^2)^3)(\omega_0^2 - 9\omega^2) - 9(\omega_0^2 - \omega^2)^2(\gamma\omega)^2 - 3(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - 9\omega^2)(\gamma\omega)^2 + 3(\gamma\omega)^2^4,$$

$$\Psi = 3((\omega_0^2 - \omega^2)^3)(\gamma\omega) + 3(\omega_0^2 - \omega^2)^2(\omega_0^2 - 9\omega^2)(\gamma\omega) - 9(\omega_0^2 - \omega^2)(\gamma\omega)^3 - (\omega_0^2 - 9\omega^2)(\gamma\omega)^3,$$

$$A = [((\omega_0^2 - \omega^2)^2) + (\gamma\omega)^2]^3 [(\omega_0^2 - 9\omega^2)^2 + (3\gamma\omega)^2]. \quad (15)$$

We solve the coupled equations (Eqs. (10)–(13)), which determine the macroscopic parameters in terms of the microscopic model considering the non-linear contribution at high electric fields. The first step is to validate the model by using experimental values of n_0 of silicon reported in the literature [26]. These experimental data introduce contributions that we cannot calculate explicitly such as the phonon–phonon interaction. At this point, we only consider one equation (Eq. (10)) for a forced undamped oscillator and we assume that $\gamma = 0$ to obtain the plasma frequency ω_p . This assumption is based on the fact that $n_0^2 \gg k_0^2$. The second step is to obtain the values for the damping oscillator and the linear extinction coefficient k_0 as a function of the frequency. Knowing the values for the plasma frequency ω_p , the values for γ and k_0 are calculated solving the coupled equations (Eqs. (10) and (11)). With these values we fit the macroscopic experimental data in the linear approximation and we proceed now with the non-linear problem. Considering the value for the Kerr coefficient on the solar spectrum range ($n_2 \sim 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$) [27], the last step is to solve the coupled equations (Eqs. (12) and (13)) in order to obtain the values for the non-linear extinction coefficient k_2 and the non-linear coefficient in the microscopic model ζ . A numerical method is employed to solve these equations.

In particular, we apply this semiclassical model to porous silicon samples, by using Si properties at our frequency range of interest; the required microscopic properties were taken from [26,28]. By solving the coupled Eqs. (12) and (13), as was mentioned before, we obtained the values appearing in Table 1. With these values (γ , k_0 , k_2 and ζ) in Eqs. (5)–(8) and the consideration that the electromagnetic field intensity is around 10^6 W/m^2 , which is equivalent to having six facets of the DEFRAC

Table 1
Calculated parameters for the non-linear optical model.

n_0	ω (s ⁻¹)	k_0	γ (s ⁻¹)	ζ (m ⁻² s ⁻²)	k_2 (m ² V ⁻²)
3.49	1.34×10^{15}	9.86×10^{-3}	4.95×10^{14}	7.57×10^{14}	4.18×10^{-22}
3.48	1.25×10^{15}	2.23×10^{-3}	1.21×10^{14}	7.57×10^{14}	1.01×10^{-22}
3.47	1.13×10^{15}	1.05×10^{-2}	6.35×10^{14}	8.08×10^{14}	4.40×10^{-22}
3.46	1.03×10^{15}	2.09×10^{-3}	3.15×10^{14}	8.29×10^{14}	1.89×10^{-22}
3.45	9.18×10^{14}	4.55×10^{-3}	3.03×10^{14}	8.55×10^{14}	1.67×10^{-22}
3.44	7.53×10^{14}	1.99×10^{-3}	1.84×10^{14}	8.81×10^{14}	8.16×10^{-23}
3.43	5.38×10^{14}	9.60×10^{-3}	1.25×10^{15}	9.10×10^{14}	3.91×10^{-22}

functioning, we calculate the contribution of the non-linear term in Eq. (4). Straightforward calculations show that the non-linear term is negligible in comparison with the linear contribution at this intensity.

It is also important to mention that this semiclassical model cannot describe the two-photon absorption of silicon. However, this two-photon absorption contribution is of the same order of magnitude than the Kerr contribution [27,29]; therefore this two-photon contribution cannot give a significant absorption when concentrated solar energy (10^6 W/m^2) is hitting on a silicon sample.

3.2. Thermal model

Now, we calculate the temperature distribution for a sample exposed to high solar flux concentrated by using a DEFRAC, where the PSPM sample axis coincides with the maximum solar flux center line that arrives at the spot of the concentrator.

The heat transfer equation can be written by using a two-dimensional model [23], namely

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{with } 0 < r < R, \quad 0 < z < Z, \quad t > 0, \quad (16)$$

where the temperature (T) depends on the time (t), and on the radial (r) and axial coordinates (z). The diffusivity is given by $\alpha = (k/\rho C_p)$, where k is the conductivity, ρ is the density and C_p is the specific heat at constant pressure. Note that R and Z are the radius and the thickness of the circular sample, respectively. The boundary and initial conditions needed to solve Eq. (16) are the following [23]:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = R, \quad 0 \leq z \leq Z, \quad (17)$$

$$-k \frac{\partial T}{\partial z} = (1 - \rho_{si})q_s - \epsilon_{si}\sigma(T^4 - T_{\text{amb}}^4) - h(T - T_{\text{amb}})z = 0 \quad \text{at } 0 < r < R, \quad (18)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial z} = -U_i(T - T_f)z = Z \quad \text{at } 0 \leq r \leq R, \quad (19)$$

$$T = T_a \quad \text{with } t = 0, \quad (20)$$

where T_{amb} is the room temperature, T_f is the water temperature of the refrigerant system (both temperatures are assumed uniform along the calculations), $\rho_{si} = 0.92$ and $\epsilon_{si} = 0.95$ are the reflectance and the emittance of the sample, respectively, U_i is the global heat loss at $z = 0$, and h_o is the convective heat transfer coefficient. The inner face of the sample and the cooling system are placed at $z = Z$. Note that $q_s(r)$ is a function of the radius and it represents the distribution of concentrated solar flux in the spot

of the DEFRAC:

$$q_s = f^2 \rho_r G_b F_A (\cos^2 \phi_r - \cos^2 \phi_{\min}) \frac{a \exp\left(-a \left(\frac{r}{R_{\text{spot}}}\right)^2\right)}{R_{\text{spot}}^2 (1 - \exp(-a))}, \quad (21)$$

where $f = 2.0$ m is the focal distance of the facets, $\rho_r = 0.92$ the reflectance of the facet surface, G_b the irradiance of beam solar radiation, F_A is a factor that takes into account the actual collecting area of DEFRAC, ϕ_r is the angle between the optical axis of the DEFRAC and the outer edge of the facet system, ϕ_{\min} is the angle formed by the optical axis and the inner edge of the facet system, R_{spot} is the radius of the spot formed in the plate of the calorimeter, and a is the amplitude distribution coefficient that is defined by

$$a = \frac{R_{\text{spot}}^2}{2(\sigma_{\text{optical}}^2 + \sigma_{\text{sun}}^2) f^2}, \quad (22)$$

where σ_{optical} is the optical error inherent to the surface of the facet and its correct focalization, and σ_{sun} depends on the sun-shape. Values of a established for DEFRAC are reported in the interval $1.8 \leq a \leq 2.5$ [24]. A more detailed description of q_s can be found in the reference [23]. The DEFRAC does not present a continue surface since it is composed by 18 circular specular facets. Therefore, it is necessary to consider a factor area F_A that takes into account the actual collecting area of the DEFRAC in the energy that arrives to the sample.

$$Q_{\text{in}} = \pi f^2 \rho_r G_b F_A (\cos^2 \phi_r - \cos^2 \phi_{\min}), \quad (23)$$

where

$$F_A = \frac{NR_{\text{mirror}}^2}{(R_p + R_{\text{mirror}})^2 - R_{\text{mirror}}^2}, \quad (24)$$

where N is the number of mirrors that are used to concentrate the solar energy, R_{mirror} is the radius of the mirror and R_p is the distance between the optical axis of the DEFRAC and the center of the group of mirrors that are used. It is important to indicate that the mirrors are located on the same plane and it is possible to identify three different groups of mirrors with similar focal distance.

In order to solve this set of equations, we use a numerical method, since this problem cannot be handled by exact analysis due to the non-linear boundary condition of third kind established by Eq. (18).

Once the distribution of temperatures of the sample is known, the mean steady state value of the temperature $\langle T_o \rangle$ that is averaged over the sample surface exposed to concentrated solar flux can be estimated by using

$$\langle T_o \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^R T(r, 0, \infty) r dr d\theta}{\pi R^2}, \quad (25)$$

where T_o is the sample temperature at $z = 0$.

On the other hand, the energy rate that arrives to the sample is given by

$$\dot{Q}_{\text{in}} = (\rho_r G_b \pi R_{\text{facet}}^2) \sum_{i=1}^N \cos(\theta_i), \quad (26)$$

where θ_i is the angle between each facet and the plane. In particular, the tilt angles for the facets of the DEFRAC are small, and the values of $\cos(\theta_i)$ are close to unity. Therefore, the geometrical concentration ratio can be defined by

$$C_g = \frac{A_{\text{aperture}}}{A_{\text{spot}}} = \frac{R_{\text{facet}}^2 N}{R_{\text{spot}}^2}$$

where A_{aperture} is the aperture area of the concentrator and A_{spot} is the area of the spot where the concentrated solar flux is hitting.

By using Eq. (25) we calculate the final temperature of the PSPM under concentrated solar energy.

4. Results and discussion

In the first part of the experimental work PSPM were designed to reflect solar radiation in the same range as Al mirrors in order to compare them. It should be noticed that one cannot build selective Al mirrors, and Al has a lower melting point than silicon. In Fig. 3 the reflectance of one PSPM compared with an Al mirror is shown. As it can be observed, practically both have the same reflectance from 500 to 2500 nm. However, for wavelengths below 500 nm, the Al mirror has a high reflectance and the PSPM shows a drop, produced by the absorption of porous silicon in that region.

Once it has been demonstrated that PSPM reflectance is comparable to the one of Al mirrors, PSPM were subjected to high radiation in a solar concentrator. Under these conditions, two experiments were done: one without a temperature control that allows the PSPM to reach a maximum heating, and a second one with a cooling system. It is important to mention that two different values of thermal diffusivity in Eq. (16) are required to describe the thermal behavior in the experiments. We use the silicon thermal diffusivity [30] in the experiment without cooling, and in the case of the cooling experiment we require an effective thermal diffusivity, which involves the thermal interaction between the PSPM and the cooling system. While silicon thermal diffusivity is obtained from the literature, the effective thermal diffusivity was estimated by fitting the experimental data. The values used to compare experimental results with the thermal model previously developed are given in Table 2. The effective thermal diffusivity is different from that of the porous silicon material due to the thermal contact between the sample, the plate and the body of the calorimeter. It was also necessary to consider a very high value for the internal global heat loss coefficient in the cooling case. This coefficient involves both internal convective and conductive thermal contacts [22]. The radiation and geometrical parameters of the concentrator system used to calculate the thermal behavior are reported in Table 3.

In Fig. 4 the experimental and theoretical temperature evolutions are shown; here one can see that in both experimental cases the temperature increases. Fig. 4a shows the temperature increase of one PSPM as function of time when it is exposed to

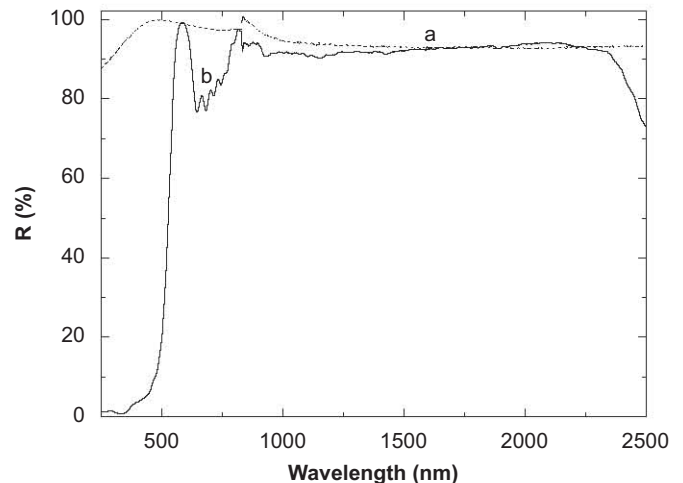


Fig. 3. Reflectance of (a) Al mirror and (b) One PSPM.

concentrated solar radiation without a cooling system. As it can be observed, the sample undergoes a dramatic increase of temperature beyond 900 °C, corresponding to a solar irradiance of 10⁶ W/m², which is well described by the theoretical model. After 3 min, sample degradation was observed due this high temperature, as it is shown in Fig. 5. We consider that thermal

stresses are the main processes that destroy the PSPM because its layers of different porosities can have different thermal expansion coefficients. Fig. 4b shows the temperature increase of one PSPM exposed to concentrated solar radiation with a cooling system. In this experiment, the steady state of the temperature at the center of the sample was close to 70 °C at the maximum irradiance, that is when six mirrors of the DEFRAC were used to concentrate the solar beam radiation. In this case, the PSPM did not show

Table 2
Parameters used in the thermal model of PSPM.

Parameter	Without temperature control	With temperature control
G_b		895 ± 3% (W/m ²)
h	30 W/m ² K	30 W/m ² K
U_i	30 W/m ² K	4000 W/m ² K
α	$\alpha = 4.5 \times 10^{-6}$ m ² /s	$\alpha_{eff} = 4.5 \times 10^{-5}$ m ² /s
T_{amb}		24.8 ± 0.3 °C
T_f		29.5 ± 0.3 °C
R_p		0.30 ± 0.01 cm
ϕ_r		20°
ϕ_{min}		4°
ρ		0.92 (-)
f		2 m
N	1, 2, 4 (-)	1, 2, 6 (-)
R_{spot}		0.0125 ± 0.0002 m
R_{mirror}		0.15 ± 0.0002 m
R		0.0125 ± 0.0002 m
Z		0.0003 m
a		2.25 (-)

Table 3
Experimental results of maximum and average temperature in PSPM.

Parameter	Without temperature control	With temperature control
N	1, 2, 4 (-)	1, 2, 6 (-)
C_g	144, 288, 576 (-)	144, 288, 864 (-)
q_{conc}	12.96, 25.96, 51.84 (W/cm ²)	12.96, 25.96, 77.76 (W/cm ²)
$q_{conc,peak}$ at $r = 0$	30.54, 61.09, 122.173 (W/cm ²)	30.54, 61.09, 183.26 (W/cm ²)
(T_o)	140.2, 224.4, 374.6 (°C)	16.5, 18.7, 30.8 (°C)
$T(0, Z, \infty)$	320, 560, >900 (°C)	38.5, 42.5, ~70 (°C)
\dot{Q}_{in}	58.3, 116.6, 233.2 (W)	58.3, 116.6, 349.8 (W)



Fig. 5. PSPM, before and after to be irradiated without temperature control.

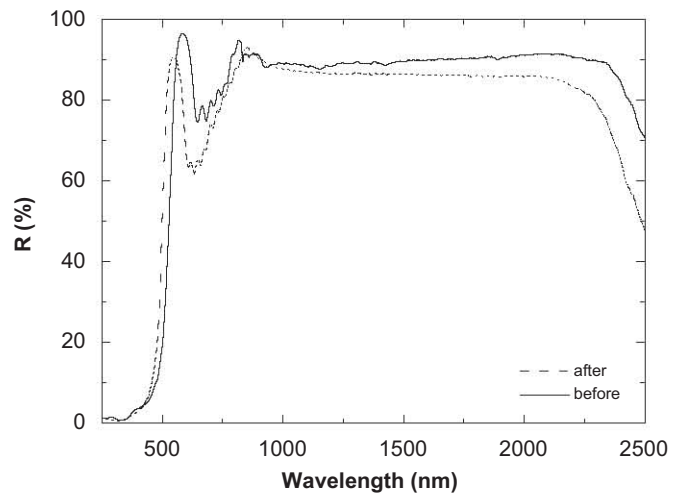


Fig. 6. Reflectance of the PSPM, before and after being irradiated when temperature is controlled.

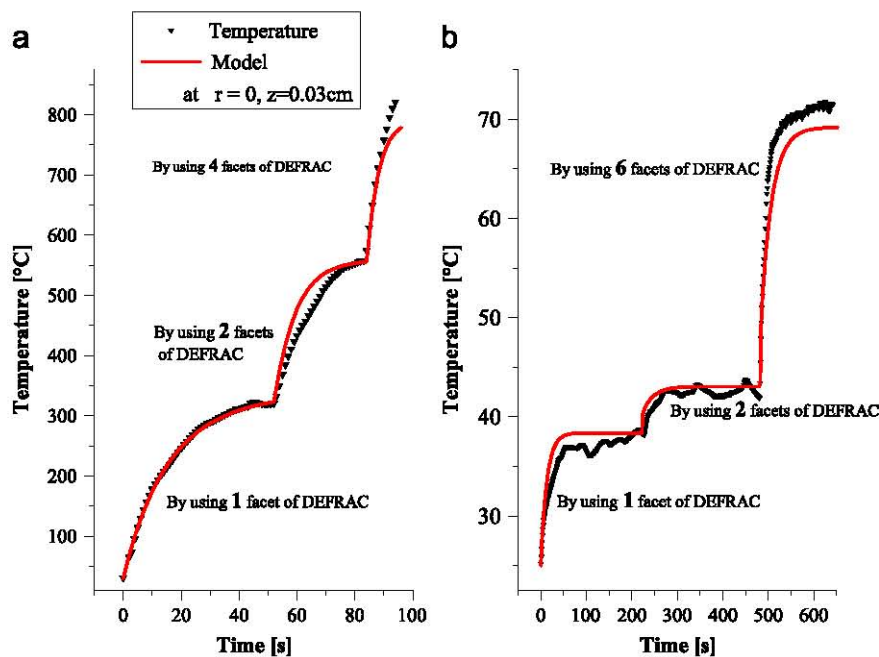


Fig. 4. Thermal evolution of the samples, (a) without temperature control and (b) with temperature control.

degradation, in spite of being submitted to high solar flux during a longer time than in the first experiments. Fig. 6 shows the PSPM reflectance spectrum before and after being irradiated when the temperature was controlled. As it is observed, PSPM reflectance before and after being submitted to solar radiation are comparable, with a slightly blue shift that is a consequence of an additional oxidation of porous silicon [31].

5. Conclusions

We have developed a theoretical and experimental studies in order to probe the viability of using porous silicon photonic crystals as secondary mirror in solar concentration devices that could be very useful for specific wavelength photons applications. The theoretical analysis is focused on the thermal modeling and on the estimation of non-linear optical parameters that could affect the optical response of PSPM.

The non-linear optical parameters were modeled with the Drude–Lorentz theory using experimental data in order to evaluate the behavior of the PSPM under the radiance values considered here (10^2 – 10^6 W/m²). From these theoretical results we conclude that non-linear terms are not relevant in our calculation. After exposing PSPM to high solar radiation, the PSPM suffered degradation although a simple thermal analysis did not predict this problem, since thermal stress was not considered. We propose that the main phenomena involved in the degradation of PSPM is the heterogeneous expansion, caused by the different porosity layers. In order to solve this problem a cooling system was included and then the PSPM did not suffer damage. Due to the characteristics of mirrors made of porous silicon, such as high reflectivity, tuning of the band gap and capacity to preserve the optical properties even under a high solar flux; we conclude that porous silicon photonic crystals can be used as secondary mirrors in solar concentration devices as long as a temperature control is included in the solar concentration system.

We have probed our mirrors under extreme conditions, where no known material could correctly respond without cooling. Durability testing of candidates for solar reflector materials at outdoor sites is a very important line of research. Using a solar concentration device can be very useful to carry on these tests. We are planning to improve the properties of our mirrors by adding a selective coating on the receiver [32]. This study also opens the possibility of building omnidirectional mirrors that have the ability to completely reflect the radiation in a particular range of frequencies for all possible angles of incidence and whatever polarization, following previous successful works using one-dimensional omnidirectional photonic crystals [33].

Acknowledgments

We thank technical support from José de Jesús Quiñones Aguilar, Carlos Alberto Pérez Rábago and Gildardo Casarrubias Segura in the setup and during the experiments. This work has been partially supported by DGAPA–UNAM through Grant PAPIIT IN106207.

References

- [1] A. Rabl, Comparison of solar concentrators, *Sol. Energy* 18 (1976) 93–111.
- [2] C.E. Mauk, H.W. Prengle Jr., E.C.H. Sun, Optical and thermal analysis of a Cassegrainian solar concentrator, *Sol. Energy* 23 (1979) 157–167.
- [3] A. Kribus, R. Zabel, A. Segal, Extension of the Hermite Expansion Method for Cassegrainian Solar Central Receiver Systems, *Sol. Energy* 63 (1998) 337–343.
- [4] A. Segal, M. Epstein, Comparative performances of tower-top and tower-reflector central solar receivers, *Sol. Energy* 65 (1999) 207–226.
- [5] D. Feuermann, J. Gordon, Solar fiber-optic mini-dishes: a new approach to the efficient collection of sunlight, *Sol. Energy* 65 (1999) 159–170.
- [6] G.C. Glatzmaier, R.G. Nix, M.S. Mehos, Solar destruction of hazardous chemicals, *J. Environ. Sci. and Health — Pt. A Environ. Sci. Eng.* 25 (1990) 571–581.
- [7] P.M. Amaral, J.C. Fernandes, L.G. Rosa, D. Martínez, J. Rodríguez, N. Shohoji, Synthesis of tungsten sub-carbide W_2C from graphite/tungsten powder mixtures by eruptive heating in a solar furnace, *Int. J. Refract. Met. and Hard Mater.* 18 (2000) 351–357.
- [8] J.M. Gordon, R. Shaco-Levy, D. Feuermann, M. Huleihil, S. Mizrahi, Solar surgery, *Prog. Biomed. Opt. Imaging — Proc. SPIE5695* 44 (2005) 4843–4851.
- [9] J.A. Young, B.K. Woo, Biological desulfurization in an optical-fiber photobioreactor using an automatic sunlight collection system, *J. Biotechnol.* 80 (2000) 35–44.
- [10] C. Kandilli, K. Ulgen, A. Hepbasli, Energetic assessment of transmission concentrated solar energy systems via optical fibres for building applications, *Energy Build.* 40 (2008) 1505–1512.
- [11] D.I. Pantelis, P. Psyllaki, Ch. Sarafoglou, D. Ligneat, Fonderie, Surface alloying on cast iron using concentrated solar energy, *Fondeur d'Aujourd'hui* 211 (2002) 23–33.
- [12] M. Lando, J. Kagan, B. Linyekin, V. Dobrusin, A solar-pumped Nd: YAG laser in the high collection efficiency regime, *Opt. Commun.* 222 (2003) 371–381.
- [13] C.E. Kennedy, K. Terwilliger, Optical durability of candidate solar reflectors, *J. Sol. Energy Eng.* 127 (2005) 262–270.
- [14] T. Fend, B. Hoffschmidt, G. Jorgensen, H. Küster, D. Krüger, R. Pitz-Paal, P. Rietbrock, K.-J. Riffelmann, Comparative assessment of solar concentrator materials, *Sol. Energy* 74 (2003) 149–155.
- [15] C. Kennedy, G. Jorgensen, State of the art low cost solar reflector materials, in: *Eight International Vacuum Web Coating Conference*, Las Vegas, NV, USA, 1994, pp. 26–33.
- [16] Z. Zou, A. Hironori, Direct water splitting into H_2 and O_2 under visible light irradiation with a new series of mixed oxide semiconductor photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 158 (2003) 145–162.
- [17] K. Gurunathan, P. Maruthamuthu, Photogeneration of hydrogen using visible light with undoped/doped α - Fe_2O_3 in the presence of methyl viologen, *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995) 287–295.
- [18] V. Agarwal, J.A. del Río, Filters, mirrors and microcavities from porous silicon, *Int. J. Modern Phys. B* 1 (2006) 99–110.
- [19] A.G. Palestino, M.B. de la Mora, J.A. del Río, C. Gergely, E. Pérez, Fluorescence tuning of confined molecules in porous silicon mirrors, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 121909–121912.
- [20] V. Argarwal, J.A. del Río, Tailoring the photonic band gap of a porous silicon dielectric mirror, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1512–1514.
- [21] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics, *Surf. Sci. Rep.* 38 (2000) 1–126.
- [22] C.A. Estrada, O.A. Jaramillo, R. Acosta, C.A. Arancibia-Bulnes, Heat transfer analysis in a calorimeter for concentrated solar radiation measurements, *Sol. Energy* 81 (2007) 1306–1313.
- [23] O.A. Jaramillo, C.A. Pérez-Rábago, C.A. Arancibia-Bulnes, C.A. Estrada, A flat-plate calorimeter for concentrated solar flux evaluation, *Renew. Energy* 33 (2008) 2322–2328.
- [24] O.A. Jaramillo, J.A. del Río, G. Huelsz, Nonlinear model for absorption in SiO_2 optical fibres: transport of concentrated solar energy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 64 (2000) 209–224.
- [25] M. Remoissents, *Waves Called Solitons*, second ed., Springer, New York, 1996.
- [26] C.L. Yaws, L.L. Dickens, R. Lutwak, G. Hsu, Semiconductor industry silicon: physical and thermodynamic properties, *Solid State Technol.* 24 (1981) 87–92.
- [27] A.D. Bristow, N. Rotenberg, H.M. van Driel, Two-photon absorption and Kerr coefficients of silicon for 850–2200 nm, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 191104–191107.
- [28] G. Amato, M. Rosenbauer, Structural and optical properties of porous silicon nanostructures, in: G. Amato, C. Delerue, H.J. von Bardeleben (Eds.), *Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices*, vol. 5, Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, 1997, pp. 3–14.
- [29] P.E. Barclay, K. Srinivassan, O. Painter, Nonlinear response of silicon photonic crystal microresonators excited via an integrated waveguide and fiber taper, *Opt. Express* 13 (2005) 801–820.
- [30] A. Ferreira da Silva, T. Souza da Silva, O. Nakamura, M.M.F. d'Aguiar Neto, I. Pepe, L.S. Roman, E. Veje, Thermal and optical properties of porous silicon, *Mater. Res.* 4 (2001) 23–26.
- [31] J.E. Lugo, H.A. Lopez, S. Chan, P.M. Fauchet, Porous silicon multilayer structures: a photonic band gap analysis, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 4966–4972.
- [32] C.E. Kennedy, H. Price, Progress in development of high temperature solar selective coating, in: *Proceedings of ISEC2005, International Solar Energy Conference*, Orlando, FL, USA, 2005, pp. 36997–37004.
- [33] A. Bruyant, G. Le'ronde, P.J. Reece, M. Gal, All-silicon omnidirectional mirrors based on one-dimensional photonic crystals, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3227–3229.
- [34] J.R. Reitz, F.J. Milford, R.W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory*, fourth ed., Addison-Wesley, Reading, MA, USA, 1993.

Refractive index contrast in porous silicon multilayers

R. Nava^{1,*}, M. B. de la Mora¹, J. Tagüeña-Martínez¹, and J. A. del Río^{1,2,**}

¹ Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco s/n, A. P. 34, 6250, Temixco, Morelos, México

² Centro Morelense de Innovación y Transferencia Tecnológica, Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Morelos, Camino Temixco a Emiliano Zapata s/n km 0.3, col. Palo Escrito, 62760, Emiliano Zapata, Morelos, México

Received 21 March 2008, revised 5 December 2008, accepted 8 January 2009

Published online 17 March 2009

PACS 42.70.Qs, 68.65.Ac, 78.20.Ci, 78.20.Ek, 81.05.Rm, 82.45.Vp

* Corresponding author: e-mail rnava@correo.unam.mx, Phone: +52-55-56229715, Fax: +52- 777- 3250018

** On sabbatical leave from Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México

Two of the most important properties of a porous silicon multilayer for photonic applications are flat interfaces and a relative large refractive index contrast between layers in the optical wavelength range. In this work, we studied the effect of the current density and HF electrolyte concentration on the refractive index of porous silicon. With the purpose of increasing the refractive index contrast in a multilayer, the refractive index of porous silicon produced at low current was studied in detail. The current density applied to produce the low porosity layers was limited in order to keep the electro-

lyte flow through the multilayer structure and to avoid deformation of layer interfaces. We found that an electrolyte composed of hydrofluoric acid, ethanol and glycerin in a ratio of 3:7:1 gives a refractive index contrast around 1.3/2.8 at 600 nm. Several multilayer structures with this refractive index contrast were fabricated, such as dielectric Bragg mirrors and microcavities. Reflectance spectra of the structures show the photonic quality of porous silicon multilayers produced under these electrochemical conditions.

© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Photonic crystals are periodic arrays of dielectric materials having photonic band gaps similar to the electronic bands of solid crystals [1]. Both, the structure and the refractive index contrast between the dielectric materials play a crucial role on the photonic properties. It has been shown that porous silicon (PS) is an excellent material to produce photonic crystals, such as dielectric Bragg mirrors (DBM), microcavities, Fabry-Pérot filters, etc. [2-5]. PS is produced by electrochemical etching of crystalline silicon (c-Si) in an HF solution. PS properties vary with several parameters of the electrochemical etching, such as electrolyte composition, electrical resistivity and type of the substrate, temperature, current density, etc. [6]. However, there are some general trends, for example for an HF concentration, PS porosity is a function of the current density [4, 5, 6]. Due to this property, PS layers of different refractive indexes can be built up, one after another, on a c-Si substrate by alternating the applied current densities during the electrochemical etching.

The quality of PS multilayers in photonics can be improved if the refractive index contrast between layers is increased. Theoretically, it is possible taking into account that crystalline silicon has a refractive index of 3.4, and porosity around 15% is required to produce PS with a refractive index close to 3. In this work, we experimentally study the effect of the applied current density and the electrolyte composition on the refractive index contrast of PS multilayers. The refractive index contrast in a multilayer increases as the differences in the applied current densities rises. However, it is also important to take into account that a large difference in the porosity of the layers of the structure could reduce the electrolyte flow.

PS samples were fabricated by wet electrochemical etching of highly boron-doped c-Si wafers, with orientation (100) and electrical resistivity of 0.001-0.005 Ω -cm. On one side of the c-Si wafer an aluminium film was deposited and then heated at 550°C during 15 minutes in a nitrogen atmosphere to make electrical contact. An aqueous

electrolyte composed of HF, ethanol and glycerol was used to anodize the c-Si substrate [7]. One way to improve the electrolyte flow through the porous structure is by increasing the ethanol portion in the solution. For this reason, two electrolyte compositions were used, 3:7:1 and 2:7:1. During the electrochemical etching, a peristaltic pump was used to circulate the electrolyte within the Teflon™ cell. Anodization begins when a DC electric current between the c-Si wafer and the electrolyte is applied. In order to evaluate the refractive index, single layers on c-Si substrates at several current densities were produced. PS samples were partially oxidized at 350 °C during 10 min to passivate them.

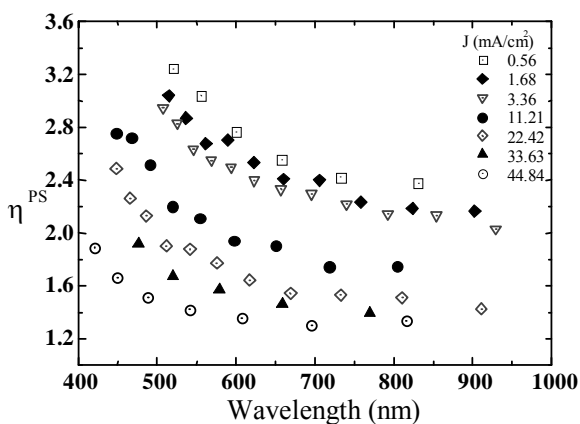


Figure 1 PS refractive index at different current densities, from 0.56 to 44.84 mA/cm². Electrolyte composition 3:7:1.

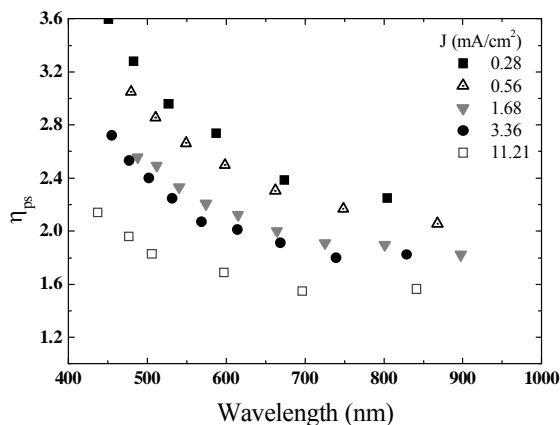


Figure 2 PS refractive index at different current densities, from 0.28 to 11.21 mA/cm². Electrolyte composition 2:7:1.

First, we used an electrolyte composition of 3:7:1 to produce single layers. Applied current densities varied from 0.56 to 44.84 mA/cm². The lowest current density was restricted by our experimental set up. The upper limit put a

ceiling on the mechanical stability of samples. The refractive index was estimated from the interference fringes of the reflectance spectra of single layers on c-Si substrates. Reflectivity spectra of the samples were taken with a Shimadzu UV1601 ultraviolet–visible spectrophotometer at 5° incidence. Scanning electron microscopy (SEM) was used to measure the films thickness.

In Fig. 1 PS refractive index (η_{PS}) as function of wavelength at different current densities is shown. This figure corresponds to an electrolyte composition 3:7:1. As it can be observed, the plot shows the typical PS refractive index dispersion and almost parallel curves at different current densities. In Fig. 2 the refractive index as a function of the current density for the solution 2:7:1 is shown. The maximum current density applied in this case was 11.21 mA/cm² as electropolish takes place at a lower current density than with the solution 3:7:1. It is worth mentioning that the 3:7:1 electrolyte was used also with a substrate of resistivity 0.0006–0.001 Ω -cm, where electropolish takes place at even lower currents. As a result, PS produced by etching a substrate of resistivity 0.001–0.005 Ω -cm with an electrolyte composition of 3:7:1 is our best option to produce multilayer with large refractive index contrast. The porosity of PS samples produced with the electrolyte 3:7:1 was estimated by weight differences [5]. In Fig. 3 the refractive index at 600 nm and the porosity are shown as a function of the current density. As it can be observed, there is a sharply drop in the porosity for current densities below 5 mA/cm, that allows us to increase the refractive index. However, the estimated porosities are relatively larger than the expected values for the corresponding refractive indexes, probably due to inhomogeneities in the border of the samples. The etching rates were calculated from the etching time and thickness measurement of three samples of single layers for each current density. The etching rate as a function of current density has an almost linear behaviour. For the current densities $J_A=0.56$ mA/cm² and $J_B=44.84$ mA/cm², the etching rates are $v_A=18.8$ nm/s and $v_B=0.36$ nm/s, respectively.

The optimal electrochemical conditions were used to produce several multilayers such as: DBM's and microcavities. In order to determine the current densities that give rise to a large refractive index and thus better quality, we fabricated DBM's of 20 periods. In Fig. 4 the reflectance spectra of three periodic structures produced with the solution 3:7:1 and different current densities are shown: Fig. 4(a) corresponds to $J_A=44.84$ and $J_B=0.56$ mA/cm², Fig. 4(b) to $J_A=44.84$ and $J_B=1.68$ mA/cm², and Fig. 4(c) to $J_A=44.84$ and $J_B=3.36$ mA/cm². Each multilayer has 40 layers with a quarter wavelength condition in the light phase, $\delta_A = \delta_B = \lambda_0/4$ and $\lambda_0=600$ nm (*i. e.* $\eta d = \lambda_0/4$, where d is the thickness and λ_0 is the central wavelength). It is clear from Fig. 4 that the larger refractive index contrast, the better the photonic properties. In addition, for this electrolyte composition and c-Si substrate type, the low current limit does not restrict the solution flow at least for a low number of layers.

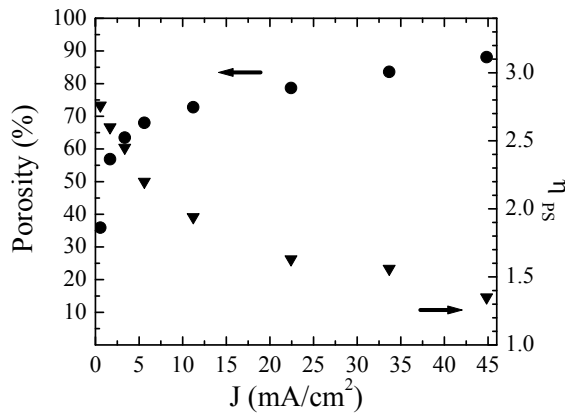


Figure 3 Porosity and refractive index (at 600 nm) of porous silicon as function of current density. Samples produced with the electrolyte composition 3:7:1.

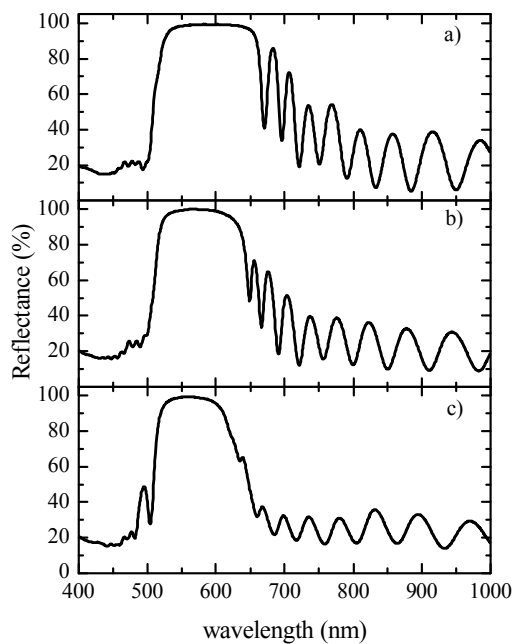


Figure 4 Porous silicon DBM's of 40 layers produced with an electrolyte composition 3:7:1 and current densities: a) 44.84 and 0.56 mA/cm², b) 44.84 and 1.68 mA/cm², and a) 44.84 and 3.36 mA/cm².

Finally, two microcavities of 10 periods, one with $\lambda_0=700$ nm and another with $\lambda_0=600$ nm, etched by applying the current densities of $J_A=44.84$ mA/cm² and $J_B=0.56$ mA/cm² were produced. For the microcavity at $\lambda_0=700$ nm, the refractive indexes are around $\eta_A=1.3$ and $\eta_B=2.5$ (see Fig. 1), and the corresponding etching times were $t_A=7$ s and $t_B=197$ s. In the case of the microcavity with $\lambda_0=600$ nm, the corresponding refractive indexes and etching times

are $\eta_A=2.8$, $\eta_B=1.3$, $t_A=6$ s and $t_B=56$ s. In Fig. 5 the experimental reflectance spectra (continuous line) and the theoretical calculation (dashed line) are compared. Figure 5a shows the reflectance spectra of a microcavity with a central defect at $\lambda_0=700$ nm. Figure 5b shows the spectra of a similar microcavity with $\lambda_0=600$ nm. As it can be observed, there is a good agreement between theory and experiment for the central wavelength of each microcavity. A shift between the experimental and the theoretical spectra is observed for $\lambda < \lambda_0$, as a consequence of PS refractive index dispersion and strong absorption, which were not taken into account in the theoretical calculations.

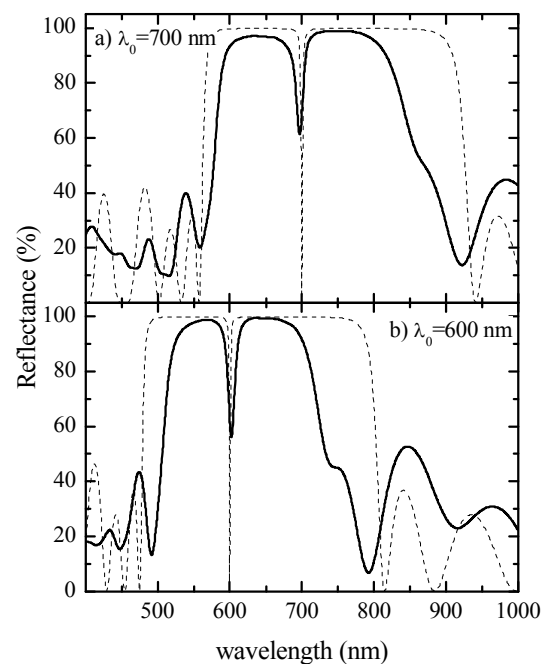


Figure 5 PS microcavities etched with electrolyte 3:7:1, and $J_A=0.56$ mA/cm² and $J_B=44.84$ mA/cm². a) $\lambda_0=700$ nm and b) $\lambda_0=600$ nm.

We have shown that PS multilayers can work in the visible range by improving the refractive index contrast and interfaces quality. We produced PS by etching c-Si substrates of resistivity of 0.001-0.005 Ω -cm with an electrolyte composition of 3:7:1, which gives a relative large refractive index contrast. A decrease of one third of the HF concentration or the electrical resistivity electropolishes samples at current densities around 11.21 mA/cm², which reduces the useful electric current range for our purpose. The photonic quality of PS multilayers in the optical range is measured by the reflectance spectra.

Acknowledgements We acknowledge Gildardo Casarubias Segura from CIE-UNAM, for his contribution in sample preparation, and René Guardian Tapia, CIICAp-UAEM, for SEM images. This work was partially supported by DGAPA IN103608.

References

- [1] J. D. Joannopoulos, *Photonic Crystals* (Princeton University Press, Princeton, 1995), p. 4.
- [2] V. Agarwal, J. A. del Río, G. Malpuech, M. Zamfirescu, and A. Kavokin, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 97401 (2004).
- [3] P. J. Reece, G. Lèronde, W. H. Zhen, and M. Gal, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4895 (2002).
- [4] J. E. Lugo, H. A. López, S. Can, and P. M. Fauchet, *J. Appl. Phys.* **91**, 4966 (2002).
- [5] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Reports* **38**, 1 (2000).
- [6] V. Lehman, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002), p. 97.
- [7] V. Agarwal and J. A. del Río, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1512 (2003).

Fluorescence tuning of confined molecules in porous silicon mirrors

A. G. Palestino

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Alvaro Obregón 64, 78000 San Luis Potosí, Mexico and Groupe d'étude des Semiconducteurs, Université Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

M. B. de la Mora and J. A. del Río

Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 34, Temixco, Morelos 62580, Mexico

C. Gergely

Groupe d'étude des Semiconducteurs, Université Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

E. Pérez^{a)}

Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Alvaro Obregón 64, 78000 San Luis Potosí, Mexico

(Received 29 May 2007; accepted 28 August 2007; published online 19 September 2007)

Emission signal from fluorescent molecules (fluorescein-5-maleimide) in a porous silicon mirror is enhanced by tuning the pore size and reflectance spectrum of the porous silicon multilayer structure. This is achieved when the reflectance spectrum of the silicon mirror overlaps the fluorescent excitation and emission wavelengths of the fluorescent molecule, and chemical linkers assure the molecular confinement. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2786596]

Fluorescent spectroscopy has become one of the most powerful bioanalytical and diagnostical tool in the past few years because most studied bio-organic systems present fluorescence or sensibility to be localized by smart synthetic fluorescent structures when the intrinsic fluorescence is low or absent.¹ As is shown here, porous silicon (PSi) mirrors may also be used to enhance the sensibility to detect fluorescent molecules trapped in their porous structure. Due to their high reflectance ($\sim 99\%$) and wavelength selectivity, the role of these mirrors would not only be to increase the excitation of the fluorescent molecule but also to reflect efficiently the fluorescent emission. Indeed, PSi presents a large surface area and biocompatibility features which may increase the performance as sensor in living systems.²⁻⁴ In order to enhance a fluorescent signal from a trapped molecule, the PSi mirrors must be designed in an appropriate wavelength range to coincide with the excitation and emission of the fluorescent molecule. Thus, the reflectance spectrum of PSi mirror should be tailored during the PSi fabrication. These features should grant that a PSi mirror enhances the fluorescent signal even at low molecular concentrations deposited on its porous structure.

The feasibility of this strategy is tested here using PSi mirrors prepared by electrochemical etching from silicon wafer (SQI, Inc.: *p+* type, boron doped, $0.01\text{--}0.02\ \Omega\ \text{cm}^{-1}$, $\langle 100 \rangle$ oriented) in a Teflon two-electrode electrochemical cell. Basic mirrors were made by alternating layers of high (2.83) and low (1.65) refractive indices,⁵ with a first layer that allows a good penetration of the active molecule into the porous structure. Thus, we prepared three different mirrors (M5, M45, and M70) with a different first (upper) layer. In the first case (M5), the mirror started with a current density of $5\ \text{mA}/\text{cm}^2$, which defines the first layer, and it was followed by a layer produced with $45\ \text{mA}/\text{cm}^2$. This mirror

was obtained by repeating this sequence again 21 times. The same sequence was followed for M45 and M70, but their first layer was made with current densities of 45 and $70\ \text{mA}/\text{cm}^2$. The porosities were determined by gravimetric measurements,⁶ giving values of $42\% \pm 2\%$, $80\% \pm 2\%$, and $90\% \pm 2\%$ for M5, M45, and M70 samples, respectively.

Atomic force microscopy (AFM) images (obtained by a Nanoscope IIIa in tapping mode at 250 KHz) for mirrors M45 and M70 are shown in Fig. 1. The image analysis shows a broad pore size distribution characteristic of this PSi preparation. These pictures show significant differences in the external pore diameters between M70 and M45: while M70 presents a heterogeneous surface, M45 is a quite homogenous surface where the diameter distribution has a mode of $250 \pm 60\ \text{nm}$. Hence, M45 has a more representative pore response upon reflectance than M70. Pore diameter for M5 basic mirror was difficult to determine because the pore diameter values of this sample are at the limit of the AFM tip resolution (about 20 nm).

Fluorescein-5-maleimide (FM) molecules were chosen as molecular probe because its fluorescence spectrum lies in the visible range, where PSi reflectance is also located. The FM deposition was practiced after silanization of the PSi surface with mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) (Baker). The two compounds are planar and the widest dimensions are around $1.3 \times 1.0\ \text{nm}^2$ for FM and $0.6 \times 0.7\ \text{nm}^2$ for MPTS. From these dimensions, the MPTS-FM penetration is expected in the three samples. The binding mechanism between MPTS groups and the FM molecules is by sulfhydryl groups, which forms a stable thioether bond. The correct silanization and FM functionalization of the M70, M45, and M5 samples were verified by horizontal attenuated total reflectance infrared spectroscopy (not shown here). The surfaces were silanized (and also stabilized) dipping them in a solution of 2-propanol with 5% *v/v* of MPTS for 1 h.⁷⁻⁹ MPTS-coated mirrors were then functionalized in 1.2 mM

^{a)}Electronic mail: elias@ifisica.uaslp.mx

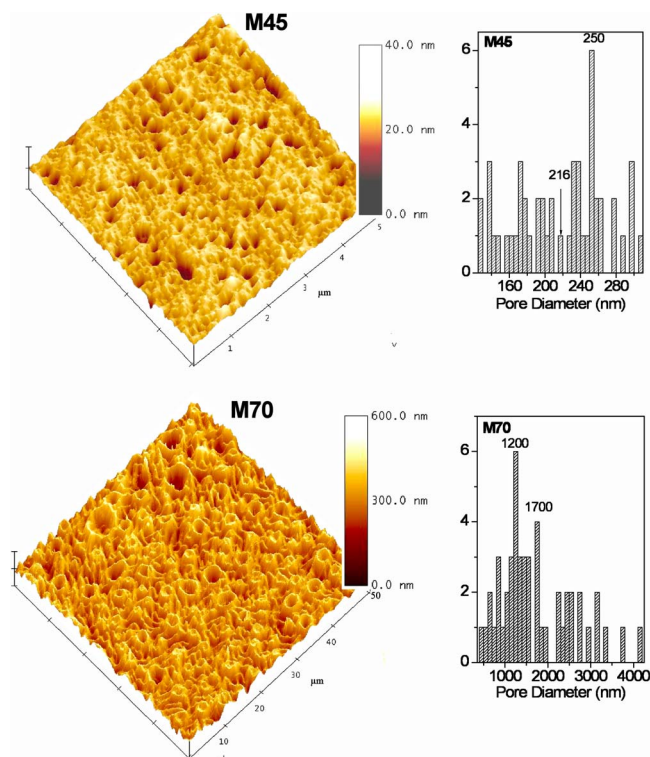


FIG. 1. (Color online) AFM surface images of porous silicon mirrors and their pores distribution for the freshly etched samples M70 and M45.

fluorescein-5-maleimide (molecular probes) solution of phosphate at pH 7.2 for 2 h, rinsed with phosphate buffer and dried under stream of N_2 . Samples were stored at 4 °C in dark boxes until characterization.

Reflectance UV spectra (Shimadzu UV3010 UV-visible-near-infrared spectrophotometer at 5° of incidence) are shown in Fig. 2. MPTS-FM binding on M70 and M5 mirrors produces blueshifts of 25 and 9 nm compared to the spectra of freshly cleaved samples, while for mirror M45 a larger redshift of 85 nm is observed. The blueshifts in the dielectric mirror fringes pattern for mirrors M70 and M5 suggest a decrease in the effective refractive index of the PSi layer. This behavior might be the consequence of oxidation process of the highly doped ($p+$ boron, $0.01\text{--}0.02 \Omega \text{ cm}^{-1}$) silicon wafer due to an incomplete silane (MPTS) coverage. This oxidation reaction implies a decrease of average diameter of the crystalline cylinders forming PSi, thus leading to the observed blueshift. On the contrary, the behavior observed for mirror M45 might be due to a higher silane surface coverage that attacks the oxidation sensitive sites on this PSi surface. In mirror M45, the pore structure is favorable to admit and confine MPTS-FM molecules, suggesting that MPTS-FM molecules are attached along the pore walls, therefore replacing air with organic material that increases the average refractive index of the medium in the pores from 1.0 to 1.4, approximately, producing a net increase in the average refractive index that shifts the interference spectrum of M45 sample to longer wavelengths. Additionally, one can note that the reflectance spectrum of the MPTS-FM M45 mirror has a very convenient reflection range ($504 \pm 36 \text{ nm}$) for the fluorescent excitation and emission of the FM.

In this sense, M5, M45, and M70 samples were analyzed by fluorescent spectrometry (PTI V-700 spectrophotometer) after FM labeling. These samples were mounted on metal

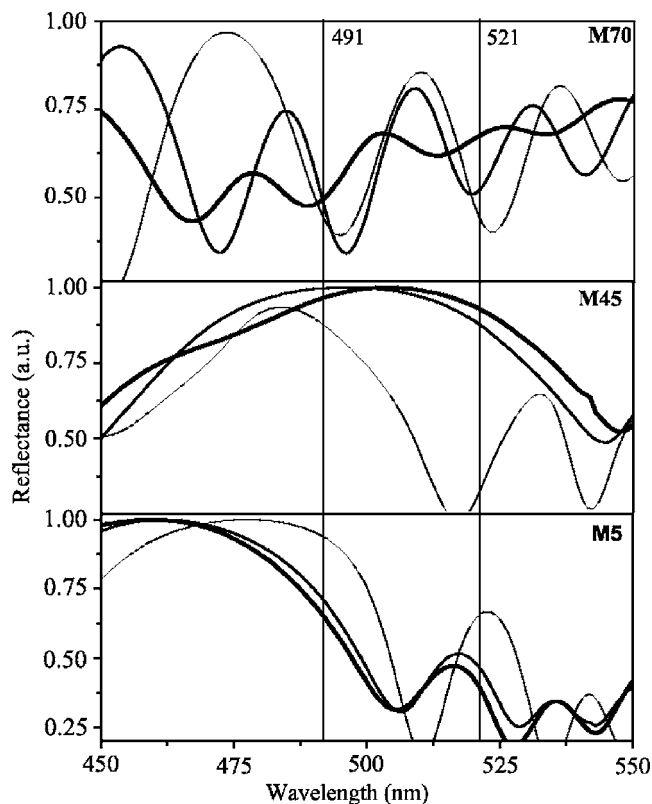


FIG. 2. Reflectance spectra for freshly etched (thin line), silanized (normal line), and functionalized (thick line) mirrors. Vertical lines correspond to wavelength of excitation (491 nm) and emission (521 nm) of the FM molecule in a phosphate solution. Uncertainties in the reflectance intensity and wavelength were of $\pm 2\%$ and ± 1 , respectively.

support and the detection angle was fixed at 30° of the incident beam, and the excitation wavelength was of 491 nm. Representative m70 and m45 monolayers chemically treated in the same way such as modified M70 and M45 PSi mirrors are also presented in order to have a suitable reference, reminding us that these surfaces (m70 and m45) have no mirror properties. In order to monitor signal enhancement, the main objective of this work, FM molecules were adsorbed at very low concentration (1.2 mM) on PSi structures and the fluorescence spectra of these samples were recorded (Fig. 3). FM absorbed on m70 and m45 monolayers, as well as on modified M70 mirrors do not reveal any fluorescent signal, indicating that the number of FM molecules attached to PSi structures is indeed quite small to produce a detectable FM emission signal. On the contrary, for the modified M45 mirror emission of FM at 521 nm is well defined. A small emission is also observed at 526 and 542 nm for M5 and M45 mirrors, respectively. These bands could be related with different aggregation states of FM molecules on the PSi surface. Those aggregation states were also observed in FM solution at high FM molar concentration (inset of Fig. 3). Our results should be strongly related to the diameter pore size and optical properties of first monolayer added to the mirror structure. Janshoff *et al.*¹⁰ reported that low current densities result in a random orientation of highly interconnected filaments within PSi structures and do not allow an easy penetration of organic molecules or biomolecules inside the pores, which is in good agreement with our results for the modified mirror M5. The most intense fluorescence has been achieved when FM molecules were attached to the medium sized pores of the modified M45 mirror, pointing out the

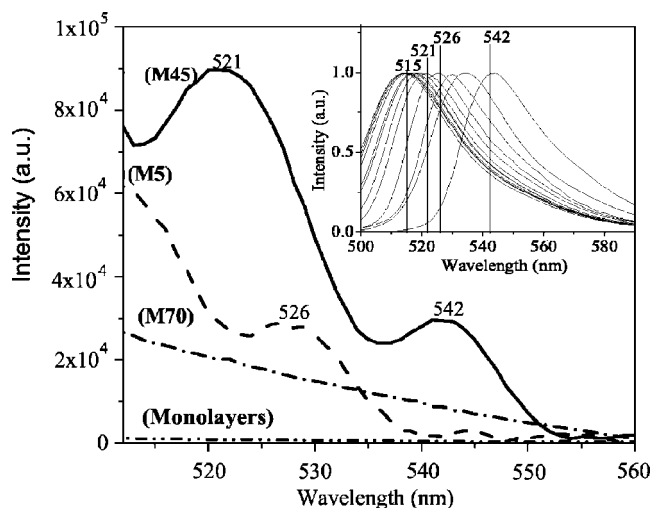


FIG. 3. Fluorescence emission of FM molecules deposited on the MPTS functionalized surfaces. Monolayers correspond to sample m45 and m70 (no mirrors). Sample M45 shows the best fluorescence signal. Fluorescence emissions of FM in solution are shown in the inset for comparison; the concentrations for each spectrum, from left to right, are 0.37, 0.7, 1.2, 3.77, 5.39, 7.7, and 11 mM. Uncertainties in fluorescence intensity and wavelength were of $\pm 0.1\%$, and ± 1 , respectively.

positive contribution of this PSi substrate in enhancing fluorescence response of FM molecules.

To confirm the confinement of FM molecules inside the pores of modified M45 mirror, we recorded the fluorescence emission spectra of modified mirrors before and after MPTS-FM coupling, as is shown in Fig. 4. The excitation wavelength of porous silicon mode is 252 nm, while its emission is at 291 nm. We can observe that following chemical modification, the emission spectra of modified M70 and M5 are the same, but modified M45 mirror emission signal is shifted toward 304 nm. Such a behavior can be explained by electronic interaction between the fluorophore and the pore walls of the first porous layer, which increases the energy level density of the electrons in the nanostructures shifting the PSi fluorescence at lower frequencies (redshift). This interaction may also alter the quantum yield of the FM attached molecules; however, this change is expected to be minimum because confinement does not prevent completely the quenching from environment and the MPTS chemical attaching is not enough to passivate the FM molecules.

In summary, we can state that the fluorescence emission of FM molecule was enhanced on a specific PSi mirror. This effect is obtained because particular conditions are simultaneously satisfied: a correct pore size to allow the mo-

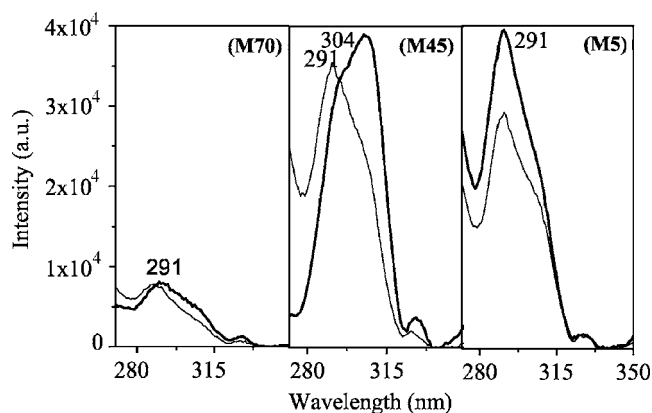


FIG. 4. Emission spectra for freshly etched (thin lines) and MPTS-FM modified (thick line) mirrors. The surfaces were excited at 252 nm, corresponding to vibrational mode of PSi crystal. Sample M45 shows a shift associated with PSi resonance with the FM molecules.

lecular deposition inside pores, a PSi multilayer structure that produces an appropriate reflectance spectrum in the range of the excitation and emission wavelengths of the fluorescent molecules, and a chemical coupling between the porous surface and confined molecules. Our work proves that chemically modified smart hybrid materials such as PSi mirror structures can produce an enhancement of the photon detection from the luminescence of confined FM molecules.

This work was partially supported by Project No. 45951 (CONACyT) and Mexico-France program Sep-Conacyt-Anuies-Ecos (Project No. M06P01). We thank J. Luis Menchaca (UAZ-Mexico) for the AFM images and Professor J. Ruiz (UASLP) for the AFM facilities. A.G.P. thanks PROMEP support.

¹K. Aslan, I. Gryczynski, J. Malicka, E. Matveeva, J. R. Lakowicz, and C. D. Geddes, *Curr. Opin. Biotechnol.* **16**, 55 (2005).

²O. Bisi, S. Ossini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).

³E. J. Anglin, M. P. Schwartz, V. P. Ng, L. A. Perelman, and M. J. Sailor, *Langmuir* **20**, 11264 (2004).

⁴C. Steinem, A. Janhoff, V. S.-Y. Lin, N. H. Vlcker, and M. R. Ghadiri, *Tetrahedron* **60**, 11259 (2004).

⁵V. Agarwal and J. A. del Río, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1512 (2002).

⁶C. Pacholski, M. Sartor, M. J. Sailor, F. Cunin, and G. M. Miskelly, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11636 (2005).

⁷C. M. Halliwell and A. E. G. Cass, *Anal. Chem.* **11**, 2476 (2001).

⁸D. G. Kurth and T. Bein, *Langmuir* **9**, 2965 (1993).

⁹A. H. Nashat, M. Moronne, and M. Ferrari, *Biotechnol. Bioeng.* **60**, 137 (1998).

¹⁰A. Janhoff, K.-P. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S.-Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12108 (1998).

Bibliografía

- [1] V. G. Veselago, L. Braginsky, V. Shklover, and C. Hafner. Negative refractive index materials. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 3:1–30, 2006.
- [2] J. D. Joannopoulos and J. N. Winn and S. G. Johnson and R. D. Meade. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. Princeton University Press, 2008.
- [3] E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid state physics and electronics. *Physics Review Letters*, 58:2059–2062, 1987.
- [4] H. Kosaka, A. Tomita, T. Kawashima, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawakami. Self-collimating phenomena in photonic crystals. *Applied Physics Letters*, 74:1212–1215, 1999.
- [5] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawakami. Superprism phenomena in photonic crystals. *Applied Physics Letters*, 58:1009–6–1009–9, 1998.
- [6] M. Notomi. Theory of light propagation in strongly modulated photonic crystals: Refractionlike behavior in the vicinity of the photonic band gap. *Physical Review B*, 62:10696–10705, 2000.
- [7] J.B. Pendry. Negative refraction makes a perfect lens. *Physics Review B*, 85:3966–3969, 2000.

- [8] E. Cubukcu, K. Aydin, E. Ozbay, S. Foteinopoulou, and C. M. Soukoulis. Electromagnetic waves: Negative refraction by photonic crystals. *Nature*, 423:604–605, 2003.
- [9] A.V. Kavokin, G. Malpuech, and I. Shelykh. Negative refraction of light in bragg mirrors made of porous silicon. *Physics Letters A*, 339:387–392, 2005.
- [10] E. Hetch. *Optics*, volume 1. Pearson, Addison Wesley, 2003.
- [11] P. Vodo, W. T. Lu, Y. Huang, and S. Sridhar. Negative refraction and plano-concave lens focusing in one-dimensional photonic crystals. *Applied Physics Letters*, 89:0841041–0841043, 2006.
- [12] S. Savo, E. Di Gennaro, and A. Andreone. Superlensing properties of one-dimensional dielectric photonic crystals. *Optics Express*, 17:19848–19855, 2009.
- [13] C. R. Rosberg and D. N. Neshev and A. A. Sukhorukov and Y. S. Kivshar and W. Krolikowski. Tunable positive and negative refraction in optically induced photonic lattices. *Optics Letters*, 30:2293–2295, 2005.
- [14] S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physics Review Letters*, 58:2486–2489, 1987.
- [15] J. M. Cabrera, F. Agulló López, and F. J. López. *Optica Electromagnética, Volumen II: Materiales y aplicaciones*. Addison-Wesley/Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [16] E. G. Johnson. Optics charlotte’s focus on the future. <http://www.charlottechamber.com/emerging-industry/optics-charlotte-s-focus-on-the-future/>, Agosto 2010.
- [17] R. Srivastava, B. K. Thapa, S. Pati, and S.P. Ojha. Negative refraction in 1d photonic crystals. *Solid State Communications*, 147, 2008.
- [18] C. Yuan Yuan, H. Z. Ming, S. J. Long, L. C. Fang, and Q. Wang. Frequency bands of negative refraction in finite one-dimensional photonic crystals. *Chinese Physics*, 16:173–178, 2007.
- [19] G. Boedeker and C. Henkel. All-frequency effective medium theory of a photonic crystal. *Optics Express*, 11:1590–1595, 2003.

- [20] Z. Wei, H. Li, C. Wu, Y. Cao, J. Ren, Z. Hang, H. Chen, D. Zhang, and C. T. Chan. Anomalous reflection from hybrid metamaterial slab. *Optics Express*, 18:12119–12126, 2010.
- [21] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, 1962.
- [22] P. Yeh. *Optical Waves in Layered Media*. Wiley Interscience Publication, 1988.
- [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] V.G. Veselago. Lens of veselago. *Sov. Phys. Usp.*, 10:509–514, 1968.
- [25] C. Luo, S.G. Johnson, J.D. Joannopoulos, and J.B. Pendry. All-angle negative refraction without negative effective index. *Physics Review B*, 65:20110–4– 20110–8, 2002.
- [26] L. Mandelshtam. *Polnoe Sobranie Trudov (Complete Works)*., volume 5. Princeton University Press, 1945. ver: Lectures given on February 26, 1940 and March 5, 1944.
- [27] B. Gralak, S. Enoch, and G. Tayelo. Anomalous refractive properties of photonic crystals. *Journal of the Optics Society of America A*, 17:1012–1020, 2000.
- [28] M.C. K. Wiltshire, J. B. Pendry, I. R. Young, D. J. Larkman, D. J. Gilderdale, and J. V. Hajnal. Microstructured magnetic materials for rf flux guides in magnetic resonance imaging. *Science*, 291:849–851, 2001.
- [29] K. Aydin, K. Guven, and E. Ozbay. Two-dimensional left-handed metamaterial with a negative refractive index. *Journal of Physics: Conference Series*, 36:6–11, 2006.
- [30] S. A. Cummera and B. Popa. Experimental verification and simulation of negative index of refraction using snells law. *Applied Physics Letters*, 85:1–4, 2003.
- [31] M. Bayindir, K. Aydin, P. Markos, C.M. Soukoulis, and E. Ozbay. Transmission properties of composite metamaterials in free space. *Applied Physics Letters*, 81:120–122, 2002.

- [32] R. W. Ziolkowski. Characterization of a volumetric metamaterial realization of an artificial magnetic conductor for antenna applications. *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on*, 53:160–172, 2005.
- [33] P. Vodo, P. V. Parimi, W. T. Lu, S. Sridhara, and R. Wing. Negative refraction and left handed electromagnetism in microwave photonic crystals. *Physical Review Letters*, 92:127401–1–127401–4, 2004.
- [34] K. Aydin, K. Guven, M. Kafesaki, L. Zhang, C. M. Soukoulis, and E. Ozbay. Experimental observation of true left-handed transmission peaks in metamaterials. *Optics Letters*, 29:2623–2625, 2004.
- [35] M. Gokkavas, K. Guven, I. Bulu, K. Aydin, R. S. Penciu, M. Kafesaki, C. M. Soukoulis, and E. Ozbay. Experimental demonstration of a left-handed metamaterial operating at 100 ghz. *Physics Review B*, 73:193103–1–193103–4, 2006.
- [36] N. Katsarakis and T. Koschny and M. Kafesaki and E. N. Economou and C. M. Soukoulis. Electric coupling to the magnetic resonance of split ring resonators. *Applied Physics Letters*, 84:2943–2945, 2004.
- [37] I. Bulu, H. Caglayan, K. Aydin, and E. Ozbay. Compact size highly directive antennas based on the srr metamaterial medium. *New Journals Physics*, 7:223–1–223–5, 2005.
- [38] P. Ikoven, P. Belov, C. Simovski, and S. Masloski. Experimental demonstration of subwavelength field channeling at microwave frequencies using a capacitively loaded wire medium. *Physical Review B.*, 73:073102–1–073102–4, 2006.
- [39] K. Guven, M. D. Caliskan, and E. Ozbay. Experimental observation of left-handed transmission in a bilayer metamaterial under normal-to-plane propagation. *Optics Express*, 14:8685–8693, 2006.
- [40] O. Paul, C. Imhof, B. Reinhard, R. Zengerle, and R. Beigang. Negative index bulk metamaterial at terahertz frequencies. *Optics Express*, 16:6736–6744, 2003.
- [41] T. J. Yen and W. J. Padilla and N. Fang and D. C. Vier and D R. Smith and J. B. Pendry and D. N. Basov and X. Zhang. Thz magnetic response from artificial materials. *Science*, 303:1494–1496, 2004.

- [42] T. F. Gundogdu and I. Tsiapa and A. Kostopoulos and G. Konstantinidis and N. Katsarakis and R. S. Penciu and M. Kafesaki and E. N. Economou and T. Koschny and C. M. Soukoulis. Experimental demonstration of negative magnetic permeability in the far-infrared frequency regime. *Applied Physics Letters*, 89:084103–1–084103–3, 2006.
- [43] S. Zhang, W. Fan, B. K. Minhas, A. Frauenglass, K. J. Malloy, and S. R. J. Brueck. Midinfrared resonant magnetic nanostructures exhibiting a negative permeability. *Physics Review Letters*, 94:037402–1–037402–4, 2005.
- [44] A. Berrier, M. Mulot, M. Swillo, L. Qiu, A. Thyln, Talneau, and S. Anand. Negative refraction at infrared-wavelengths in a two-dimensional photonic crystal. *Physics Review Letters*, 93:073902–1–073902–4, 2004.
- [45] S. Linden, C. Enkrich, M. Wegener, J. Zhou, and T. Koschny and C. M. Soukoulis. Magnetic response in metamaterials at 100 thz. *Science*, 306:1351–1353, 2004.
- [46] H. O. Moser, B. D. F. Casse, O. Wilhelmi, and B. T. Saw. Terahertz response of a microfabricated rod-split-ring-resonator electromagnetic metamaterial. *Physics Review Letters*, 94:063901–1–063901–4, 2005.
- [47] G. Dolling, M. Wegener, C. M. Soukoulis, and S. Linden. Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength. *Optics Letters*, 32:53–55, 2007.
- [48] A. N. Grigorenko, A. K. Geim, H. F. Gleeson, Y. Zhang, A. A. Firsov, I. Y. Khrushchev, and J. Petrovic. Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies. *Nature*, 438:335–338, 2005.
- [49] H. J. Lezec, J. A. Dionne, and H. A. Atwater. Negative refraction at visible frequencies. *Science*, 316:430–432, 2007.
- [50] J. Valentine, S. Zhang, T. Zentgraf, E. Ulin-Avila, D. A. Genov, G. Bartal, and X. Zhang. Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index. *Nature*, 455:376–379, 2008.
- [51] A. P. Vinogradov, Yu. E. Lozovik, A. M. Merzlikin, A. V. Dorofeenko, I. Vitbskiy, A. Figotin, A. B. Granovsky, and A. A. Lisyansky. Inverse borrmann effect in photonic crystals. *Physical Review B*, 80:235106–1–235106–6, 2009.

- [52] A. F. Koenderink and W. L. Vos. Optical properties of real photonic crystals: anomalous diffuse transmission. *Journal Optical Society America B*, 22:1075–1083, 2005.
- [53] L. Brillouin. *Wave Propagation and Group Velocity*. New York: Academic Press, 1960.
- [54] Y. N. Gartstein V.M. Agranovich. Spatial dispersion and negative refraction of light. *Physics Uspekhi*, 49:1029–1044, 2006.
- [55] C. Luo, S. G. Johnson, and J. D. Joannopoulos. All-angle negative refraction in a three-dimensionally periodic photonic crystal. *Applied Physics Letters*, 81:2352–2354, 2002.
- [56] M. Ghebrebrhan, M. Ibanescu, S. G. Johnson, M. Soljacic, and J. D. Joannopoulos. Distinguishing zero-group-velocity modes in photonic crystals. *Physical Review A*, 76:063810–1–063810–6, 2007.
- [57] J. Eduardo Lugo Arce. Estudio teórico y experimental del nanocompuesto silicio poroso, tesis de doctorado, 1997.
- [58] P. M. Fauchet, L. Tsybeskov, C. Peng, S.P Dutttagupta, J. von Behren, Y. Kostoulas, J.M.V. Vandyshev, and K.D. Hirschman. Light-emitting porous silicon: materials science, properties, and device applications. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1:1126–1139, 1995.
- [59] L. Pavesi. Porous silicon dielectric multilayers and microcavities. *La Rivista del Nuovo Cimento*, 20:1–76, 1997.
- [60] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 82:909–965, 1997.
- [61] Sigma Aldrich. Safety information. <http://www.sigmaaldrich.com/united-states/safety-information.html>, Octubre 2010.
- [62] R. Ñava and M. B. de la Mora and J. Tagüeña-Martínez and J. A. del Río. Refractive index contrast in porous silicon multilayers. *Physics Status Solidi C*, 6:1–4, 2009.

- [63] A. G. Palestino, M. B. de la Mora, J. A. del Río, C. Gergely, and E. Pérez. Fluorescence tuning of confined molecules in porous silicon mirrors. *Applied Physics Letters*, 91:1219091–1219093, 2007.
- [64] García Pomar Juan Luis. Negative and anomalous refraction in metamaterials and photonic crystals, tesis de doctorado., 2008.
- [65] S. Foteinopoulou and E. N. Economou and C. M. Soukoulis. Refraction in media with a negative refractive index. *Physical Review Letters*, 90:10740–2–10740–5, 2003.
- [66] J.E. Lugo and B. de la Mora and R. Doti and R. Nava and J. Tagüeña-Martínez and A. del Río and J. Faubert. Multiband negative refraction in one-dimensional photonic crystals. *Optics Express*, 17:3042–3051, 2009.
- [67] F. García-Santamaría, J. F. Galisteo-López, P. V. Braun, and C. López. Optical diffraction and high-energy features in three-dimensional photonic crystals. *PHYSICAL REVIEW B*, 71:195112–1–195112–4, 2005.
- [68] M.B. de la Mora and O.A. Jaramillo and R. Nava and J. Tagüeña-Martínez and J.A. del R´o. Viability study of porous silicon photonic mirrors as secondary reflectors for solar concentration systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93:12181224, 2009.
- [69] M. Gerken and D. A. B. Miller. Wavelength demultiplexer using the spatial dispersion of multilayer thin-film. *IEEE Photonic Technology Letters*, 15:10971099, 2003.
- [70] M. B. de la Mora and J. A. del Río and R. Nava and J. Tagüeña-Martínez and J. A. Reyes-Esqueda and A. Kavokin and J. Faubert and J. E. Lugo. Anomalous patterned scattering spectra of one-dimensional porous silicon photonic crystals . *Optics Express*, 18:22808–22816, 2010.