



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**MULTICAPAS APERIÓDICAS
DE SILICIO POROSO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

ALESSIO PALAVICINI CRUZ



DIRECTOR DE TESIS:

DR. CHUMIN WANG CHEN

México, D. F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno
Palavicini
Cruz
Alessio
57 16 26 01
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
301775526
2. Datos del Tutor
Dr
Chumin
Wang
Chen
3. Datos del sinodal 1
Dr
Enrique
Camarillo
García
4. Datos del sinodal 2
Dra
Vicenta
Sánchez
Morales
5. Datos del sinodal 3
Dra
Montserrat
Bizarro
Sordo
6. Datos del sinodal 4
Dra
Susana
Orozco
Segovia
7. Datos del trabajo escrito
Multicapas aperiódicas de silicio poroso
47 p
2011

Resumen

En esta tesis se estudia la transmitancia óptica en el intervalo infrarrojo cercano de tres tipos de multicapas de silicio poroso. Las capas de alta y baja porosidad se alternan siguiendo una secuencia periódica y dos aperiódicas, tanto de Fibonacci como de Thue-Morse. El modelaje teórico de la transmitancia se realiza usando la técnica de matriz de transferencia dentro del formalismo de las ecuaciones de Maxwell. Dicho modelaje utiliza la función dieléctrica del silicio poroso, la cual depende de su porosidad y se estima a través de un modelo de medio efectivo. Los cálculos numéricos fueron efectuados para multicapas de diferentes contrastes de constantes dieléctricas correspondientes a alta y baja porosidad, así como para diferentes ángulos de incidencia de las ondas electromagnéticas.

Por otro lado, se produjeron multicapas de silicio poroso sin sustrato a partir de obleas de silicio cristalino de tipo p^+ con orientación [100] y resistividad eléctrica de 0.01-0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$ mediante anodización electroquímica en una solución acuosa de HF y alcohol etílico. Las capas de alta y baja porosidad se obtienen variando la densidad de corriente aplicada durante la anodización y al final del proceso se aplica una corriente en el régimen de electropulido para separar la multicapa del sustrato de silicio cristalino. Las muestras fueron inmersas en pentano para evitar la fractura de la estructura porosa durante el secado y posteriormente fueron montadas en un soporte de plástico. La homogeneidad de las capas fue verificada por medio de microscopía electrónica de barrido. La transmitancia óptica se midió empleando un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier. Los espectros experimentales se comparan con los calculados para incidencia normal y se observa una buena concordancia.

Este estudio tiene el objeto de evaluar el desempeño de las multicapas aperiódicas como reflectores omnidireccionales en comparación con la estructura periódica. Además, estos dispositivos ópticos aperiódicos pueden emplearse para confinar fotones dentro de la estructura de multicapas. Se ha observado la condensación de Bose-Einstein de excitón-polaritones en microcavidades basadas en multicapas semiconductoras [Kasprzak, 2006]. Así mismo, los resultados de este análisis podrían servir para el diseño y fabricación de cristales y cuasicristales fotónicos con propiedades ópticas no lineales novedosas, por ejemplo, como un generador eficiente de segundo y tercer armónicos [Zhu, 1997].

Contenido

Introducción	5
Capítulo 1. Formas alotrópicas del Silicio	7
1.1. Silicio cristalino (<i>c</i> -Si)	7
1.2. Silicio amorfo (<i>a</i> -Si)	12
1.3. Silicio poroso (<i>p</i> -Si)	14
Capítulo 2. Obtención del Silicio Poroso	18
2.1. Electroquímica involucrada	18
2.2. Anodización y secado	20
2.3. Multicapas sin sustrato	23
Capítulo 3. Superredes Ópticas.	25
3.1. Cristales fotónicos	25
3.2. Estructuras aperiódicas	27
3.3. Reflectores omnidireccionales	30
3.4. Método de matriz de transferencia	30
Capítulo 4. Teoría versus Experimento	36
4.1. Diseño de multicapas ópticas	36
4.2. Obtención y caracterización estructural	37
4.3. Espectros de transmitancia	39
Conclusiones	42
Apéndice A	43
Referencias	45

Introducción

En algunos libros tradicionales del estado sólido se analizan con detalle los sistemas periódicos y se predicen algunas de sus propiedades usando conceptos tales como el espacio recíproco, la primera zona de Brillouin, la ley de Bragg, las ecuaciones de von Laue y el teorema de Bloch que son aplicables únicamente a sólidos cristalinos, a pesar de que éstos no existen en la naturaleza en sentido estricto. Por otro lado, los sistemas desordenados tienen propiedades cualitativamente diferentes con respecto a los periódicos. Por ejemplo, en los sistemas periódicos todos los estados electrónicos son extendidos, en cambio, en un sistema aleatoriamente desordenado de una y dos dimensiones éstos se localizan con un desorden infinitesimal, mientras que para sistemas tridimensionales existe un valor crítico de desorden por debajo del cual coexisten los estados localizados y extendidos [Abrahams, 1979]. Históricamente las teorías del estado sólido se desarrollaron primero para las estructuras periódicas, siendo estudiados más tarde los sistemas desordenados y recientemente los cuasiperiódicos que son, de acuerdo con la teoría [Janot, 1994], proyecciones de un hipercubo en un espacio de mayor dimensión.

El estudio de los sólidos cristalinos ha permitido el diseño y fabricación de dispositivos semiconductores que forman la base de la alta tecnología actual. En otro extremo, los semiconductores amorfos se han utilizado por ejemplo en la elaboración de celdas solares, ya que la absorción de fotones en estos materiales no está limitada por las reglas de selección debido a la ausencia del espacio recíproco. Entre estos dos extremos se encuentran los materiales aperiódicos cuyas características están comenzando a ser exploradas con el objeto de diseñar nuevos dispositivos.

Entre los semiconductores más utilizados hoy en día se encuentra el silicio, debido a que su brecha energética es suficientemente grande como para mantener sus propiedades electrónicas semiconductoras aún a temperaturas relativamente elevadas, además de ser uno de los elementos más abundantes en la tierra. Más aún, el óxido de silicio es uno de los mejores aislantes, lo cual facilita la fabricación de transistores de efecto de campo basados en la estructura metal-óxido-semiconductor (MOSFET).

Recientemente [Canham, 1990], se encontró que es posible producir silicio poroso a partir del silicio cristalino mediante ataque electroquímico y que éste tiene propiedades significativamente diferentes a las de su contraparte cristalina, por ejemplo, el silicio poroso tiene una foto y electroluminiscencia de varios órdenes de magnitud mayor que la del silicio cristalino. Además, su constante dieléctrica depende de la porosidad, la cual se puede controlar bajo diseño.

El silicio poroso tiene aplicaciones en distintos rubros tecnológicos; en primer lugar, como emisor de luz cuya longitud de onda va desde el amarillo hasta la del azul, dependiendo de la morfología de sus poros. En segundo lugar, como sensores de gases o sustancias biológicas aprovechando la extensa área superficial, del orden de $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Además, se pueden integrar fácilmente dichos sensores de silicio poroso con dispositivos de procesamiento de señales mediante las técnicas de producción hoy existentes. En general, la adsorción de gases o líquidos por parte del silicio poroso modifica sus propiedades ópticas y/o eléctricas, las cuales pueden ser detectadas por un pequeño circuito adyacente.

En esta tesis nos enfocamos en el estudio de las propiedades ópticas de multicapas periódicas y aperiódicas de silicio poroso. Dicho estudio se lleva a cabo desde dos perspectivas, la predicción teórica y la producción y caracterización experimental. Con respecto a la predicción desarrollamos un programa basado en la teoría clásica correspondiente a la luz como ondas electromagnéticas y en la técnica de matriz de transferencia con el fin de calcular la reflectancia y transmitancia de una superred óptica para diferentes longitudes de onda y ángulos de incidencia. En relación con la parte experimental, sintetizamos multicapas de silicio poroso sin sustrato con el objeto de medir su espectro de transmitancia en un rango del infrarrojo cercano que comúnmente se utiliza para la telecomunicación a través de fibras ópticas. Dichos espectros son comparados con los obtenidos de los cálculos numéricos y con ello analizamos su desempeño como reflectores omnidireccionales cuando se utiliza una estructura aperiódica para su construcción, en contraste con una estructura periódica. Esto, con el propósito de explorar la posibilidad de fabricar dispositivos ópticos basados en silicio poroso que podrían integrarse la fotónica a la electrónica actual.

En el primer capítulo haremos una revisión del elemento silicio y sus propiedades en sus tres estructuras alotrópicas conocidas, que son la cristalina, la amorfa y la porosa. En la sección de silicio cristalino haremos un resumen de la teoría de sólidos cristalinos, desde las redes de Bravais, hasta la teoría de bandas de energía. En la sección de silicio amorfo exploraremos las posibles estructuras amorfas y la función de distribución radial, así como la localización de excitaciones elementales en sistemas aleatoriamente desordenados. La última sección de este capítulo estará dedicada al silicio poroso, un breviario de la historia acerca de su descubrimiento y una revisión de sus propiedades electrónicas y ópticas. También se menciona la forma de caracterizar su porosidad y una explicación del modelo de medio efectivo para determinar su constante dieléctrica.

El segundo capítulo en su primera sección presenta los fundamentos electroquímicos de la formación de silicio poroso partiendo del silicio cristalino. La segunda sección detalla el proceso de producción de muestras de silicio poroso en nuestro laboratorio, incluyendo equipo, celda y materiales utilizados. En la última sección se discute la fabricación de multicapas sin sustrato por el método de alternación de la densidad de corriente durante la anodización y la liberación final de la multicapa del sustrato.

En el capítulo tres revisaremos la teoría de cristales fotónicos en similitud con la teoría de bandas electrónicas, analizando la transmitancia de ondas electromagnéticas a través de estructuras cristalinas. Además, discutiremos las estructuras aperiódicas en comparación con las periódicas, así como una descripción de los reflectores omnidireccionales usando la técnica de matriz de transferencia.

El cuarto capítulo presenta las muestras sintetizadas, los resultados de las mediciones estructurales y ópticas, así como su comparación con los resultados teóricos, además de un análisis del desempeño de las distintas multicapas aperiódicas estudiadas. Por último, algunas reflexiones y posibles extensiones del trabajo presentado se resumen en la sección de conclusiones.

Capítulo 1 Formas alotrópicas del Silicio

El silicio, con número atómico 14 es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre [Mosby, 2009]. En la naturaleza se encuentra generalmente en forma de compuestos, principalmente con oxígeno, como el dióxido de silicio (SiO_2), conocido como sílice y silicatos. Estos compuestos se hallan en minerales tales como el cuarzo –una forma cristalina de SiO_2 – y a su vez es el principal constituyente de arenas, arcillas y gravas.

Para los seres humanos, los compuestos de silicio tienen gran relevancia tanto en la vida cotidiana como en la industria y la tecnología moderna, siendo componentes fundamentales de vidrios, cementos, cerámicas, lubricantes, selladores, cosméticos y, en su forma cristalina, uno de los principales elementos utilizados para la fabricación de dispositivos electrónicos tales como teléfonos celulares, pantallas planas y procesadores de computadoras. Además, se ha encontrado que el silicio es biocompatible y sus propiedades pueden variar desde bio-inerte hasta bio-activo. En particular, es soluble en ácido silícico (SiOH_4), el cual se encuentra en el plasma sanguíneo humano y es fácilmente desechado [Canham, 2001].

En este capítulo haremos una revisión de las propiedades principales de los sólidos constituidos por átomos de silicio, tanto en su forma cristalina como amorfa, y en especial discutiremos con mayor detalle el silicio poroso.

1.1 Silicio cristalino (*c*-Si)

Los sólidos son los objetos físicos que percibimos con mayor facilidad estando todo el tiempo en contacto con nosotros. Éstos exhiben una amplia variedad de propiedades que los hace tan útiles e indispensables para la humanidad. Desde la antigüedad, el filósofo griego Demócrito postuló que los sólidos están compuestos por partículas minúsculas e indivisibles llamadas átomos y fue en el siglo XX cuando se estableció científicamente que la materia está conformada por átomos, no como los imaginó Demócrito, sino por partículas divisibles de tamaño típico de 10^{-10} metros.

Hoy en día, se sabe que los átomos están formados por un núcleo positivo de protones y neutrones, así como una nube de electrones alrededor de éste. Con la ecuación de Schrödinger se puede calcular la probabilidad de que un electrón se encuentre en cierta zona alrededor del núcleo y cada electrón puede ocupar sólo un estado cuántico caracterizado por cuatro parámetros que son n , l , m_l y m_s relacionados con la energía, el momento angular orbital y el espín de cada uno.

Las propiedades de los sólidos se deben principalmente a la interacción entre los electrones de los orbitales más externos de los átomos, los llamados electrones de valencia. Al interactuar los electrones de valencia de átomos vecinos, éstos últimos pueden formar estructuras tanto regulares como irregulares. Los primeros se denominan cristales, esto es, sus átomos están ordenados periódicamente en un espacio tridimensional, mientras que los últimos se conocen como amorfos, es decir, no tienen un orden de largo alcance.

Un cristal es un sólido formado por una repetición periódica de átomos en el espacio. Para estudiar las propiedades de un cristal, éste se representa idealmente como una red geométrica de puntos y en cada punto de la red existe un grupo de átomos llamado base o motivo, la cual se repite en las tres dimensiones para formar la estructura del cristal. Los puntos de la red se localizan por medio de vectores de posición $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, donde los \mathbf{a}_i son tres vectores no coplanares y los n_i son números enteros. Se puede demostrar que en un espacio tridimensional sólo existen 14 redes de puntos y se llaman redes de Bravais [Kittel, 1996].

Además, para cada red de Bravais se puede definir una red recíproca con vectores

$$\mathbf{K} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3 \quad (1)$$

donde

$$\mathbf{b}_1 \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_2 \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \text{y} \quad \mathbf{b}_3 \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2)$$

son los vectores base de dicha red. Debido a la periodicidad presente en la estructura de los cristales, existe una celda unitaria que reproduce las características de todo el cristal y una de ellas es la llamada celda unitaria de Wigner-Seitz. Se define la primera zona de Brillouin a partir de, la cual se construye de la siguiente manera: en la red recíproca se dibujan rectas uniendo un punto con sus vecinos cercanos. Ahora se traza un plano perpendicular a cada recta y que pase por el punto medio de la recta, como se muestra en la figura 1(a) para una red de Bravais cúbica centrada en las caras (*fcc*, por sus siglas en inglés) cuya red recíproca es una red cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*), así como en la figura 1(b) para una red de Bravais *bcc* cuya red recíproca es una *fcc* [Kittel, 1996].

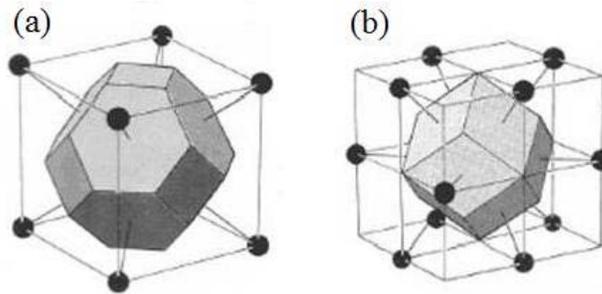


Figura 1. Celdas de Wigner-Seitz en el espacio recíproco de una red de Bravais (a) cúbica centrada en las caras (*fcc*) y (b) cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*).

En un átomo existen niveles energéticos discretos permitidos para los electrones cuyos valores son determinados por la mecánica cuántica. Mientras que, por ejemplo, en una molécula diatómica homonuclear ocurre un desdoblamiento cuántico que consiste en la formación de dobletes para cada nivel atómico. En una molécula grande el desdoblamiento ocurre múltiples veces y cuando se tiene un sólido formado por 10^{23} átomos, las energías permitidas forman bandas, como se muestra en la figura 2. Las energías que no pueden ser accedidas por los electrones forman las denominadas brechas energéticas (E_G).

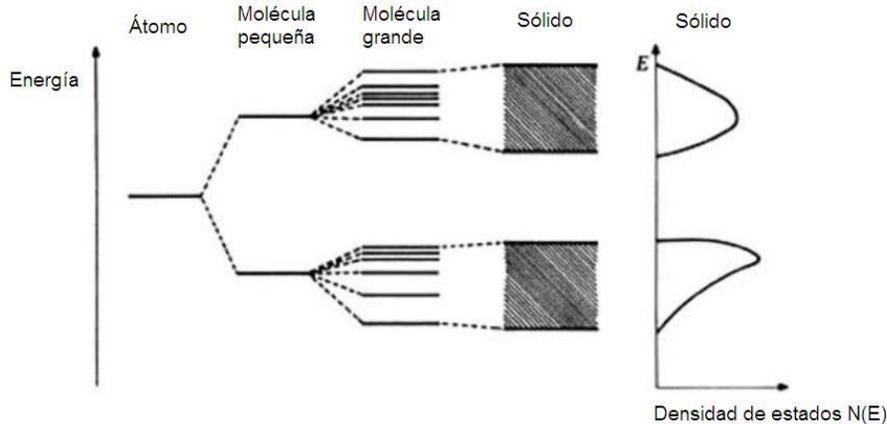


Figura 2. Esquema de niveles de energía para un átomo, una molécula y un sólido, donde se aprecia la formación de bandas de energía en los sólidos. Se observa también la densidad de estados para cada banda en el sólido.

En particular, para el caso del silicio el origen de las bandas electrónicas se resume en la figura 3: cuando la distancia interatómica (d) en un sistema con 10^{23} átomos es mucho mayor que el radio de Bohr, se tienen 10^{23} niveles casi degenerados; mientras se acercan estos átomos, dichos estados degenerados experimentan un desdoblamiento cuántico debido al traslape de nubes electrónicas. Existe una hibridación sp^3 en el caso del silicio cristalino que consiste en la combinación de los orbitales atómicos $3s$, $3p_x$, $3p_y$ y $3p_z$ formando los nuevos orbitales sp^3 para tener mayor traslape orbital con sus cuatro primeros vecinos. Esto permite la formación de un estado enlazante de menor energía electrónica total a pesar de que la configuración sp^3 es un estado atómico excitado. La última banda llena en orden ascendente de energía se denomina banda de valencia (BV), cuya máxima energía es E_v , y la siguiente se llama banda de conducción (BC) con energía mínima E_c . Los experimentos confirman la disminución de la brecha energética ($E_G \equiv E_c - E_v$) con el aumento de la temperatura, lo cual es consistente con el hecho de que la distancia interatómica de equilibrio (2.35 Å) es menor que la distancia donde se cruzan las bandas $3s$ y $3p$, como se muestra en la figura 3.

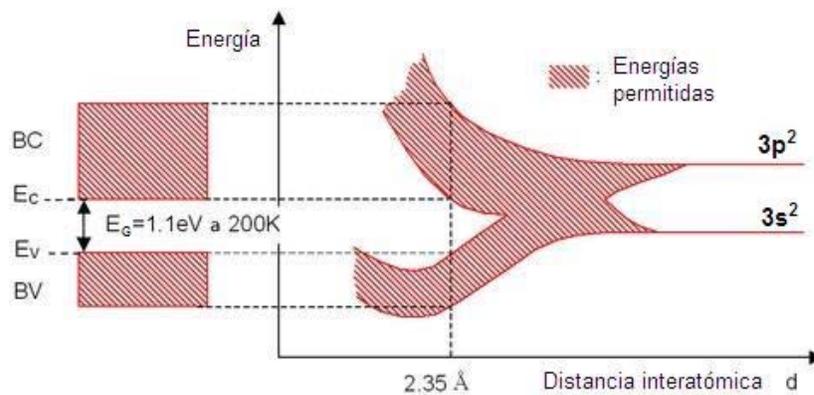


Figura 3. Esquema de la formación de bandas de energía en el silicio, donde los niveles atómicos son altamente degenerados cuando $d \gg a_0$, siendo a_0 el radio de Bohr, mientras que existe una estructura de bandas cuando $d=2.35$ Å es la distancia interatómica de equilibrio para c-Si.

Se define la energía de Fermi (E_F) como la energía del nivel más alto ocupado por los electrones en un sólido a temperatura cero (0 K). Si la E_F se encuentra en medio de una banda permitida de energía el material es conductor (ver figura 4), ya que tiene estados de energía desocupados y los electrones sobre la superficie de Fermi pueden aumentar su energía cinética bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. Por el contrario, si la E_F se encuentra en una banda prohibida teniendo sólo bandas totalmente llenas y totalmente vacías, el material es un aislante eléctrico puesto que los electrones no pueden incrementar su energía cinética a menos que el campo eléctrico sea tan grande que rompa el dieléctrico. A temperatura de 0 K existen solamente aislantes o conductores. Sin embargo, a temperatura ambiente ($T \approx 300$ K) si el material tiene una $E_G < 3 eV$ se considera como semiconductor, ya que existe un número importante de electrones en la banda de conducción. Por ejemplo, en el silicio cristalino $E_G \approx 1.1$ eV, dando lugar a una densidad electrónica en la banda de conducción $n \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ a temperatura ambiente, por lo que el silicio cristalino intrínseco tiene una resistividad eléctrica del orden de $10^4 \Omega\text{-cm}$. A temperatura finita, la E_F es reemplazada por el potencial químico contenido en la estadística de Fermi-Dirac [Yu, 2001].

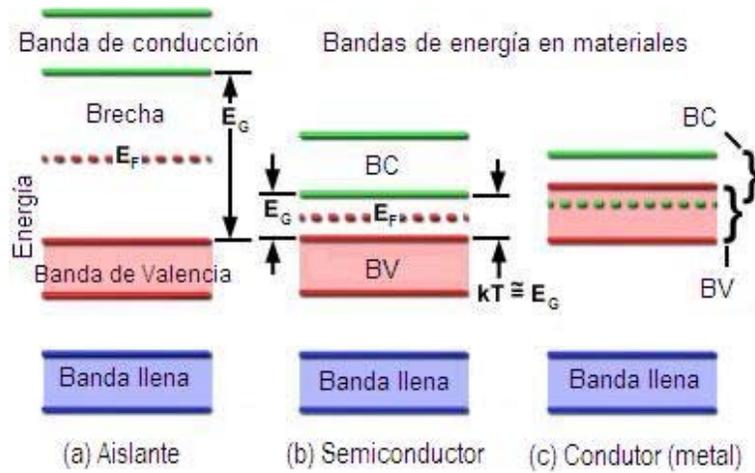


Figura 4. Estructura de bandas electrónicas de un (a) aislante, (b) semiconductor y (c) conductor o metal, donde E_G y E_F son respectivamente las energías de la brecha y de Fermi.

En la figura 5 se muestra la estructura de bandas del silicio cristalino como función del vector de onda (\mathbf{k}) obtenida a partir de cálculos a primeros principios [Yu, 2001], la cual ha sido esencialmente confirmada por espectroscopia de foto-emisión con resolución angular (ARPES) [Kheifets, 2003]. La zona entre líneas punteadas ilustra la banda de energía prohibida, la cual para *c*-Si es de 1.1eV, mientras que la brecha óptica en el punto Γ es de 3.2eV.

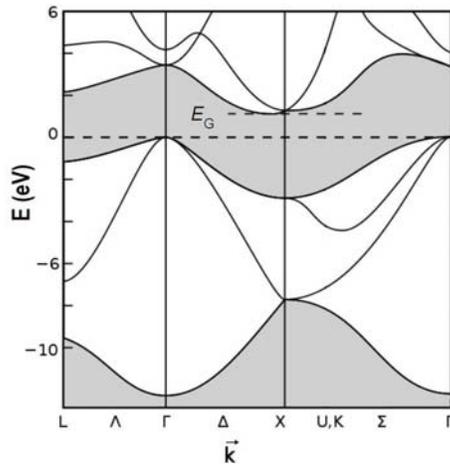


Figura 5. Estructura de bandas electrónicas del silicio cristalino calculada usando la teoría del funcional de la densidad.

Para que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción es necesario que adquiera por lo menos la energía equivalente al tamaño de la brecha (E_G). En un proceso de excitación óptica se debe conservar además el momento lineal cristalino

$$\hbar\mathbf{k}_{fotón} + \hbar\mathbf{k}_v = \hbar\mathbf{k}_c \quad (3)$$

donde $\mathbf{k}_{fotón}$ es el vector de onda del fotón, \mathbf{k}_v y \mathbf{k}_c son los vectores de onda del electrón cuando se encuentra en la banda de valencia y en la banda de conducción, respectivamente. Sin embargo, la magnitud de $\mathbf{k}_{fotón} \approx 2\pi/5000 \text{ \AA}^{-1}$ para la luz visible es aproximadamente mil veces menor que un típico vector de onda de un electrón en la primera zona de Brillouin, por lo que $\mathbf{k}_v \approx \mathbf{k}_c$. Si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se localizan en el mismo punto \mathbf{k} , tenemos lo que se llama brecha directa; pero si no es así, como en el caso del silicio, la transición del electrón debe ser asistida por un fonón, como se muestra en la figura 6.

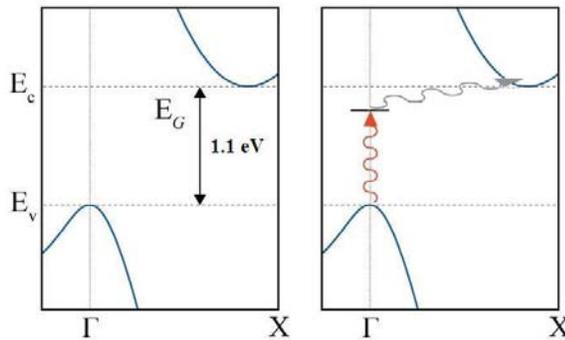


Figura 6. Un electrón pasa de la BV a la BC con la asistencia de un fonón, en una transición no vertical.

El silicio cristalino (*c*-Si) posee una estructura *fcc* con una base de dos átomos cuya constante de red es de 5.43095\AA y tiene una brecha de energía indirecta de 1.11 eV a temperatura ambiente. Se ha logrado producir *c*-Si con una pureza química de 99.999999999% [Hashim, 2007]. El silicio monocristalino se obtiene por medio del método Czochralski [Aleksic, 2002] en forma de lingotes cilíndricos y posteriormente son cortados para obtener obleas de *c*-Si.

Al dopar el silicio con elementos del grupo III de la tabla periódica como boro, galio, indio o aluminio, se aumenta el número de portadores de carga positivos (huecos) en la banda de valencia. Mientras que usando elementos del grupo V como fósforo, arsénico o antimonio, se aumenta el número de electrones en la banda de conducción. Cuando un semiconductor tiene mayoría de portadores positivos se denomina de tipo *p* y se llama de tipo *n* si los portadores mayoritarios son electrones.

Por último, se pueden adquirir obleas de silicio monocristalino dopado con boro (de tipo *p*) o con arsénico (de tipo *n*). Éstas tienen forma circular, con diámetros desde una hasta doce pulgadas y espesores de alrededor de medio milímetro. Su resistencias eléctricas pueden variar desde los 1000 hasta $0.001\ \Omega\cdot\text{cm}$. Además, las obleas de *c*-Si son generalmente cortadas en las direcciones cristalinas $[100]$, $[110]$ y $[001]$.

El silicio cristalino es la base de la microelectrónica actual, sin embargo, existen otras formas estructurales de ordenar los átomos de silicio en un sólido, los cuales poseen otras propiedades interesantes y serán discutidas en las siguientes secciones.

1.2. Silicio amorfo

Además de la estructura cristalina, los sólidos pueden tener estructura amorfa, en la cual el arreglo de sus átomos no presenta un orden de largo alcance [Ziman, 1979]. Existen distintos tipos de desorden estructural. Los más comunes en sólidos son el sustitucional y el topológico. En el caso de desorden sustitucional, existe una red cristalina pero los tipos de átomos que ocupan los puntos de la red están desordenados, es decir, algunos átomos de tipo A son sustituidos por átomos de tipo B en forma aleatoria. En cambio, el desorden topológico se refiere al desorden espacial de los átomos, es decir, no forman una red cristalina, como se ve en el ejemplo de la figura 7.

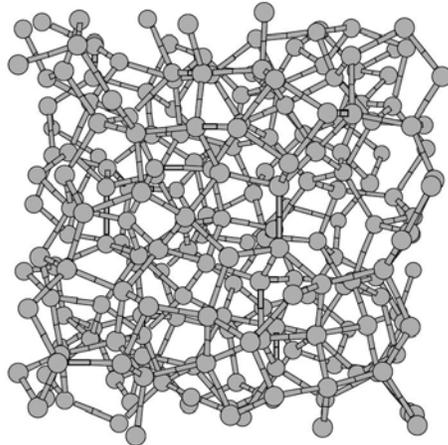


Figura 7. Red desordenada de átomos con cuatro primeros vecinos, la cual sirve como modelo para el silicio amorfo.

Una herramienta para estudiar los materiales con desorden topológico es la función de distribución radial [$g(R)$], la cual mide la densidad local de átomos a una distancia R con respecto a un átomo arbitrario y es una medición del nivel de desorden del sistema. Un ejemplo de $g(R)$ se ilustra en la figura 8, donde se aprecia la similitud de los picos de primeros vecinos entre el caso cristalino y el amorfo, mostrando el orden de corto alcance en éste último. La $g(R)$ puede obtenerse experimentalmente mediante difracción de neutrones o de rayos X.

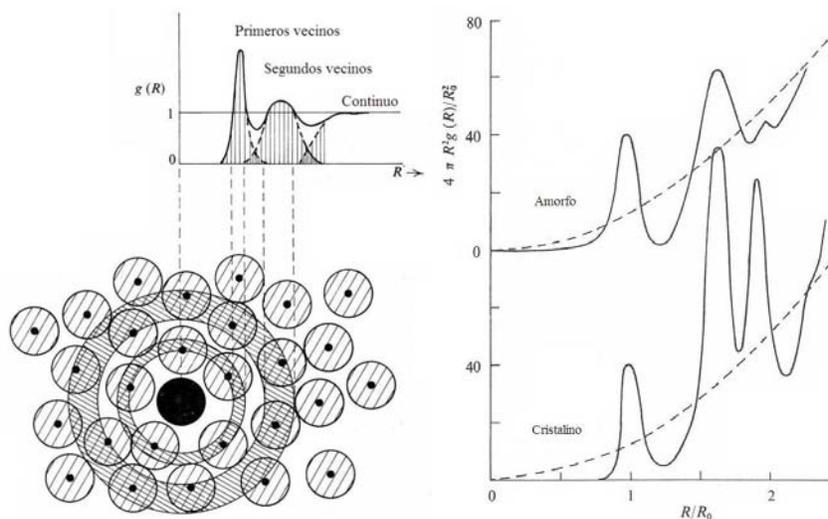


Figura 8. (Izquierda) Un ejemplo de la función de distribución radial (FDR). (Derecha) Comparación entre la FDR del Si amorfo y la del Si cristalino.

En los sólidos un electrón siente el potencial promedio producido por los iones y por los demás electrones, dentro de la aproximación de campo medio [Yu, 2001]. En particular, este potencial es periódico en sólidos cristalinos y en consecuencia, las funciones de onda de los electrones son ondas planas moduladas por una función periódica con la misma periodicidad del potencial. Estas funciones de onda -llamadas de Bloch- son extendidas, es decir, el cuadrado de la función de onda tiene el mismo valor en cualquier celda unitaria. Los electrones con funciones de onda extendidas son los principales contribuyentes al transporte electrónico.

En 1958 el físico norteamericano Philip W. Anderson encontró que en sistemas desordenados, o específicamente en semiconductores no cristalinos, existen estados electrónicos localizados, es decir, el módulo de la función de onda decae exponencialmente dentro del sólido si el potencial está formado por escalones de altura aleatoria, esto es la llamada localización de Anderson [Anderson, 1958]. Existe un desorden crítico (δ_c) donde ocurre lo que se conoce como transición metal-aislante, en la que todos los estados electrónicos en el material están localizados si el nivel de desorden es mayor que δ_c , esto es, no hay transporte electrónico, como se muestra en la figura 9. En 1979, E. Abrahams y sus colaboradores demostraron, usando el método de escalamiento, que si los electrones no interactúan entre sí, los sistemas desordenados de una y dos dimensiones siempre tienen estados localizados pero en tres dimensiones existe una transición metal-aislante, es decir, en sólidos tridimensionales existen sólo estados localizados si $\delta > \delta_c$ [Abrahams, 1979]. Aún en este caso existe una conducción electrónica por saltos a temperatura finita y en consecuencia, la conductividad eléctrica $\sigma \sim \exp(-B/T^{1/4})$ donde B depende de la extensión radial de las funciones de onda y de la densidad de estados [Mott, 1979].

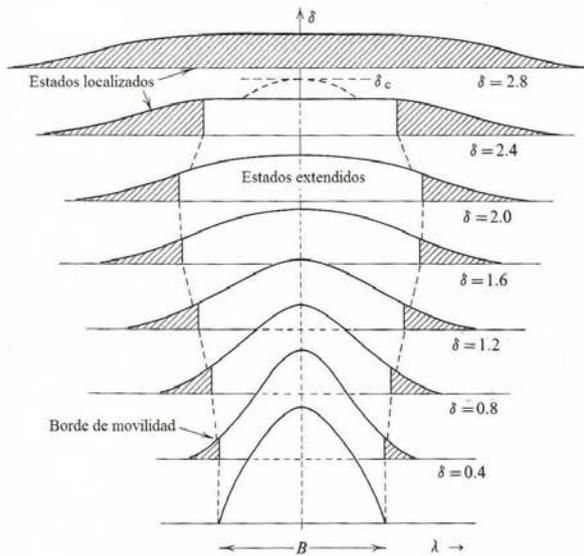


Figura 9. Aparición de más estados localizados en los bordes de la banda conforme al incremento del desorden (δ) y a partir de un valor crítico (δ_c) todos los estados son localizados.

En resumen, el material amorfo se encuentra generalmente en un estado meta estable y tiene un patrón de difracción en forma de anillos a diferencia de los puntos característicos de los cristales. Sus estados electrónicos pueden ser exponencialmente localizados dependiendo del grado de desorden para un sólido tridimensional. Además, debido a la ausencia de la periodicidad, no existe un espacio recíproco y por lo tanto, las reglas de selección para transiciones ópticas dadas por la ecuación (3) desaparecen [Mott, 1979]. En particular, se registra una mayor actividad óptica en el silicio amorfo, por lo que se utiliza por ejemplo para la fabricación de celdas solares. Recientemente, se encontró una nueva estructura de silicio con inclusión de poros de dimensiones nanométricas que discutiremos con detalle en la próxima sección.

1.3. Silicio poroso

A finales de la década de los cuarentas del siglo pasado, comenzó el desarrollo de los transistores de estado sólido que posteriormente reemplazaron a los de bulbo. A principios de la década de los cincuenta, el primer transistor basado en el silicio monocristalino de alta pureza fue presentado en los laboratorios Bell, donde además se estudiaba el ataque químico y electroquímico para crear capas de aislante eléctrico dentro de un transistor. En 1956, Arthur Uhlir Jr. reportó por primera vez la formación de una película oscura eléctricamente aislante durante el ataque electroquímico de obleas de silicio cristalino con disoluciones de HF [Uhlir, 1956]. Más adelante se mostró que dicha película se trataba de silicio poroso (p -Si) como la que se observa en la figura 10. Esta línea de investigación fue pronto abandonada debido a la aparición del método de difusión para fabricar junturas n-p.

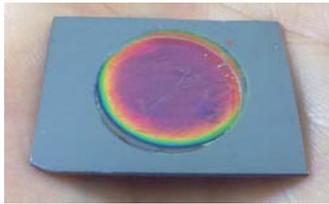


Figura 10. Película de silicio poroso sobre una oblea de silicio cristalino obtenida en nuestro laboratorio.

En años posteriores continuaron los estudios de la formación y propiedades del silicio poroso. En 1990 Leigh Canham encontró que el p -Si puede presentar fotoluminiscencia en el visible a temperatura ambiente, esto es, el p -Si emitía luz roja al ser iluminado con UV [Canham, 1990]. Este descubrimiento abrió la posibilidad de utilizar el p -Si para integrar en un mismo circuito integrado transistores, emisores y detectores de luz.

Además de una eficiente foto- y electroluminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente (véase la figura 11), el silicio poroso (p -Si) posee características que incentivan su estudio para futuras aplicaciones. Por ejemplo, éste puede alcanzar un área superficial de alrededor de 300 metros cuadrados por gramo [Cisneros, 2010] y además es bio-compatible [Bisi, 2000], es decir, se puede utilizar dentro de un sistema biológico sin que tenga efectos tóxicos.



Figura 11. Sección transversal de una película de silicio poroso, observada a través de un microscopio óptico. La película porosa se ve roja debido a que está iluminada con luz UV y es fotoluminiscente.

El p -Si está formado por una red de poros con paredes de c -Si. Los poros son huecos de aire cuyo diámetro típico va desde 5 hasta 100 nanómetros, aunque pueden hacerse macroporos que exceden varias micras. Además, dependiendo del sustrato de c -Si y de los parámetros de anodización es posible obtener una gran variedad de morfologías y porosidades, como se ve en la figura 12. En particular, los poros son cilíndricos orientados a lo largo de la dirección preferencial [100] si el sustrato es de tipo p^+ , es decir, altamente dopado con elementos del grupo III. Por otro lado, si el sustrato es de tipo p^- o n los poros se ramifican y se interconectan. Este último tipo requiere iluminación para crear huecos que promuevan la formación de poros.

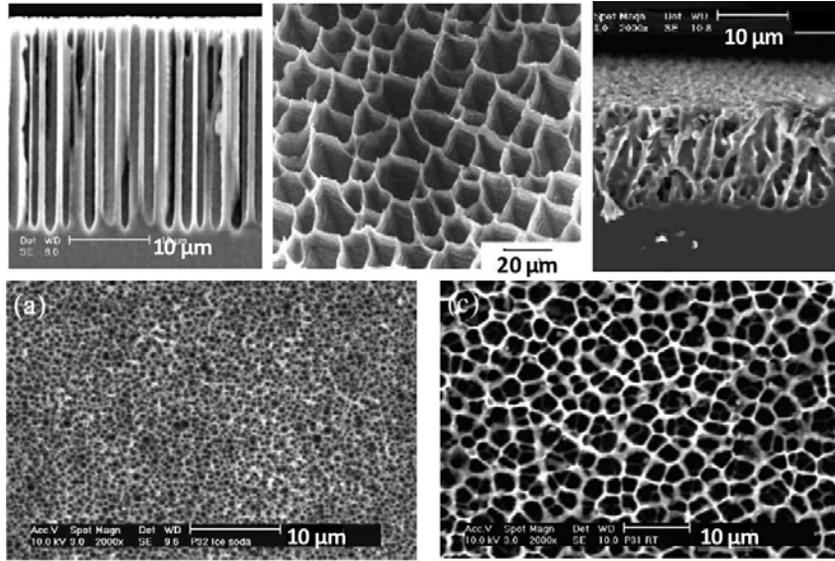


Figura 12. Ejemplos de morfologías posibles en silicio poroso [Korotcenkov, 2010].

En la literatura, se clasifican los poros a través de su diámetro. Los macroporos tienen diámetro mayor a 50 nm, los mesoporos poseen diámetro desde 2 hasta 50 nm y los microporos son menores a 2 nm de diámetro. Así mismo, la porosidad se puede clasificar como baja de 0 a 30%, media de 30 a 70% y alta cuando es mayor que 70%. La anodización de silicio cristalino permite formar películas de *p*-Si con área superficial de 10 a 100 m²/cm³ para el macroporoso, de 100 a 300 m²/cm³ para mesoporoso y de 300 a 1000 m²/cm³ para microporoso.

La porosidad (P) puede definirse como la fracción del volumen de los poros (V_p) con respecto al volumen total V_{PS} de *p*-Si [Lehmann, 2002], es decir,

$$P \equiv V_p / V_{PS} . \quad (4)$$

El volumen del *p*-Si se puede calcular como

$$V_{PS} = Ad , \quad (5)$$

donde d es el espesor de la capa porosa y A es el área de la misma. Además, se puede medir la cantidad de masa Δm disuelta durante el ataque, la cual se obtiene pesando toda la muestra de silicio antes y después del mismo. Entonces, el volumen ocupado por los poros se puede calcular usando la densidad del silicio,

$$V_p = \frac{\Delta m}{\rho_{Si}} . \quad (6)$$

De modo que, sustituyendo (5) y (6) en (4), obtenemos la porosidad

$$P = \frac{\Delta m}{\rho_{Si} Ad} . \quad (7)$$

Cabe mencionar que la densidad del *c*-Si es $\rho_{Si} = 2.328 \text{ g/cm}^3$ a temperatura ambiente.

Con la inclusión de poros en las muestras de *c*-Si, sus propiedades físicas cambian considerablemente. Por ejemplo, la resistividad del *p*-Si puede llegar a 10⁷ Ω·cm cuando la porosidad es mayor que 50% (La resistividad eléctrica de las obleas *p*⁺ dopadas con Boro está entre los órdenes de 10⁻¹-10⁻³ Ω·cm y aumenta con la oxidación, ya que la resistividad eléctrica

del óxido de silicio puede ser hasta 10 órdenes de magnitud mayor. Se cree que tanto el número de portadores como la movilidad de los mismos disminuyen como consecuencia de la aparición de los poros; lo primero se debe al aumento de la brecha energética, mientras que lo último se origina por las colisiones entre los portadores de carga y las paredes de los poros. En general, la resistividad del *p*-Si es anisotrópica. Así mismo, la conductividad térmica del *p*-Si puede ser hasta 5 órdenes de magnitud menor que la del *c*-Si [Korotcenkov, 2010].

Otra de las propiedades que se modifican es la función dieléctrica (ϵ) o índice de refracción ($n = \sqrt{\epsilon}$) para un material no magnético, ya que *p*-Si es una combinación de *c*-Si y aire, como se ejemplifica en la figura 13.

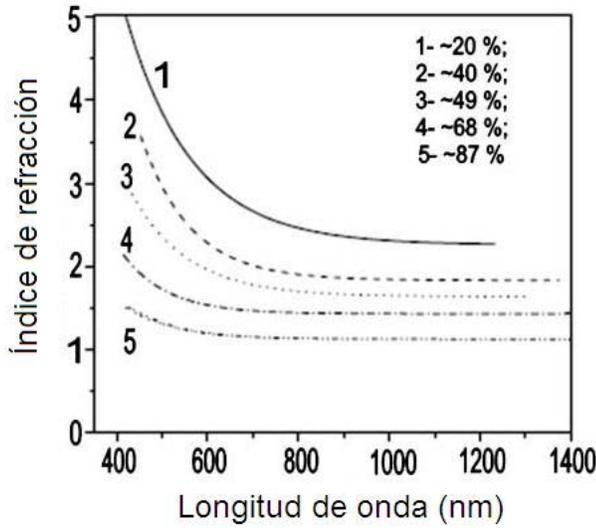


Figura 13. Gráfica del índice de refracción de una capa de silicio poroso contra la longitud de onda utilizada. Se puede ver la dependencia entre estos dos parámetros para películas de distinta porosidad.

En general, la función dieléctrica de un sólido compuesto se calcula mediante modelos de medio efectivo a partir de la ecuación de Clausius-Mossotti [Jackson, 1999]. Se considera un material con función dieléctrica ϵ_h el cual tiene incrustaciones formadas por materiales con funciones dieléctricas ϵ_j . La ecuación de Clausius-Mossotti relaciona la polarizabilidad de una molécula de material con la constante dieléctrica efectiva del material compuesto

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} n\alpha \quad (8)$$

donde ϵ_0 y $\bar{\epsilon}$ son respectivamente la constante dieléctrica de vacío y del medio. $n = N/V$ es la densidad de dipolos, α es la polarizabilidad molecular. Ahora, consideremos un material compuesto por dos medios polarizables en una matriz con función dieléctrica ϵ_h y la ecuación (8) puede reescribirse como

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_h}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_h} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2}{V} \right) = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h} \quad (9)$$

donde $f_i = V_i/V$ para $i=1$ y 2 .

Uno de los modelos de medio efectivo más utilizados es el de Maxwell-Garnett, en el cual se considera un sólido compuesto por dos componentes, uno como anfitrión ($\epsilon_h = \epsilon_2$) y el otro

como incrustación (ϵ_1) con una fracción volumétrica f en la ecuación (9), por lo que la función dieléctrica promedio ($\bar{\epsilon}$) se expresa como

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_2}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_2} = f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}. \quad (10)$$

En el modelo de Maxwell-Garnett se asume que las inclusiones son pequeñas comparadas con la longitud de onda y con la distancia promedio entre inclusiones, es decir, el caso de baja concentración de inclusiones.

Otro modelo de medio efectivo es el de Bruggeman, en el que se considera un sólido compuesto por dos tipos de incrustaciones con un medio efectivo como anfitrión, esto es $\bar{\epsilon} = \epsilon_h$. Por lo tanto, la ecuación (9) tiene la siguiente forma

$$0 = f \frac{\epsilon_1 - \bar{\epsilon}}{\epsilon_1 + 2\bar{\epsilon}} + (1 - f) \frac{\epsilon_2 - \bar{\epsilon}}{\epsilon_2 + 2\bar{\epsilon}} \quad (11)$$

donde f es la fracción volumétrica de la incrustación tipo 1. En general, el índice de refracción del p -Si depende de su porosidad, por lo que es posible fabricar dispositivos ópticos bajo diseño combinando bloques de p -Si con diferentes porosidades. Además, dichos dispositivos pueden ser activos, aprovechando la foto y electroluminiscencia del p -Si. Los detalles de la creación de p -Si así como la construcción de multicapas del mismo se discutirán en el siguiente capítulo.

Capítulo 2. Obtención del Silicio Poroso

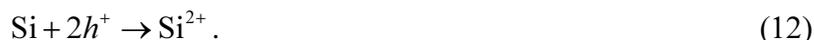
Para obtener silicio poroso (*p*-Si) comúnmente se parte de obleas de silicio cristalino (*c*-Si). Estas obleas generalmente son dopadas con fósforo o arsénico resultando un semiconductor de tipo *n* o con boro obteniendo uno de tipo *p* y se comercializan en círculos de distintos diámetros y espesores que dependen de dicho diámetro, por ejemplo, las obleas de 150mm de diámetro tienen un espesor de alrededor de 0.5mm.

Antes del ataque, las obleas de *c*-Si son seccionadas en placas de 3cm×3cm y se sumergen en ácido fluorhídrico (HF) para remover la capa superficial de óxido de silicio. Posteriormente se deposita una capa metálica para hacer contacto eléctrico durante el proceso de anodización electroquímica, la cual tiene como resultado la formación de poros en la muestra.

En este capítulo revisaremos el mecanismo de formación de poros y el proceso comúnmente utilizado para producir *p*-Si, incluyendo el secado que constituye una etapa crucial para la obtención de muestras de alta calidad. Además, veremos la formación de multicapas de *p*-Si alternando capas con diferentes porosidades y finalmente la producción de muestras sin sustrato, es decir, películas de *p*-Si liberadas del sustrato de *c*-Si.

2.1. Electroquímica involucrada

El *p*-Si se produce mediante el anodizado electroquímico de *c*-Si, es decir, sumergiendo las obleas de *c*-Si en un electrolito compuesto por ácido fluorhídrico, etanol y agua, aplicando una diferencia de potencial entre un cátodo de platino y la oblea. El mecanismo de formación de los poros en *p*-Si consiste en múltiples reacciones consecutivas y paralelas, donde se reconocen dos fundamentales: En primer lugar, la participación de los huecos (h^+) que son ausencias de electrones en la banda de valencia atraídos electrostáticamente por la diferencia de potencial aplicada hacia la superficie del semiconductor provocan la siguiente reacción



Por otro lado, el ácido fluorhídrico diluido en agua se disocia en iones H^+ y F^- , por lo que los Si^{2+} se oxidan con los iones H^+ reaccionando como la ecuación



o participan en la reacción de desproporción, oxidándose y reduciéndose el Si en la misma reacción de la forma



Ésta última reacción produce átomos neutros de silicio y silicio con mayor grado de ionización. Nótese que la reacción (13) produce gas de hidrógeno que se identifica durante la anodización en forma de burbujas, mientras que la reacción (14) en principio produciría gas de SiF_4 , sin embargo éste reacciona con dos HF para formar $[\text{SiF}_6]^{2-}$ quedándose dentro del electrolito. Las reacciones (13) y (14) suceden paralelamente [Goryachev, 2000]. La elección del HF se debe principalmente a que éste es capaz de disolver la película de óxido de silicio que existe en la superficie de la oblea y la velocidad de reacción del Si con HF es despreciable en ausencia de corriente eléctrica. El proceso se esquematiza en la figura 14.

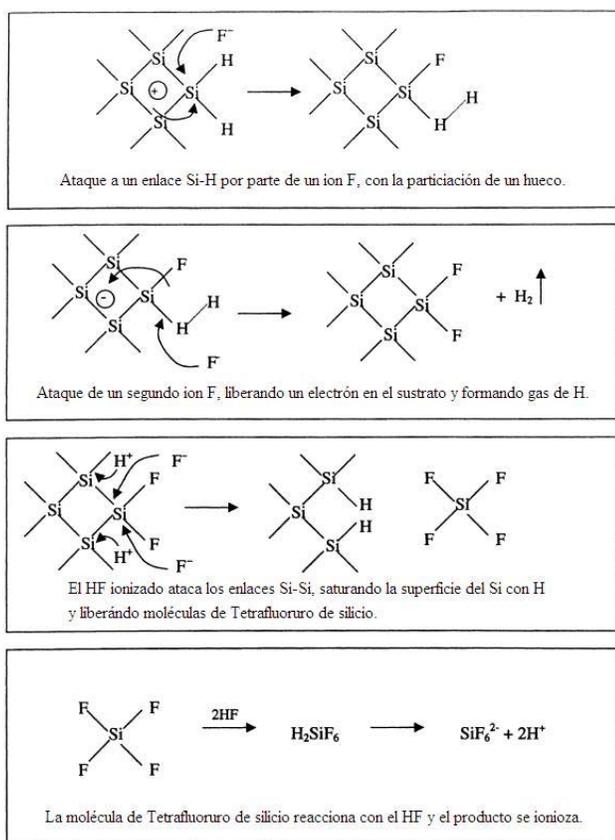


Figura 14. Esquema de la disolución del silicio propuesto por Lehmann y Gösele.

El ataque inicial a la superficie del *c*-Si ocurre en puntos aleatorios de la superficie (figura 17b), continúa principalmente en el fondo de los hoyos que se producen (figura 17c) y siguen así, atacando la parte más profunda donde existe una acumulación de portadores de carga positivos (huecos) debida a su curvatura, formando los poros principalmente a lo largo de la dirección preferencial $\langle 100 \rangle$, como se muestra en la figura 15.

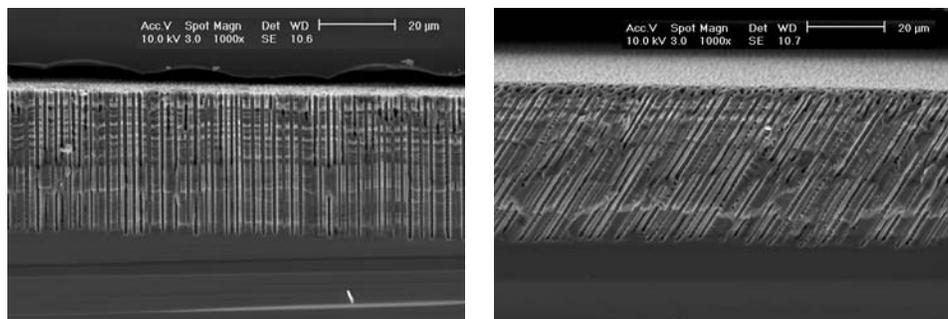


Figura 15. Silicio macroporoso obtenido a partir de *c*-Si tipo *p* con poros en ambos casos a lo largo de la dirección preferencial $\langle 100 \rangle$, sin importar la orientación de la superficie de la muestra [Christophersen, 2000].

La velocidad de la reacción y la morfología de los poros dependen de un gran número de parámetros, tanto del sustrato de *c*-Si como del electrolito utilizado durante la anodización. En la tabla 1 se presentan algunos de los parámetros más importantes para el ataque electroquímico y sus efectos cualitativos en la porosidad resultante, la velocidad del ataque y la corriente crítica. Esta última es la corriente necesaria para que la anodización produzca electropulido en el *c*-Si en lugar de la formación de poros.

La concentración de HF en el electrolito es un parámetro que se debe controlar. Este ácido se encuentra comercialmente en solución acuosa al 50% aproximadamente, sin embargo, la superficie hidrofóbica del *c*-Si no permite que el HF infiltre los poros y es necesario agregar a la solución electrolítica un componente que actúe como surfactante, es decir, una sustancia que disminuye la tensión superficial de un líquido. El etanol funciona bien para reducir la tensión superficial del electrolito y de este modo, el electrolito moja completamente la superficie del *c*-Si, y puede introducirse en los poros y, además de esto, evita que las burbujas de hidrógeno que se forman durante la reacción se adhieran a la superficie del silicio, impidiendo la reacción en la superficie [Lehmann, 2002]. Así que normalmente la concentración de HF es menor al 50%.

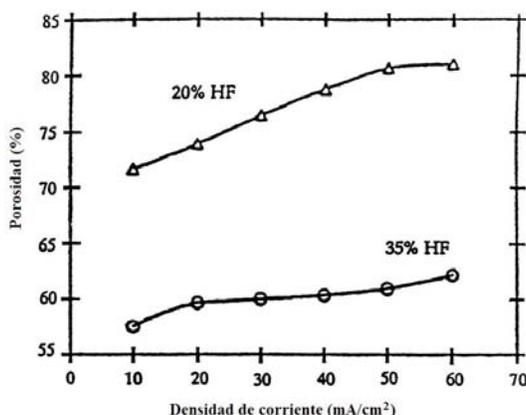


Figura 16. Porosidad contra densidad de corriente para muestras de *p*-Si realizadas con electrolitos de dos concentraciones distintas de HF en silicio tipo *p* [Pavesi, 1997].

El potencial eléctrico aplicado entre los electrodos afecta la velocidad de disolución y la porosidad resultante. Generalmente, es preferible mantener la corriente constante, porque permite un mejor control de la porosidad, el espesor y la reproducibilidad de la capa de *p*-Si [Bisi, 2000]. Así, el parámetro a controlar es la densidad de corriente, la cual se determina midiendo el área de la oblea que es convertida en *p*-Si. En la figura 16 se muestra la dependencia entre la porosidad y la densidad de corriente y la concentración de HF.

Tabla 1. Efectos de los parámetros en la formación de *p*-Si, tomado de la Ref. [Bisi, 2000].

Aumento en	Parámetros		
	Porosidad	Velocidad de ataque	Corriente crítica
Concentración de HF	Disminuye	Disminuye	Aumenta
Densidad de corriente	Aumenta	Aumenta	
Tiempo de anodización	Aumenta	Casi constante	
Temperatura			Aumenta
Dopaje de oblea (tipo <i>p</i>)	Disminuye	Aumenta	Aumenta
Dopaje de oblea (tipo <i>n</i>)	Aumenta	Aumenta	

2.2. Anodización y secado

El procedimiento de anodización más común consiste en exponer una cara de la muestra de *c*-Si en un electrolito compuesto por una parte de HF diluido en agua al 50% y dos partes de alcohol etílico (EtOH). El dispositivo en el que se realiza la anodización es comúnmente llamado celda electroquímica. En su forma más simple, es un recipiente que contiene el electrolito (líquido) y en él se pueden sumergir los electrodos conectados a una fuente. Existen varios diseños de celdas electroquímicas y la más utilizada para producir *p*-Si, llamada celda *o-ring*, cuenta con un empaque toroidal (*o-ring*) para sellar el área de ataque electroquímico y se muestra un esquema de esta celda en la figura 17(a).

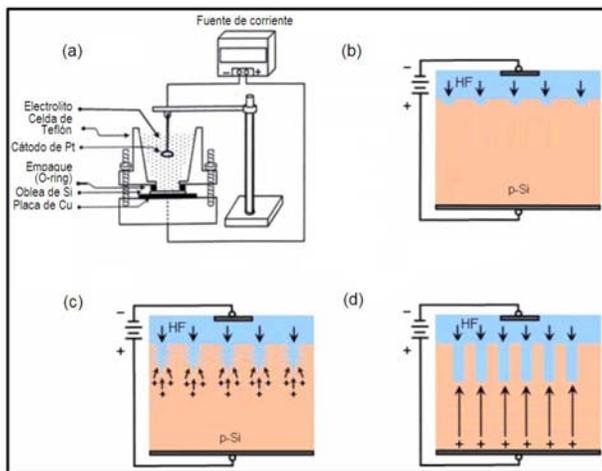


Figura 17. (a) Esquema de la celda de anodización. (b) Etapa inicial de formación de los poros, en la interfase del p-Si y el electrolito que contiene HF. (c) La diferencia de voltaje proporciona huecos a la interfase para continuar la disolución en la punta de los poros. (d) Continúa la formación de poros en la dirección preferencial.

Este tipo de celda consiste en dos partes: una base donde se coloca horizontalmente un segmento de oblea de *c*-Si con recubrimiento sobre un contacto metálico que puede ser de cobre o platino y una parte superior con forma de recipiente cilíndrico sin tapas el cual se coloca directamente sobre la plaquita con el o-ring por medio. Dicha celda debe ser fabricada con un material resistente al HF, como policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP), politetrafluoroetileno (PTFE), polifluoruro de vinilideno (PVDF) o Teflón. Además, la parte superior de la celda deberá estar sujeta firmemente a la base mediante, por ejemplo, tornillos de acero inoxidable.

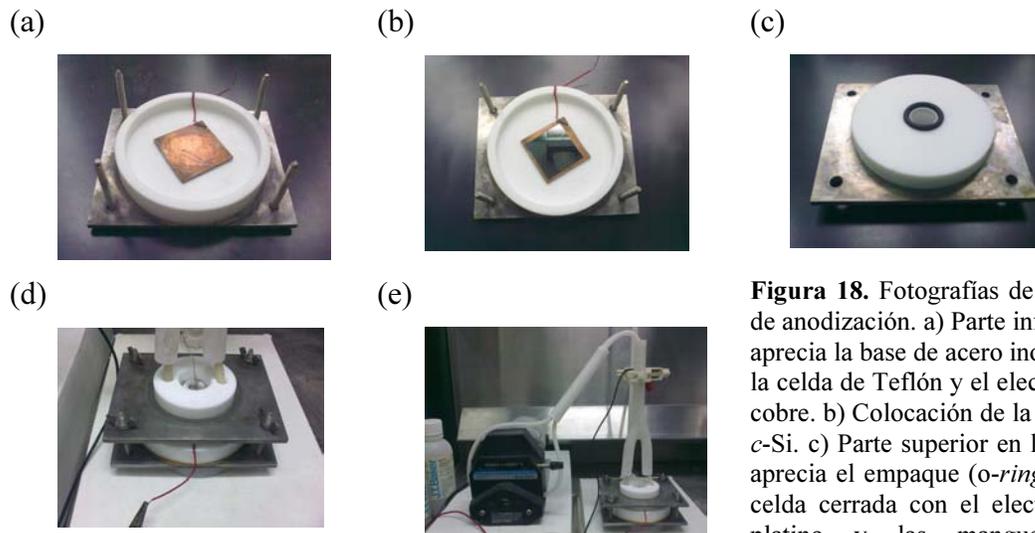


Figura 18. Fotografías de la celda de anodización. a) Parte inferior, se aprecia la base de acero inoxidable, la celda de Teflón y el electrodo de cobre. b) Colocación de la oblea de *c*-Si. c) Parte superior en la que se aprecia el empaque (*o-ring*). d) La celda cerrada con el electrodo de platino y las mangueras de recirculación. e) Sistema completo, con la bomba de recirculación de electrolito.

Durante la anodización, la placa de *c*-Si con su contacto metálico funciona como ánodo, el recipiente de la parte superior de la celda se llena con el electrolito y el cátodo se sumerge dentro de éste. Por lo general se utiliza platino para el cátodo por ser buen conductor y resistente al HF. Los detalles del proceso de obtención de *p*-Si pueden resumirse como sigue:

1. Cortar la oblea de *c*-Si adquirida en piezas cuadradas de aproximadamente 3 cm por lado, haciendo una marca con una punta de diamante y rompiendo a lo largo de las direcciones cristalinarias preferenciales de la oblea.

2. Sumergir las obleas cortadas en el ácido fluorhídrico alrededor de 20 minutos para remover la capa de óxido de silicio (SiO_2) de la superficie de las mismas. Posteriormente se enjuagan con agua y se secan con papel.
3. Depositar una película de oro o aluminio sobre la plaquita de *c*-Si sin SiO_2 por medio de *sputtering* o evaporación térmica. En el caso de la evaporación se recomienda recocer la muestra a 700°C por 5 minutos.
4. Montar la plaquita en la celda de teflón, como se muestra en la figura 18 b y descrita anteriormente. Verter el electrolito de HF y etanol en la celda y circularlo con una bomba peristáltica para remover las burbujas de H_2 generadas con la reacción.
5. Aplicar una diferencia de voltaje necesaria para mantener una corriente constante entre el lado metalizado de la plaquita de *c*-Si (ánodo) y la malla de platino sumergida en el electrolito (cátodo).
6. Controlar el proceso mediante una fuente de corriente programable variando dicha corriente para producir capas de distinta porosidad.
7. Aplicar una densidad de corriente del orden de 400 mA/cm^2 para desprender la película de *p*-Si del sustrato de *c*-Si, en caso de que se deseen muestras sin sustrato.



Figura 19. Lugar donde se realiza la anodización electroquímica. Se observa la computadora con la que se programa la fuente de corriente, localizada debajo del monitor y la campana de extracción que se utiliza para evitar la acumulación de vapor de HF, dentro de la cual se encuentra la celda electroquímica.

Para que la placa de silicio funcione como electrodo es necesario que ésta tenga contacto eléctrico con un conductor, lo cual se puede lograr implantando una gran cantidad de impurezas en el lado contrario al ataque para incrementar su conductividad, por ejemplo. Pero la forma más común es depositar una película metálica, por evaporación de aluminio y posterior recocido o por pulverización catódica (*sputtering*) con oro.

El proceso es llamado anodización porque la pieza a tratar es la que actúa como ánodo. En la celda electrolítica la placa de silicio funciona como ánodo y para el cátodo se utiliza una malla de alambre de Platino, por su resistencia frente a la corrosión del ácido y su forma de malla sirve para generar un área de equipotencial eléctrico, además permite pasar las burbujas de gas liberadas durante la anodización.

La velocidad del ataque químico depende de varios parámetros, como se vio en la sección 2.1. En particular, la porosidad resultante y la velocidad de ataque crecen con la densidad de corriente aplicada, como se puede ver en la figura 20.

Durante el proceso de anodización, los enlaces sueltos del silicio quedan saturados principalmente por átomos de hidrógeno, los cuales se repelen originando una expansión

estructural [Vásquez, 2002]. Es conveniente realizar un proceso de horneado a 900° por 5min para oxidar la superficie del *p*-Si con el fin de estabilizar sus propiedades, ya que el material reacciona fácilmente con el oxígeno al contacto con el aire. Los enlaces de hidrógeno son sustituidos paulatinamente por enlaces con oxígeno y la estructura del cristal se contrae [Cisneros, 2007].

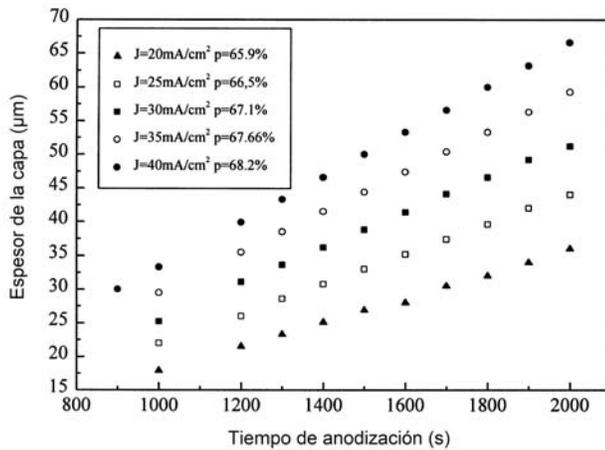


Figura 20. Espesor de *p*-Si contra el tiempo de anodización para las densidades de corriente (*J*) especificadas en la figura. Además se indica la porosidad (*p*) resultante para cada *J*. Las obleas utilizadas son tipo *p* con orientación <100> y resistividad de 2-9 Ohms por centímetro. El electrolito utilizado está compuesto por 25% HF, 25% agua y 50% Etanol. Tomado de [Hedrich, 1999].

Al final de la anodización, la muestra se lava sucesivamente con alcohol etílico y con pentano, sobre todo para el *c*-Si de alta resistividad. El secado de las muestras constituye una parte muy importante del proceso puesto que la presión ejercida por una gota sobre las paredes de un poro incrementa con la reducción del radio de la misma. El uso del pentano disminuye dicha presión, ya que su tensión superficial es más baja que la del agua [Cullis, 1997].

2.3 Multicapas sin sustrato

Como el ataque tiene lugar en el fondo de los poros, es posible formar capas de silicio poroso con distinta porosidad, incrementando o disminuyendo la densidad de corriente del anodizado. Esto se esquematiza en la figura 21, donde la capa más oscura representa el sustrato de *c*-Si y las capas superiores con tonos más claros representan *p*-Si con dos porosidades distintas, a las que llamamos A y B. Se pueden producir multicapas tanto periódicas como aperiódicas alternando capas de diferente porosidad.

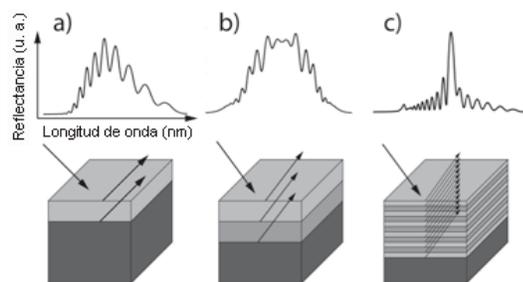


Figura 21. Esquema de una a) monocapa. b) bicapa y c) multicapa de *p*-Si, así como su correspondiente espectro de reflectancia.

La multicapa de *p*-Si puede separarse del sustrato de *c*-Si siguiendo el procedimiento descrito en el punto 7 de la sección 2.2. Después de aplicar la corriente de corte, se corta mecánicamente la orilla separando la película formada por las multicapas del sustrato y se coloca dicha película sobre un soporte de plástico perforado, fijándola con unas gotas de pegamento líquido como se aprecia en la figura 22. Éste último proceso tiene la finalidad de permitir la medición de transmitancia óptica y debe hacerse con cuidado, puesto que la película de *p*-Si es muy frágil.

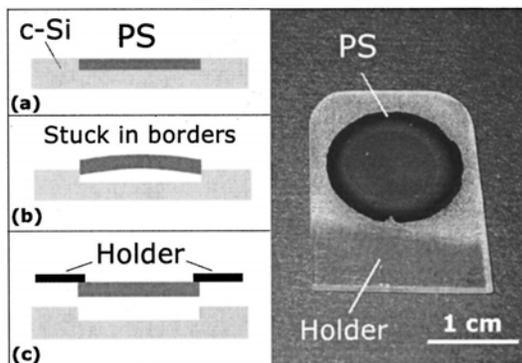


Figura 22. Esquema del proceso de fabricación de a) una capa de *p*-Si formada sobre el sustrato de *c*-Si, b) después de aplicar la corriente de corte y c) el *p*-Si separado del sustrato. A la derecha se muestra una imagen de *p*-Si, el cual es denotado PS y se encuentra sobre el soporte de plástico (Holder). [Ghulinyan, 2003]

Una vez obtenidas las muestras sin sustrato, se realizan mediciones de transmitancia mediante un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) el cual contiene varias unidades ópticas, entre ellas se encuentran una fuente de radiación infrarroja, un controlador de apertura del haz y un interferómetro de Michelson cuyo funcionamiento se esquematiza en la figura 23.

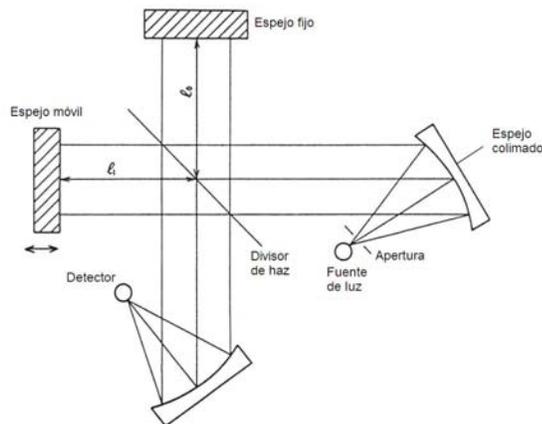


Figura 23. Esquema de un interferómetro de Michelson utilizado en algunos dispositivos FTIR.

La luz emitida por la fuente pasa por una apertura regulable y se refleja en un espejo colimador convirtiéndose en un haz casi paralelo. Este haz pasará por el divisor, donde se reflejará parcialmente hacia el espejo fijo y otra parte se transmitirá hacia el espejo móvil. Ambas partes del haz original serán reflejadas de vuelta por los espejos al divisor de haz. La parte reflejada por el divisor que proviene del espejo fijo se combina e interfiere con la parte transmitida que proviene del espejo móvil. Finalmente ambas partes se dirigen hacia el espejo colector. La interferencia constructiva o destructiva será registrada por el detector. Este interferómetro sirve como monocromador y constituye una parte importante del FTIR.

En este capítulo hemos revisado la obtención de *p*-Si a partir de *c*-Si, el proceso de formación de poros y los métodos utilizados para caracterizar las multicapas, tales como gravimetría, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja. En el siguiente capítulo veremos la descripción teórica de la propagación electromagnética en estas estructuras, además de una reseña de estructuras aperiódicas.

Capítulo 3. Superredes Ópticas

De la misma forma en la que el transporte de electrones es controlado por materiales que pueden ser descritos en términos de estructuras cristalinas, el transporte de fotones puede ser predicho a partir de ciertas estructuras fotónicas. Haciendo una analogía con la exitosa teoría de bandas, los cristales fotónicos son igualmente estructuras formadas por un patrón que se repite en el espacio. En particular, la transmisión de las ondas electromagnéticas en los cristales fotónicos está determinada por la periodicidad de las capas, formando bandas permitidas y brechas prohibidas para el transporte de fotones, análogamente a la de los electrones en los cristales. La diferencia principal entre estos dos cristales radica en la escala de la periodicidad, en el caso electrónico es del orden de Å, mientras que para los fotónicos es del orden de cientos de nm. Otra diferencia importante es que los electrones interactúan con potenciales coulombianos producidos por los iones y los demás electrones; en cambio en los cristales fotónicos, el potencial efectivo que determina las bandas permitidas y las brechas es el índice de refracción η (o constante dieléctrica) de las capas que constituyen el cristal fotónico.

3.1 Cristales fotónicos

Un cristal fotónico unidimensional es una estructura formada por múltiples capas, apiladas una sobre otra, donde cada capa de espesor d tiene una longitud óptica ($\ell = \eta d$) distinta y se repiten en forma periódica, como se muestra en la figura 24 donde la función dieléctrica de la estructura, varía sólo a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie de la multicapa. Lord Rayleigh publicó el primer estudio óptico de una estructura como ésta en 1887 usando ondas planas y considerando la suma de las múltiples reflexiones y refracciones en cada interfase. Esta estructura llamada multicapa está hecha con dos tipos de capas que se alternan. El comportamiento óptico de la multicapa se puede modificar de modo que se comporte como espejo dieléctrico o filtro para un cierto rango de frecuencias [Hecht, 2002].

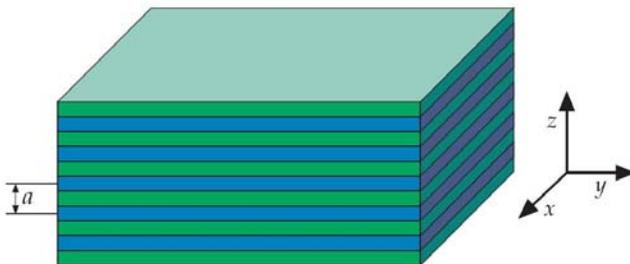


Figura 24. Multicapa dieléctrica que se puede considerar como cristal fotónico unidimensional, puesto que la función dieléctrica que la describe varía en la dirección z .

La multicapa es un cristal fotónico de una dimensión, porque el índice de refracción, o más específicamente la función dieléctrica de la estructura, varía sólo a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie de la multicapa. Siendo un cristal fotónico, posee bandas y brechas de energía fotónicas, como se ve en la figura 25.

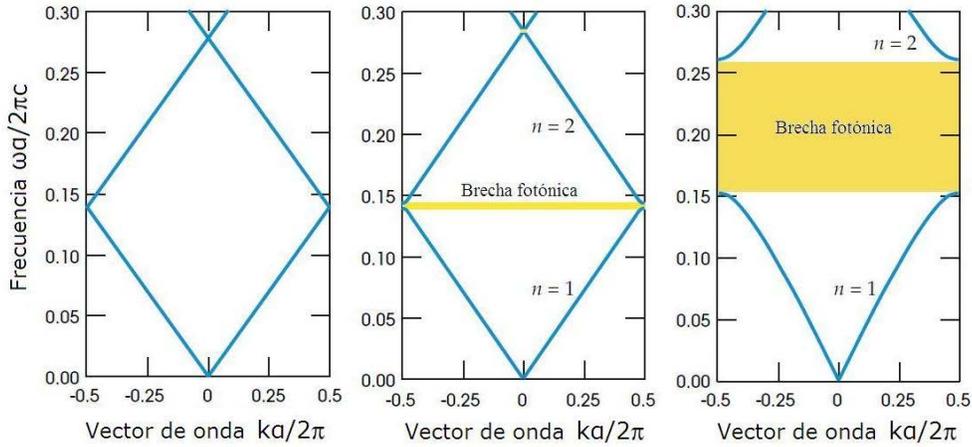


Figura 25. Estructura de bandas fotónica para transmisión normal en tres diferentes multicapas. *Izquierda:* Todas las capas tienen la misma constante dieléctrica $\epsilon=13$ para GaAs. *Centro:* Capas alternadas de GaAs y GaAlAs con ϵ de 13 y 12, respectivamente. *Derecha:* Multicapa de GaAs y aire con ϵ alternadas de 13 y 1. [Joannopoulos, 2008]

El origen de las bandas se ejemplifica de la siguiente manera. En un material homogéneo, es decir, con un solo índice de refracción, la velocidad de la luz es reducida por el índice de refracción y los modos permitidos en el material se encuentran sobre la línea de luz.

$$\omega(k) = \frac{ck}{n} \quad (15)$$

Como k se repite después de la zona de Brillouin, la línea de luz se dobla hacia dentro cuando llega a la orilla de la zona esto se observa en la figura 25, lado izquierdo. En el centro de la misma figura se encuentra la estructura de bandas para una multicapa con dos subcapas alternadas con índices de refracción muy parecidos. Tiene una diferencia con respecto al caso homogéneo: existe una brecha en la frecuencia entre las ramas superiores e inferiores de las líneas de luz. No existen modos permitidos en el cristal que tengan una frecuencia que esté en la brecha, para ninguna k . Esto es lo que se llama brecha fotónica y la figura de la derecha muestra que la brecha se ensancha cuando el contraste entre los índices de refracción de las capas aumenta. Los modos permitidos corresponden a los estados extendidos mencionados en el capítulo anterior, mientras que los estados electrónicos localizados corresponden a ondas evanescentes que decaen exponencialmente dentro del cristal fotónico. La figura 26 muestra la estructura de bandas de una multicapa en la que las subcapas no sólo alternan su índice de refracción, sino también su espesor d .

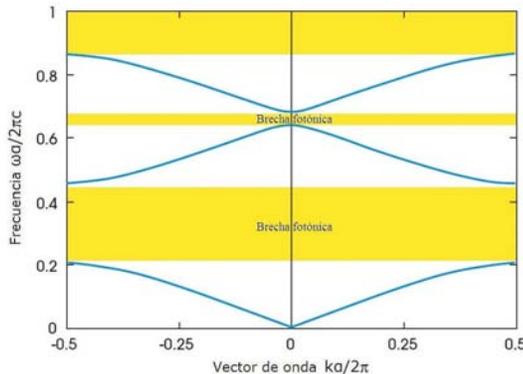


Figura 26. Estructura de bandas fotónicas para transmisión normal de una multicapa con constante de red a y subcapas alternadas de constantes dieléctricas y espesores distintos. Unas capas tienen $\epsilon=13$ con $d=0.2a$ y las otras tienen $\epsilon=1$ con $d=0.8a$ [Joannopoulos, 2008].

3.2 Estructuras aperiódicas

Existen diversos tipos de estructuras aperiódicas. En particular, las estructuras cuasiperiódicas provienen de la proyección de un hipercubo sobre un subespacio cuya pendiente es un número irracional [Besicovitch, 1932]. Otras estructuras aperiódicas pueden ser las fractales o auto similares, es decir, su estructura es invariante ante el cambio de escala. Dichas estructuras pueden ser producidas por métodos sustitucionales o de inflación que se discutirán más adelante.

En 1984 Dan Shechtman reportó la existencia de una aleación de aluminio y magnesio enfriada rápidamente que presentaba un espectro de difracción como el de la figura 27, constituido de puntos bien definidos con una simetría de orden cinco [Shechtman, 1984]. Estos puntos definidos indican que el material tiene simetría de largo alcance, pero el orden rotacional cinco es incompatible con la simetría traslacional [Kittel, 1996]. El hallazgo de esta estructura impulsó definitivamente el estudio de los llamados cuasicristales, los cuales se caracterizan por no tener la periodicidad pero generan espectros de difracción formados por puntos. Hoy en día se sabe que la simetría traslacional no es condición necesaria para producir espectros discretos.

El descubrimiento de Shechtman lo hizo merecedor del premio Nobel de Química 2011. A la fecha se han encontrado estructuras cuasiperiódicas en muchas aleaciones metálicas y en algunos polímeros. Éstos se pueden clasificar en dos tipos. El primer tipo son los cuasicristales poligonales o dihedrales, habiendo octagonales, decagonales y dodecagonales con 8, 10 y 12 ejes de simetría rotacional, respectivamente. Estos cuasicristales poligonales son periódicos en la tercera dimensión a lo largo de estos ejes y cuasiperiódicos en los planos normales a los ejes de simetría. El segundo tipo son los cuasicristales icosaedrales que son cuasiperiódicos en todas direcciones.

En el sentido termodinámico los cuasicristales se pueden clasificar en dos tipos: Estables; crecidos por enfriamiento lento o por colado y subsiguiente recocido. Metaestables, preparados por melt-spinning y metaestables formados por cristalización de una fase amorfa. En general, los cuasicristales estables tienen pocos defectos y poseen picos en el espectro de difracción de rayos X y de electrones tan definidos como los de un sólido cristalino. Sus patrones de difracción exhiben simetrías rotacionales de orden diferente a dos, tres, cuatro y seis.

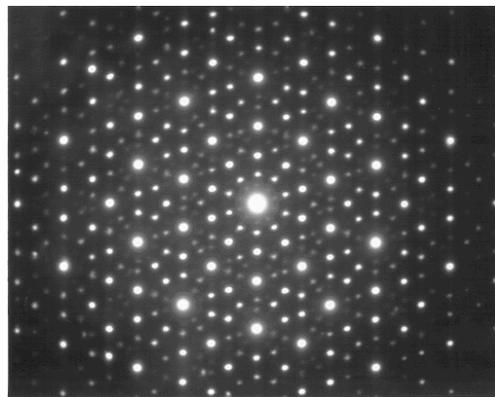


Figura 27. Patrón de difracción de rayos X de un cuasicristal icosaedral [Janot, 1994].

Desde la antigüedad se sabía que una celda unitaria con simetría rotacional de orden 5 no puede cubrir completamente un plano infinito. En 1976 Roger Penrose propuso una estructura bidimensional con simetría rotacional de orden 5 formada por dos elementos geométricos de 36 y 72 grados que se acomodan siguiendo las mismas reglas de construcción de Fibonacci [Naumis, 1994]. En la figura 28 se muestra una sección de la red de Penrose.

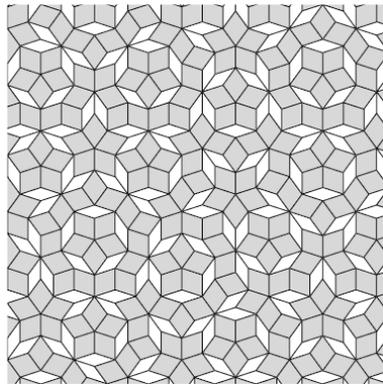


Figura 28. Mosaico de Penrose. Dos figuras básicas cubren todo el plano, formando una figura con orden de corto alcance.

Ahora veremos un ejemplo de estructura aperiódica unidimensional, conocida como la secuencia de Fibonacci que está relacionada con la razón de oro $\tau \equiv (\sqrt{5} + 1)/2 \approx 1.618$. Dicha secuencia se puede construir mediante tres métodos distintos:

1. Método de adición. Consideremos A y B como elementos de la secuencia. En la primera generación se tiene un solo elemento A y la segunda generación tiene dos elementos, A y B. El método de adición consiste en sumar la última generación a la anterior para formar la siguiente, de acuerdo con la fórmula $F_{n+1} = F_n \oplus F_{n-1}$. El resultado es el siguiente:

Tabla 2. Formación de la secuencia de Fibonacci por el método de adición

Número de generación (n)	Secuencia de Fibonacci (F_n)
1	A
2	AB
3	AB \oplus A
4	ABA \oplus AB
5	ABAAB \oplus ABA
6	ABAABABA \oplus ABAAB
7	ABAABABAABAAB \oplus ABAABABA
...	...

2. Método de sustitución. Otra forma de construir la secuencia de Fibonacci consiste en sustituir A por AB y B por A para formar la siguiente generación, partiendo de cualquier generación. Con estas reglas de sustitución obtenemos la misma secuencia que con el método anterior. En la figura 29 se observa esquemáticamente el proceso de sustitución o inflación.

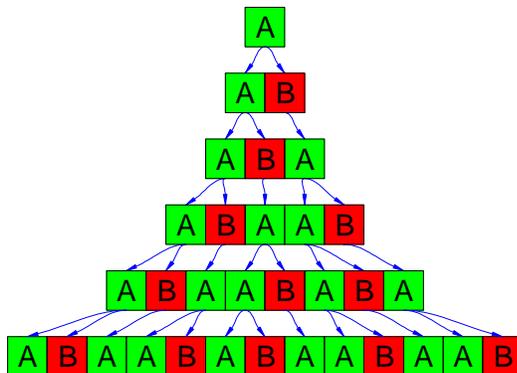


Figura 29. Formación de la secuencia de Fibonacci a partir del método de inflación, donde las flechas indican el proceso de sustitución.

3. Método de corte y proyección. Este método consiste en utilizar un espacio de dos dimensiones con puntos cuyos vectores de posición tienen la forma $\vec{R} = n\hat{x} + m\hat{y}$, donde n y m

son números enteros. Se traza una línea recta cuya pendiente con respecto al eje \hat{x} es τ y se proyectan todos los puntos que se encuentran dentro de una ventana hacia dicha recta. Las distancias entre estos puntos proyectados forman la secuencia de Fibonacci, como se muestra en la figura 30. Cabe mencionar que el tamaño de la ventana es arbitrario y la densidad de los puntos sobre la recta incrementa con su tamaño.

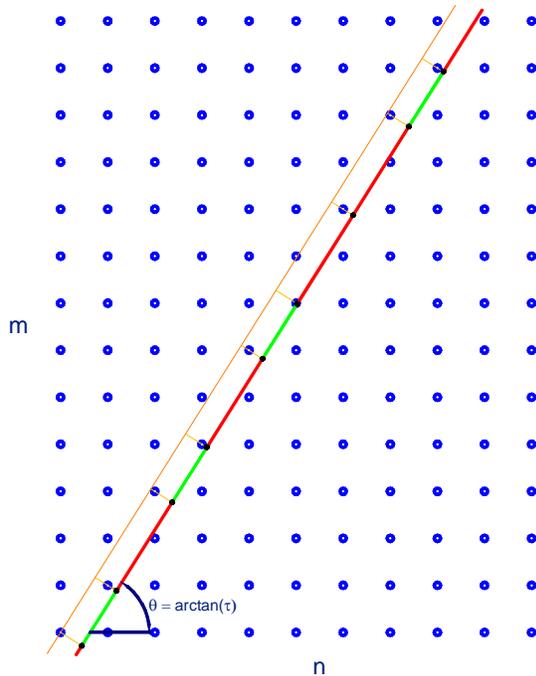


Figura 30. Método de corte y proyección para generar la secuencia de Fibonacci a partir de una red cuadrada.

Una de las propiedades interesantes de la secuencia de Fibonacci es su relación con la razón dorada. Como $N(n) = N(n-1) + N(n-2)$, siendo $N(n)$ el número de elementos de la generación n , se tiene

$$\frac{N(n)}{N(n-1)} \frac{N(n-1)}{N(n-2)} = \frac{N(n-1)}{N(n-2)} + 1. \quad (16)$$

Cuando $n \rightarrow \infty$ y definiendo $\tau \equiv N(n)/N(n-1)$, se tiene que $\tau^2 = \tau + 1 \Rightarrow \tau = (\sqrt{5} + 1)/2$, es decir, el cociente entre los números de elementos de dos generaciones subsecuentes es la razón dorada cuando $n \rightarrow \infty$, al igual que el cociente entre el número de A's y el de B's en las generaciones donde dichos números tienden a infinito.

Otro ejemplo aperiódico es la secuencia de Thue-Morse, la cual se forma mediante el método de sustitución reemplazando A por AB y B por BA o mediante el método de adición uniendo la generación anterior con su inverso que consiste en intercambiar los elementos A y B, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Formación de la secuencia de Thue-Morse

Número de generación (n)	Secuencia de Thue-Morse (T_n)
1	A
2	AB
3	AB-BA
4	ABBA-BAAB
5	ABBABAAB-BAABABBA
6	ABBABAABBAABABBA-BAABABBAABBABAAB
...	...

La secuencia de Thue-Morse es una secuencia aperiódica, pero a diferencia de la secuencia de Fibonacci, no es cuasiperiódica puesto que no puede obtenerse con el método de corte y proyección.

3.3 Reflectores omnidireccionales

Un reflector omnidireccional es idealmente un dispositivo que refleja todas las ondas electromagnéticas que inciden en él con cualquier ángulo. En la práctica se espera que un espejo omnidireccional dieléctrico refleje un rango de frecuencias lo más amplio posible con una reflectancia $R \geq 99.5\%$ para ángulos de incidencia desde 0° hasta el más cercano posible a 90° [Estevez, 2008]. Los espejos hechos de multicapas dieléctricas pueden ser omnidireccionales con mínima absorción en el rango visible-infrarrojo a diferencia de un espejo metálico convencional.

Un reflector omnidireccional periódico consiste en una serie de películas delgadas, con distintos índices de refracción y espesores. Por lo general, se utilizan sólo dos tipos de capas, A y B, con índices de refracción η_A y η_B y espesores d_A y d_B , las cuales se alternan periódicamente.

Esta estructura se puede considerar como un cristal fotónico unidimensional. Como tal, posee una banda prohibida en un rango de frecuencias, donde los fotones no se pueden transmitir a través del espejo y por lo tanto, se reflejan. Hay un espectro de transmisión diferente para cada ángulo de incidencia. La mayoría de los reflectores de multicapas son periódicos, sin embargo, estudios teóricos acerca de las estructuras aperiódicas sugieren que pueden ser más adecuadas para reflejar las ondas ópticas en un amplio rango de ángulos de incidencia [Nava, 2003]. Algunos ejemplos de estructuras aperiódicas son las que presentan secuencias de Fibonacci y Thue-Morse. En esta tesis compararemos el desempeño de un reflector omnidireccional periódico hecho de multicapas de P-Si con dos estructuras aperiódicas hechas con el mismo material.

Una forma de evaluar el desempeño de una estructura óptica como reflector omnidireccional es calcular la figura de mérito (A) definida como la siguiente integral

$$A(\lambda) = \int_0^{\pi/2} R(\theta) d\theta, \quad (17)$$

es decir, el área bajo la curva de reflectancia $[R(\theta)]$ para cada longitud de onda y mientras más alto sea el valor de A, mejor funcionará la estructura como reflector [Yonte, 2004].

3.4 Método de matriz de transferencia

En esta sección presentaremos un modelo teórico utilizado comúnmente para predecir los espectros de transmisión óptica de las estructuras con múltiples capas dieléctricas. En general, existen dos tipos de modelos que son los cuánticos y clásicos. En esta tesis elegimos el segundo, debido al tamaño de las capas que es excesivo para efectuar cálculos cuánticos con la capacidad de cómputo actual. Además, las longitudes de onda de dichos espectros son mucho mayores que la distancia interatómica, por lo que los fotones se ven poco afectados por la discretización atómica.

Sean $\mathbf{E}_0^{(1)}$ ($\mathbf{H}_0^{(1)}$), $\mathbf{E}_0^{(2)}$ ($\mathbf{H}_0^{(2)}$) y $\mathbf{E}_1^{(1)}$ ($\mathbf{H}_1^{(1)}$) los campos eléctricos (magnéticos) incidente, reflejado y transmitido respectivamente de una onda electromagnética plana, cuyos vectores de onda son $\mathbf{k}_0^{(1)}$, $\mathbf{k}_0^{(2)}$ y $\mathbf{k}_1^{(1)}$. El campo eléctrico total en la capa 0 que corresponde al aire es

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0^{(1)} \exp\left[i(\mathbf{k}_0^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\right] + \mathbf{E}_0^{(2)} \exp\left[i(\mathbf{k}_0^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\right]. \quad (18)$$

Para la capa 1, el campo eléctrico total es

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1^{(1)} \exp\left[i(\mathbf{k}_1^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\right] + \mathbf{E}_1^{(2)} \exp\left[i(\mathbf{k}_1^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\right] \quad (19)$$

y en general, para una capa n el campo eléctrico total es

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{E}_n^{(1)} \exp\left[i(\mathbf{k}_n^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\right] + \mathbf{E}_n^{(2)} \exp\left[i(\mathbf{k}_n^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\right], \quad (20)$$

como se muestra en la figura 31.

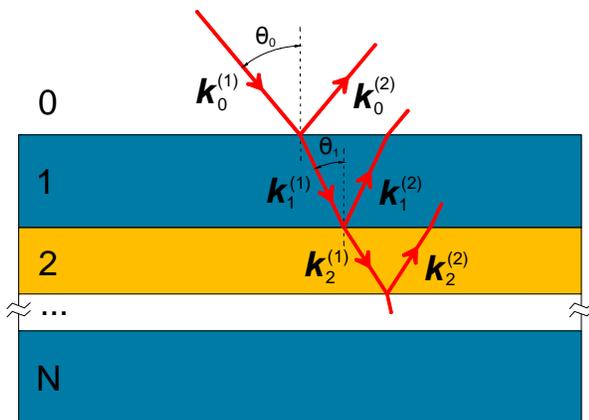


Figura 31. Transmisión de una onda electromagnética plana a través de una estructura de multicapas dieléctricas. Los subíndices indican el número de capa. Los superíndices en paréntesis indican: (1) Incidente y (2) Reflejado.

Para el caso en el que la polarización (orientación de \mathbf{E}) de la onda incidente es perpendicular al plano de incidencia, también llamada polarización TE (Transverse electric), por las condiciones de frontera de las ecuaciones de Maxwell [Born, 1964], sabemos que la componente de \mathbf{E} tangencial a la interfase $n-1|n$ debe ser continua, es decir,

$$E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = E_{n-1}^{(1)} + E_{n-1}^{(2)}, \quad (21)$$

la cual debe cumplirse en todos los puntos de la interfase y en todo tiempo [Jackson, 1999], en otras palabras, la frecuencia de la onda se conserva y

$$\mathbf{k}_0^{(1)} \cdot \mathbf{r} \Big|_{z=0} = \mathbf{k}_0^{(2)} \cdot \mathbf{r} \Big|_{z=0} = \mathbf{k}_1^{(1)} \cdot \mathbf{r} \Big|_{z=0}. \quad (22)$$

La ecuación (22) se puede reescribir como

$$k_0 \sin \theta_0 = k_1 \sin \theta_1. \quad (23)$$

Usando la ley de Snell ($\eta_0 \sin \theta_0 = \eta_1 \sin \theta_1$) y la magnitud del vector de onda $k_n = 2\pi/\lambda_n$, se tiene que

$$\eta_1 \lambda_1 = \eta_0 \lambda_0 \Rightarrow \eta_n \lambda_n = \dots = \eta_0 \lambda_0, \quad (24)$$

donde η_n y λ_n son respectivamente el índice de refracción y la longitud de onda de la capa n .

Por otro lado, la componente tangencial del campo magnético debe ser continua con densidad de corriente superficial cero,

$$-H_n^{(1)} \cos \theta_n + H_n^{(2)} \cos \theta_n = -H_{n-1}^{(2)} \cos \theta_{n-1} + H_{n-1}^{(1)} \cos \theta_{n-1}, \quad (25)$$

y como $B = \mu H$ entonces

$$-\frac{B_n^{(1)}}{\mu_n} \cos \theta_n + \frac{B_n^{(2)}}{\mu_n} \cos \theta_n = -\frac{B_{n-1}^{(2)}}{\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} + \frac{B_{n-1}^{(1)}}{\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1}. \quad (26)$$

Como $E = cB/\eta$, siendo c la velocidad de la luz en el vacío, se tiene que

$$-\frac{\eta_n E_n^{(1)}}{c\mu_n} \cos \theta_n + \frac{\eta_n E_n^{(2)}}{c\mu_n} \cos \theta_n = -\frac{\eta_{n-1} E_{n-1}^{(2)}}{c\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} + \frac{\eta_{n-1} E_{n-1}^{(1)}}{c\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} \quad (27)$$

y reescribiendo se obtiene

$$-\frac{\eta_n}{c\mu_n} \cos \theta_n (E_n^{(1)} - E_n^{(2)}) = \frac{\eta_{n-1}}{c\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} (E_{n-1}^{(1)} - E_{n-1}^{(2)}). \quad (28)$$

Sean

$$E_n^+ \equiv E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \quad (29)$$

y

$$iE_n^- \equiv E_n^{(1)} - E_n^{(2)}. \quad (30)$$

Sustituyendo la ecuación (29) en la (21) se tiene

$$E_n^+ = E_{n-1}^+, \quad (31)$$

y sustituyendo la (30) en la (28) obtenemos

$$-\frac{\eta_n}{\mu_n} E_n^- \cos \theta_n = \frac{\eta_{n-1}}{\mu_{n-1}} E_{n-1}^- \cos \theta_{n-1}, \quad (32)$$

por lo que

$$-\frac{\mu_{n-1}}{\mu_n} \frac{\eta_n \cos \theta_n}{\eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}} E_n^- = E_{n-1}^-. \quad (33)$$

Las ecuaciones (31) y (33) se pueden reescribir en forma matricial como

$$\begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{-\mu_n \eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}}{\mu_{n-1} \eta_n \cos \theta_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{n-1}^+ \\ E_{n-1}^- \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Sea

$$T_{n-1|n} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{-\mu_n \eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}}{\mu_{n-1} \eta_n \cos \theta_n} \end{pmatrix} \quad (35)$$

la matriz de transferencia correspondiente a la interfase $n-1|n$.

Por otro lado, existe un cambio de fase δ_n cuando una onda electromagnética atraviesa una capa dieléctrica n de espesor d . Para nuestro caso, la onda incidente en la parte superior de la capa n es $E_n^{(1)}$ y en la parte inferior de la misma capa es

$$E_{n,d}^{(1)} = E_n^{(1)} e^{i\delta_n}. \quad (36)$$

Mientras que la onda reflejada en la parte inferior de la capa n es $E_n^{(2)}$ y en la parte superior es [Kohmoto, 1987]

$$E_{n,d}^{(2)} = E_n^{(2)} e^{-i\delta_n}, \quad (37)$$

donde

$$\delta_n = 2\pi \frac{l_n}{\lambda_n} = \frac{2\pi\eta_n d_n}{\lambda \cos\theta_n} \quad (38)$$

es el cambio de fase de la onda. En la ecuación (38) $l_n \equiv d_n/\cos\theta_n$ es la distancia recorrida por la onda en la capa n , λ_n está dada por la ecuación (24) y λ es su longitud de onda en el aire. Así mismo, sumando las ecuaciones (29) y (30) se tiene

$$E_n^{(1)} = \frac{iE_n^- + E_n^+}{2}. \quad (39)$$

Análogamente, restando las ecuaciones (29) de (30) se tiene

$$E_n^{(2)} = \frac{E_n^+ - iE_n^-}{2}. \quad (40)$$

Aplicando las definiciones (29) y (30) a $E_{n,d}^{(1)}$ y a $E_{n,d}^{(2)}$ se tienen

$$E_{n,d}^+ = E_{n,d}^{(1)} + E_{n,d}^{(2)} \quad (41)$$

y

$$iE_{n,d}^- = E_{n,d}^{(1)} - E_{n,d}^{(2)}. \quad (42)$$

Sustituyendo las ecuaciones (36) y (37) en (41) queda

$$E_{n,d}^+ = E_n^{(1)} e^{i\delta_n} + E_n^{(2)} e^{-i\delta_n}. \quad (43)$$

Análogamente, la ecuación (42) se convierte en

$$iE_{n,d}^- = E_n^{(1)} e^{i\delta_n} - E_n^{(2)} e^{-i\delta_n}. \quad (44)$$

Ahora empleando las ecuaciones (39) y (40) en (43) se obtiene

$$E_{n,d}^+ = \frac{E_n^+ + iE_n^-}{2} e^{i\delta_n} + \frac{E_n^+ - iE_n^-}{2} e^{-i\delta_n} = E_n^+ \left(\frac{e^{i\delta_n} + e^{-i\delta_n}}{2} \right) - E_n^- \left(\frac{e^{i\delta_n} - e^{-i\delta_n}}{2i} \right), \quad (45)$$

es decir,

$$E_{n,d}^+ = E_n^+ \cos\delta_n - E_n^- \sin\delta_n. \quad (46)$$

Análogamente, la ecuación (44) puede reescribirse como

$$E_{n,d}^- = \frac{E_n^+ + iE_n^-}{2i} e^{i\delta_n} - \frac{E_n^+ - iE_n^-}{2i} e^{-i\delta_n} = E_n^+ \left(\frac{e^{i\delta_n} - e^{-i\delta_n}}{2i} \right) + E_n^- \left(\frac{e^{i\delta_n} + e^{-i\delta_n}}{2} \right) \quad (47)$$

que es

$$E_{n,d}^- = E_n^+ \sin\delta_n + E_n^- \cos\delta_n. \quad (48)$$

Las ecuaciones (46) y (48) se pueden expresar en forma matricial como

$$\begin{pmatrix} E_{n,d}^+ \\ E_{n,d}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\delta_n & -\sin\delta_n \\ \sin\delta_n & \cos\delta_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix}, \quad (49)$$

donde $T_n \equiv \begin{pmatrix} \cos \delta_n & -\sin \delta_n \\ \sin \delta_n & \cos \delta_n \end{pmatrix}$ es la matriz de transferencia que representa el cambio que experimenta el campo eléctrico al atravesar la capa n con espesor d .

En resumen, los campos eléctricos $\begin{pmatrix} E_{n-1,d}^+ \\ E_{n-1,d}^- \end{pmatrix}$ al pasar por la interfase $n-1|n$ son modificados por la matriz $T_{n-1|n}$ y se convierten en $\begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix}$. Éstos, a su vez, al atravesar la capa n son modificados por la matriz T_n y se convierten en $\begin{pmatrix} E_{n,d}^+ \\ E_{n,d}^- \end{pmatrix}$. Esto equivale a aplicar sucesivamente las matrices T_n y $T_{n-1|n}$ para un número arbitrario de capas, es decir, la matriz de transferencia total por N capas dieléctricas es

$$M \equiv \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \prod_{n=1}^{N+1} T_n T_{n-1|n}. \quad (50)$$

Por lo tanto,

$$\begin{pmatrix} E_{N+1}^+ \\ E_{N+1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix}. \quad (51)$$

Si reemplazamos los E_n^+ y E_n^- de la ecuación anterior usando las definiciones (29) y (30) obtenemos

$$E_{N+1}^{(1)} + E_{N+1}^{(2)} = m_{11} (E_0^{(1)} + E_0^{(2)}) - im_{12} (E_0^{(1)} - E_0^{(2)}) \quad (52)$$

y

$$E_{N+1}^{(1)} - E_{N+1}^{(2)} = im_{21} (E_0^{(1)} + E_0^{(2)}) + m_{22} (E_0^{(1)} - E_0^{(2)}). \quad (53)$$

Dado que las capas 0 y $N+1$ son de aire y tienen extensión infinita, el campo $E_{N+1}^{(2)}$ es cero. Las ecuaciones (52) y (53) conducen a

$$(m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}) E_0^{(2)} = (-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}) E_0^{(1)}. \quad (54)$$

Sustituyendo la ecuación (54) en la (52) se tiene

$$E_{N+1}^{(1)} = m_{11} \left[E_0^{(1)} + \frac{-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}} E_0^{(1)} \right] - im_{12} \left[E_0^{(1)} - \frac{-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}} E_0^{(1)} \right]. \quad (55)$$

Entonces el coeficiente de transmisión (τ) para una estructura con N capas dieléctricas es

$$\tau \equiv \frac{E_{N+1}^{(1)}}{E_0^{(1)}} = \frac{2(m_{11}m_{22} - m_{12}m_{21})}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}} = \frac{2}{m_{11} + m_{22} + i(m_{12} - m_{21})}, \quad (56)$$

donde el determinante de la matriz M es 1 si la capa 0 y la capa $N+1$ son del mismo material. Esto se debe a que el determinante de un producto de matrices es igual al producto de los determinantes de cada matriz y además $\det(T_n) = 1$ y

$$\prod_{n=1}^{N+1} \det(T_{n-1|n}) = \prod_{n=1}^{N+1} \frac{-\mu_n \eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}}{\mu_{n-1} \eta_n \cos \theta_n} = 1. \quad (57)$$

Por lo que la transmitancia

$$T \equiv \tau\tau^* = \frac{4}{(m_{11} + m_{22})^2 + (m_{12} - m_{21})^2}. \quad (58)$$

Por otro lado, usando la ecuación (54) el coeficiente de reflectancia se puede escribir como

$$r \equiv \frac{E_0^{(2)}}{E_0^{(1)}} = \frac{-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}}, \quad (59)$$

y la reflectancia se define como

$$R \equiv rr^* = \frac{(m_{11} - m_{22})^2 + (m_{12} + m_{21})^2}{(m_{11} + m_{22})^2 + (m_{12} - m_{21})^2}. \quad (60)$$

Cabe mencionar que $T + R = 1$, es decir, no hay absorción de radiación para todas las longitudes de onda dentro de este modelo.

Capítulo 4. Teoría versus Experimento

En este capítulo presentamos nuestro estudio de la transmitancia óptica en el rango infrarrojo de dos tipos de multicapas aperiódicas de silicio poroso en comparación con una periódica. La parte teórica del estudio se realiza a partir del formalismo del electromagnetismo clásico usando la técnica de la matriz de transferencia para calcular el coeficiente de transmisión como función tanto de la longitud de onda como del ángulo de incidencia. Así mismo, se calculará una figura de mérito para cada longitud de onda con el fin de evaluar el desempeño de las estructuras como espejos omnidireccionales. Por otro lado, la parte experimental de dicho estudio inicia con la fabricación de las multicapas a partir de la anodización electroquímica de las obleas de *c*-Si, seguida por la caracterización estructural de las mismas mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la medición del espectro de transmitancia.

4.1 Diseño de multicapas ópticas

Nuestro estudio teórico de las multicapas de *p*-Si parte de la escritura de un programa (ver Apéndice A) en lenguaje Fortran 90 que calcula la matriz de transferencia de las estructuras multicapas con tres secuencias distintas para diferentes ángulos de incidencia en grados con respecto a la normal de las interfases y para diferentes energías de radiación. La salida de este programa es un archivo con tres columnas de datos. La primera representa el ángulo de incidencia de la radiación, la segunda indica el número de onda de la radiación en unidad de cm^{-1} y la tercera columna presenta la reflectancia porcentual calculada. Estos archivos de salida se grafican para obtener las figuras tridimensionales representando la reflectancia con un código de colores como se ve en la figura 32.

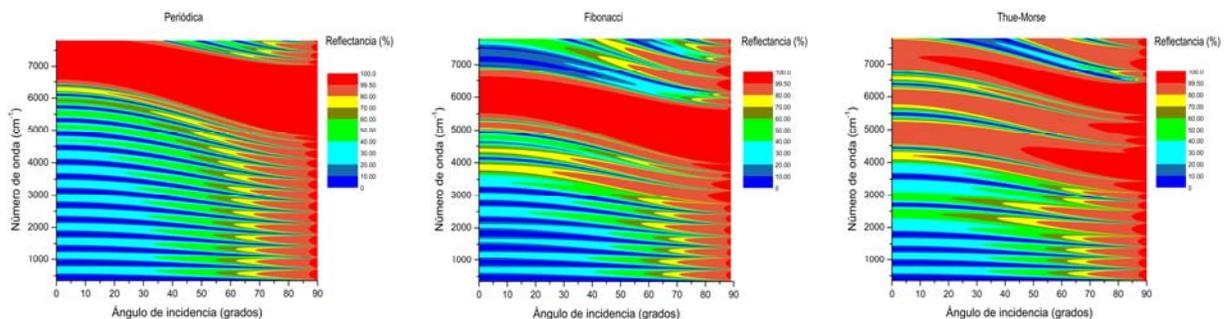


Figura 32. Reflectancia -representada por la escala de colores indicada en las figuras- de multicapas (a) periódica, (b) Fibonacci y (c) Thue-Morse, como función del ángulo de incidencia y de la energía de la radiación incidente.

Las longitudes de onda de la gráfica corresponden al rango de medición experimental del espectrofotómetro Shimadzu IRAffinity-1. Las características físicas de las capas, tales como espesor y porosidad fueron determinadas de manera que cada capa tuviese un camino óptico de $\lambda_0/4$, donde $\lambda_0=1400\text{nm}$, la cual es una longitud de onda comúnmente utilizada en telecomunicaciones [Pavesi, 1997]. Específicamente, para las capas tipo A el espesor es de 150nm y la porosidad es de 87.8%, mientras que las de tipo B tienen espesor de 225nm y porosidad de 60.5%. A partir de las porosidades se calcula el índice de refracción de cada capa dentro del formalismo de medio efectivo de Maxwell-Garnett, usando la ecuación (10) donde la función dieléctrica del *c*-Si es tomada como 11.94 para el rango de frecuencias analizado. El número de capas de las estructuras analizadas es de 34, 34 y 32, respectivamente, y fue seleccionado tomando en cuenta dos factores: (a) que dicho número sea muy cercano para las secuencias de Fibonacci y Thue-Morse; (b) que éste no sea excesivamente grande, con el fin de

que las multicapas tengan interfaces de buena calidad y una porosidad constante. En las figuras 32(a-c) se muestran respectivamente en forma de contorno las reflectancias para las multicapas periódica, Fibonacci y Thue-Morse, como función del ángulo de incidencia y de la energía de la onda incidente.

Con el objeto de evaluar el desempeño como reflector omnidireccional de las multicapas utilizaremos la figura de mérito definida en la sección 3.3. En particular, para las estructuras analizadas en la figura 32, sus figuras de mérito fueron calculadas integrando numéricamente por método de Simpson las reflectancias con respecto al ángulo de incidencia. Los resultados se muestran en la figura 33.

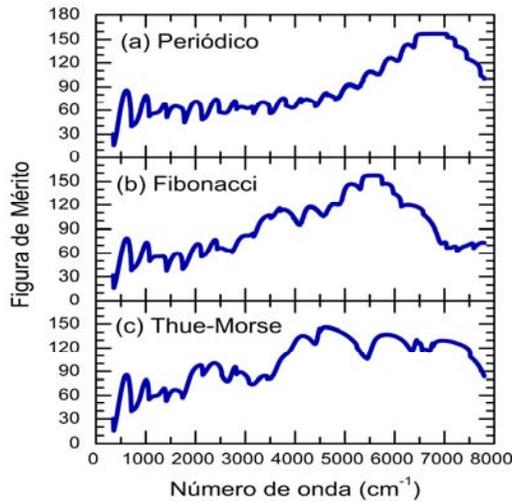


Figura 33. Figura de mérito definida por la ecuación (17) calculada a partir de las figuras 32 (a-c) para multicapas (a) periódica, (b) Fibonacci y (c) Thue-Morse.

Se puede introducir un parámetro para caracterizar el desempeño global de una multicapa integrando la figura de mérito para cada longitud de onda, es decir, la figura de mérito global (Q) puede definirse como

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} A(E) dE, \quad (61)$$

donde los límites de integración E_1 y E_2 son los límites del espectro de la figura 33. El resultado de Q para el caso periódico es 663241.3, mientras que para el caso cuasiperiódico tipo Fibonacci es 686517.8 y para el caso aperiódico tipo Thue-Morse es 771515.1.

4.2 Obtención y caracterización estructural

Por el lado experimental, las muestras de p -Si se obtuvieron a partir de obleas de c -Si tipo p^+ dopado con boro con resistividad de 0.01-0.03 Ω -cm y orientación [100] cortadas en placas 3×3cm con espesor de 500 μ m. Las placas se sumergieron por 15 minutos en ácido fluorhídrico para remover las capas de óxido de silicio de la superficie. Una de las caras de estas placas se recubrió con oro de un espesor de 100nm utilizando un equipo de *sputtering* marca Cressington modelo 108auto, como se muestra en la figura 34, donde el espesor de la película de oro fue medido con un monitor de espesor marca Cressington modelo MTM-10.



Figura 34. Imagen del equipo de sputtering usado para depositar una película metálica en las obleas de c -Si.

El proceso de *sputtering* o pulverización catódica consiste en golpear los átomos de una placa de oro con iones positivos de argón energizados por medio de un potencial eléctrico. Los átomos de oro liberados se depositan sobre la placa de *c*-Si. Los electrones secundarios producidos por la colisión se confinan mediante un campo magnético alrededor de la placa, esto incrementa la densidad del plasma formado por iones de argón. Por otro lado, el monitor de espesor emplea un piezoeléctrico (cuarzo) que se encuentra en la cámara de deposición y mide el espesor de la película depositada a partir de la frecuencia de vibración del piezoeléctrico, la cual depende de la cantidad de masa depositada.

Se produjeron tres muestras de multicapas, alternando dos tipos de capas siguiendo una secuencia periódica, cuasiperiódica y de Thue-Morse. Estas capas se formaron aplicando alternativamente dos densidades de corriente de 50 mA/cm² para la capa tipo A y 7 mA/cm² para la capa tipo B durante un tiempo de 5.9 segundos y 21.5 segundos, respectivamente. Entre las capas se deja un segundo de tiempo de relajación con una densidad de corriente cero. En la figura 35 se muestra la corriente aplicada como función del tiempo durante la anodización de cada estructura, así como el voltaje necesario generado por una fuente de corriente marca Agilent modelo 6645A. Se puede observar que la multicapa periódica está formada por 34 capas, la de Fibonacci por 34 y la de Thue-Morse por 32 capas.

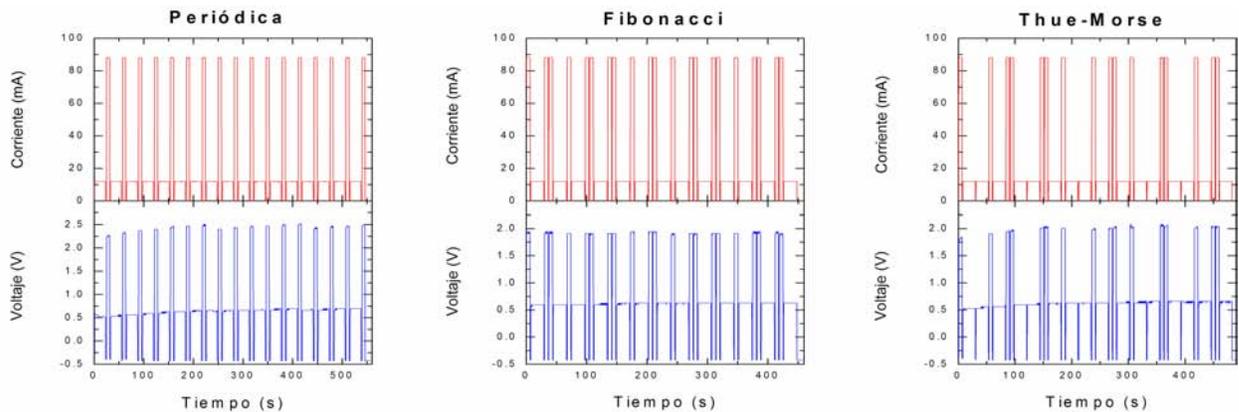


Figura 35. Corriente y voltaje aplicados durante la formación de las multicapas periódica, Fibonacci y Thue-Morse.

Las muestras fueron sintetizadas a partir de un sustrato de *c*-Si tipo p^+ dopado con boro con resistividad de 0.01-0.03 Ω -cm y orientación [100]. Obsérvese que la intensidad de corriente y el voltaje no son proporcionales, es decir, la resistencia eléctrica del sistema constituido por la oblea, el electrolito y el cátodo no es constante.

Las características de las capas, tanto de tipo A como B, fueron analizadas individualmente al producir monocapas de cada tipo. El espesor de las monocapas se determina a través de un SEM marca Leica modelo Stereoscan 440 y su porosidad es obtenida por medio de gravimetría usando una microbalanza marca Mettler Toledo modelo XP105. Los resultados de estas mediciones muestran que las capas tipo A tienen un espesor aproximado de 150nm y una porosidad de 87.8%, la cual conduce a un índice de refracción de 1.4, mientras que las de tipo B tienen un espesor de 225nm con una porosidad de 60.5% y un índice de refracción de 2.1.

Una de las técnicas más utilizadas para caracterizar la microestructura de las muestras es la microscopía electrónica de barrido. Esta técnica tiene la virtud de una resolución nanométrica y requiere únicamente que la superficie sea conductora. Sin embargo, la técnica proporciona principalmente información estructural cercana a la superficie. En la figura 36 se muestra una imagen de una multicapa de Fibonacci usando los parámetros mencionados en la sección anterior. Nótese que la parte superior oscura corresponde al vacío y las franjas alternadas en

gris oscuro (tipo A) y gris claro (tipo B) son las capas de diferentes porosidades, siendo las más oscuras la de mayor porosidad.

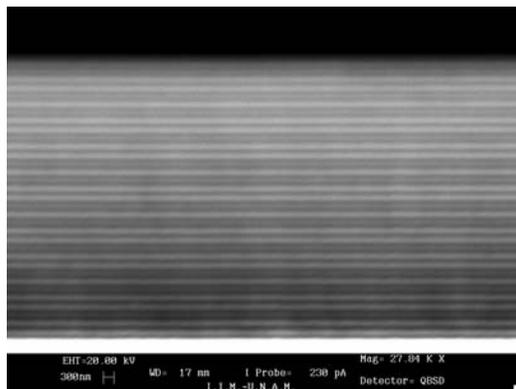


Figura 36. Imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la sección transversal de una multicapa de Fibonacci de *p*-Si.

Para fabricar multicapas sin sustrato, se aplica al final de la formación de las capas una densidad de corriente en el régimen de electropulido de 450 mA/cm^2 , la cual produce una capa con porosidad mayor a 99% por debajo de las capas de *p*-Si haciendo que éstas se separen del sustrato. En la figura 37 se observa una de nuestras muestras sin sustrato colocada en el soporte de plástico. El electrolito utilizado para el ataque químico es una solución acuosa de ácido fluorhídrico al 50% y alcohol etílico absoluto anhidro en relación volumétrica 1:2.



Figura 37. Imagen de una multicapa de *p*-Si sin sustrato. La película se coloca sobre el soporte de plástico azul, el cual tiene un orificio debajo del lugar donde se encuentra la película.

4.3 Espectros de transmitancia

Las mediciones de transmitancia se realizaron con un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca Shimadzu modelo IRAffinity-1 (ver figura 38), el cual puede registrar la transmitancia para longitudes de onda desde 350 cm^{-1} hasta 7800 cm^{-1} .



Figura 38. Aparato de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) del cual se obtienen espectros de transmitancia.

Finalmente, en la figura 39 se presentan los espectros de transmitancia medidos (círculos rojos) para multicapas tipo (a) periódica, (b) Fibonacci y (c) Thue-Morse en comparación con los calculados (línea azul) por el método de la matriz de transferencia discutido en la sección 3.4.

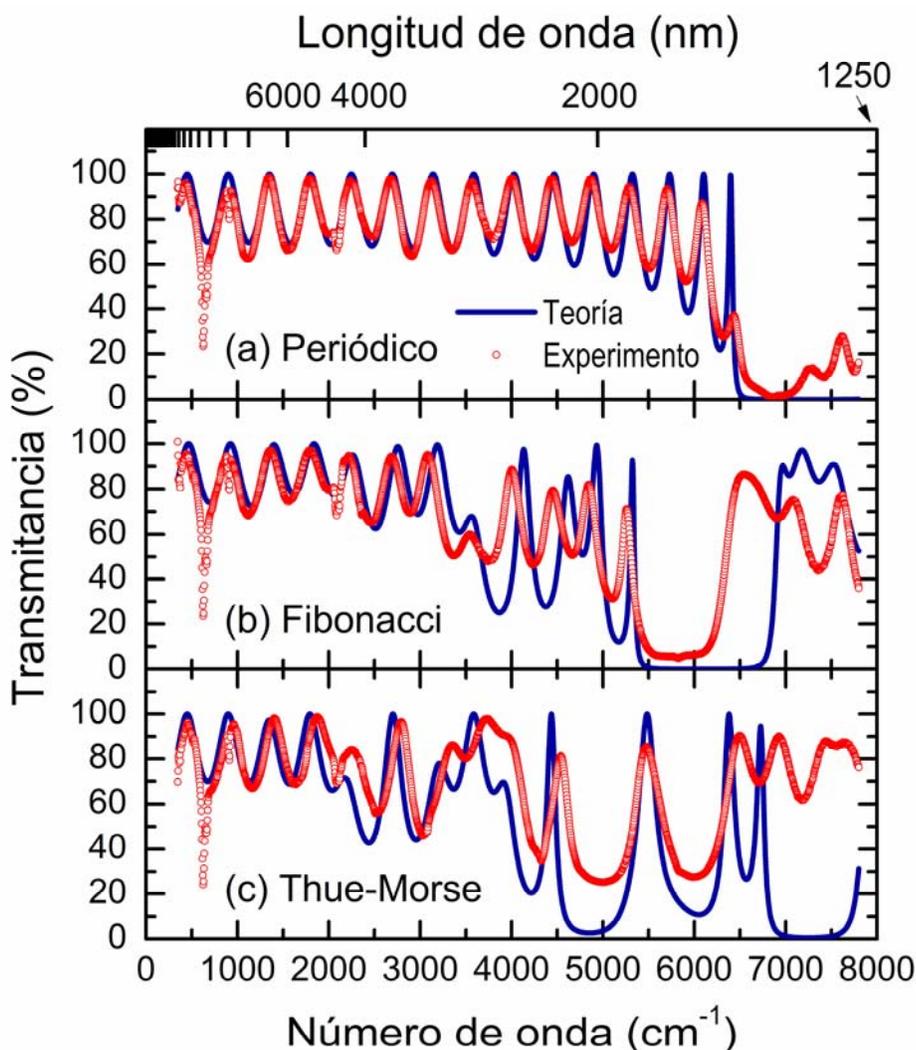


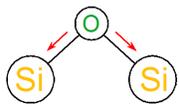
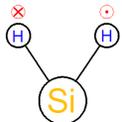
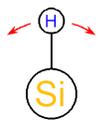
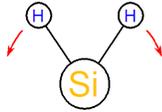
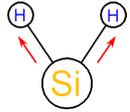
Figura 39. Transmitancia teórica (línea azul) y experimental (círculos rojos) de tres multicapas de tipo (a) periódica, (b) Fibonacci y (c) Thue-Morse.

Obsérvese que en general hay una buena concordancia entre teoría y experimento, es decir, la teoría predice la existencia de todos los picos. Sin embargo, la coincidencia cuantitativa es de mayor precisión en la zona de menor energía debido a que en dicha zona la longitud de onda de la radiación es mayor y en consecuencia los defectos estructurales son menos evidentes.

Así mismo, en los tres espectros experimentales de la Figura 39 se observan mínimos en forma de picos pronunciados, los cuales interrumpen la oscilación suave de los espectros. Estos picos tienen su origen en la absorción infrarroja molecular de los enlaces superficiales presentes en el *p*-Si, en la cual los enlaces atómicos adquieren energía a costa de la radiación incidente. Cada tipo de enlace absorbe radiación con frecuencias específicas correspondientes a sus modos de vibración.

En la Tabla 2 se muestran las energías de los picos de absorción obtenidas en comparación con las energías de absorción molecular reportadas en la literatura [Tolstoy, 2003], así como el modo de vibración que corresponde a la absorción de cada energía. Estos modos son de izquierda a derecha: estiramiento simétrico de enlaces Si-O-Si; movimiento asimétrico de los enlaces de H-Si-H, es decir, un átomo de H hacia dentro del plano del papel y el otro hacia fuera del mismo; movimiento del enlace Si-H; movimiento tipo tijera de los enlaces en el H-Si-H; estiramiento del enlace Si-H y estiramiento simétrico de los enlaces del H-Si-H.

Tabla 2. Energías de absorción infrarroja en cm^{-1} observados en la Figura 39 y las reportadas en la referencia [Tolstoy, 2003].

Periódico	516.92	624.94	663.51	910.40	2086.98	2110.12
Fibonacci	516.92	624.94	663.51	910.40	2086.98	2110.12
Thue-Morse	516.92	624.94	663.51	910.40	2086.98	2110.12
Reportado	515	622	664	906	2087	2016
Modo vibracional						

Nótese que existe una diferencia entre las frecuencias de absorción medidas y las reportadas. Esta diferencia podría deberse en primer lugar a la resolución espectral de nuestro espectrofotómetro FTIR que es de 3.85cm^{-1} . Además, en general la frecuencia de los modos vibracionales de los enlaces depende del entorno estructural, en otras palabras, la presencia de átomos vecinos modifica la distribución electrónica en dichos enlaces y en consecuencia cambia la constante de restitución del enlace alrededor de su posición de equilibrio.

Conclusiones

En esta tesis hemos realizado un estudio de las multicapas dieléctricas aperiódicas en comparación con las periódicas, a fin de buscar un espejo omnidireccional para un amplio rango de frecuencias. Para ello, se inició con un análisis teórico de la transmitancia óptica, modelando las estructuras con la técnica de matriz de transferencia basada en la teoría clásica del electromagnetismo y la aproximación de medio efectivo. Por otro lado, elegimos el silicio poroso (*p*-Si) como medio de validación de las predicciones teóricas, ya que las multicapas ópticas de *p*-Si son fáciles de fabricar y los índices de refracción de las capas se confeccionan bajo diseño. Adicionalmente, las imperfecciones interfaciales de las capas a escala nanométrica son irrelevantes para la propagación fotónica en el infrarrojo. Las muestras fueron sintetizadas mediante anodización electroquímica a partir de obleas de silicio cristalino (*c*-Si) y se caracterizaron con gravimetría, espectrofotometría, microscopía óptica y electrónica. Los principales resultados obtenidos pueden resumirse como sigue:

- 1.- El modelo de medio efectivo aunado a la técnica de matriz de transferencia parece ser un buen método para simular la dispersión múltiple de fotones en las interfases entre capas de diferentes porosidades.
- 2.- La multicapa cuasiperiódica que sigue la secuencia de Fibonacci tiene un espectro de reflectancia similar al de la estructura periódica, pero con una mayor figura de mérito global.
- 3.- Otra estructura aperiódica analizada de Thue-Morse muestra una ramificación de la banda de alta reflectancia, la cual conduce a una figura de mérito global aún mayor.
- 4.- La producción de multicapas homogéneas de *p*-Si sin sustrato requiere el dominio del proceso de anodización electroquímica computarizada, la recirculación del electrolito para remover las burbujas de gas, el proceso de secado sin fractura y el manejo de las películas de unas pocas micras de espesor.
- 5.- La técnica de gravimetría mediante microbalanza analítica es sensible a la temperatura, humedad y vibraciones ambientales, además de la posible pérdida de material superficial durante el ataque químico.
- 6.- La microscopía electrónica de barrido tiene la resolución apropiada para la observación de la estructura de las multicapas, mientras que la microscopía óptica con luz ultravioleta permite observar la fotoluminiscencia con resolución espacial (ver Figura 11) en complemento con la espectrofotometría con resolución espectral.
- 7.- Los espectros de transmitancia medidos tienen una buena coincidencia con los espectros predichos por la teoría para los tres tipos de multicapas, siendo mejor para longitudes de onda mayores.
- 8.- Como resultado colateral, encontramos por medio de la espectroscopía infrarroja que la superficie de las muestras contienen oxígeno e hidrógeno.

Además, los resultados de este estudio ejemplifican la importancia de las estructuras aperiódicas para su aplicación tecnológica, así como de la búsqueda de sus nuevas propiedades, tales como el mejoramiento del transporte fotónico mediante el desorden en sistemas cuasiperiódicos [Levi, 2011]. Por último, pienso que este estudio teórico-experimental constituye un buen entrenamiento para la formación de un físico e ilustra el desarrollo de la física basado en una estrecha correlación entre la teoría y el experimento.

Apéndice A

En este apéndice se presenta un programa computacional escrito en lenguaje Fortran 90 utilizado para calcular la reflectancia óptica de una multicapa periódica usando el método de matriz de transferencia. Dicha multicapa contiene 16 capas tipo A con espesor de 150nm y una porosidad de 87.8%, así como 16 capas tipo B con un espesor de 225nm y porosidad de 60.5%.

```
IMPLICIT NONE
INTEGER:: i, j, k, EeV, UltimaCapa, Ncapa, anginc, Ndata
REAL(8):: d(1000), n(1000), theta(1000), delta(1000), E(1000)
REAL(8):: PI, h, c, dA, dB, nA, nB, Texp(2000)
REAL(8):: lambda0, Ecm(2000), rho, Ea, Eb, Pa, Pb, P(2), MM, DetM
REAL(8):: T(1000,2,2), F(1000,2,2), X(2,2), Y(2,2), M(2,2), ESi, Eair
REAL(8):: c1, c2, c3, c4, TT, R

OPEN(0,FILE='defper3dm.dat', action='write')
OPEN(2,FILE='DefPer1.txt',status='old',action='read',access='sequential
')
96 FORMAT(2I6,4F15.8)
94 FORMAT(F10.2, 3F15.8)
99 FORMAT(I3,1x,F10.2,1x,2F15.8)

Ndata=1933
DO 3 i=1,Ndata
3   READ(2,*) Ecm(i),Texp(i)

PI=4.0d0*atan(1.0d0)
h=4.13566733d-15
c=299792458.0d0
ESi=11.94d0
Eair=1.0d0

Ncapa=34           !debe ser número par
P(1)=0.878d0      !porosidad de la capa A
P(2)=0.605d0      !porosidad de la capa B

DO 10 i=1,2       !función dieléctrica promedio mediante Maxwell-Garnett
E(i)=Eair*ESi*(2.0d0*P(i)+1.0d0)+ESi*ESi*(2.0d0-2.0d0*P(i))
E(i)=E(i)/(Eair+2.0d0*ESi-P(i)*(Eair-ESi))
10  n(i)=sqrt(E(i))

DO 20 k=1,Ncapa/2
n(2*k-1)=n(1)
n(2*k)=n(2)
d(2*k-1)=150.0d0
20  d(2*k)=225.0d0
n(0)=1.0d0        !multicapa inmersa en aire
n(Ncapa+1)=1.0d0  !multicapa inmersa en aire

DO 50 anginc=0,90, 1 !ángulo de incidencia en aire (grados)
theta(0)=float(anginc)*PI/180.0q0
!WRITE(*,96) anginc, i,theta(i)*180.0q0/PI

DO 50 j=1,Ndata
rho=1.0d7/Ecm(j)
DO 25 i=1,Ncapa+1
```

```

25   theta(i)=asin(n(i-1)*sin(theta(i-1))/n(i))

      DO 30 i=1,Ncapa
      delta(i)=n(i)*d(i)*2.0d0*PI/(rho*cos(theta(i)))

      T(i,1,1)= cos(delta(i))
      T(i,1,2)= -sin(delta(i))
      T(i,2,1)= sin(delta(i))
      T(i,2,2)= cos(delta(i))

      F(i,1,1)=1.0d0
      F(i,1,2)=0.0d0
      F(i,2,1)=0.0d0
      F(i,2,2)=n(i)*cos(theta(i))/(n(i-1)*cos(theta(i-1)))
      !WRITE(*,*) F(i,1,1), F(i,1,2), F(i,2,1), F(i,2,2)
30   CONTINUE

      F(Ncapa+1,1,1)=1.0q0
      F(Ncapa+1,1,2)=0.0q0
      F(Ncapa+1,2,1)=0.0q0
      F(Ncapa+1,2,2)=n(Ncapa+1)*cos(theta(Ncapa+1))&
          &/ (n(Ncapa)*cos(theta(Ncapa)))

      X(1,1)=1.0q0
      X(1,2)=0.0q0
      X(2,1)=0.0q0
      X(2,2)=1.0q0

      !MULTIPLICA LAS MATRICES
      DO 40 i=1, Ncapa
      Y(1,1)=F(i,1,1)*X(1,1)+F(i,1,2)*X(2,1)
      Y(1,2)=F(i,1,1)*X(1,2)+F(i,1,2)*X(2,2)
      Y(2,1)=F(i,2,1)*X(1,1)+F(i,2,2)*X(2,1)
      Y(2,2)=F(i,2,1)*X(1,2)+F(i,2,2)*X(2,2)

      !WRITE(*,*) Y(1,1), Y(1,2), Y(2,1),Y(2,2)

      X(1,1)=T(i,1,1)*Y(1,1)+T(i,1,2)*Y(2,1)
      X(1,2)=T(i,1,1)*Y(1,2)+T(i,1,2)*Y(2,2)
      X(2,1)=T(i,2,1)*Y(1,1)+T(i,2,2)*Y(2,1)
      X(2,2)=T(i,2,1)*Y(1,2)+T(i,2,2)*Y(2,2)
40   CONTINUE

      M(1,1)=F(Ncapa+1,1,1)*X(1,1)+F(Ncapa+1,1,2)*X(2,1)
      M(1,2)=F(Ncapa+1,1,1)*X(1,2)+F(Ncapa+1,1,2)*X(2,2)
      M(2,1)=F(Ncapa+1,2,1)*X(1,1)+F(Ncapa+1,2,2)*X(2,1)
      M(2,2)=F(Ncapa+1,2,1)*X(1,2)+F(Ncapa+1,2,2)*X(2,2)

      MM=M(1,1)*M(1,1)+M(1,2)*M(1,2)+M(2,1)*M(2,1)+M(2,2)*M(2,2)
      DetM=M(1,1)*M(2,2)-M(2,1)*M(1,2)
      TT=4.0d0/(MM+2.0d0*DetM)
      R=(MM-2.0d0*DetM)/(MM+2.0d0*DetM)
      IF (ABS(TT+R-1.0d0).GT.1.0d-3) WRITE(*,*) "Error en ",Ecm(j)
      WRITE(0,99) anginc, Ecm(j), R*100.0d0
50   CONTINUE
      STOP
      END

```

Para las multicapas aperiódicas, el programa presentado anteriormente se modifica de forma que la secuencia del tipo de capas corresponda a la de Fibonacci o a la de Thue-Morse.

Referencias

- [Abrahams, 1979] E. Abrahams, P. W. Anderson, P. C. Licciardello y T. V. Ramakrishnan, Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions, *Physical Review Letters* **42**, 673-676 (1979).
- [Anderson, 1958] P. W. Anderson, Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Physical Review* **109**, 1492–1505 (1958).
- [Aleksic, 2002] J. Aleksic, *et al.*, Temperature and Flow Visualization in a Simulation of the Czochralski Process using Temperature-Sensitive Liquid Crystals, *Annals of New York Academy of Science* **972**, 158-163 (2002).
- [Ashcroft, 1976] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt, 1976).
- [Besicovitch, 1932] A. S. Besicovitch, *Almost Periodic Functions*, (Cambridge University Press, 1932).
- [Bisi, 2000] O. Bisi, S. Ossicini y L. Pavesi, Porous Silicon: a Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics, *Surface Science Reports* **38**, 1-126 (2000).
- [Born, 1964] M. Born y E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light* (Pergamon Press, 1964).
- [Canham, 1990] L. T. Canham, Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers, *Applied Physics Letters* **57**, 1046-1048 (1990).
- [Canham, 2001] L. T. Canham y R. Aston, Will a Chip Every Day Keep the Doctor Away? *Physics World*, **Julio**, 27-31 (2001).
- [Cullis, 1997] A.G. Cullis, L.T. Canham y P.D.J. Calcott, The Structural and Luminescence Properties of Porous Silicon, *J. of Applied Physics* **82**, 909-965 (1997).
- [Estevez, 2008] J. O. Estevez, J. Arriaga, A. Méndez-Blas y V. Agarwal, Omnidirectional Photonic Bandgaps in Porous Silicon Based Mirrors with a Gaussian Profile Refractive Index, *Applied Physics Letters* **93**, 191915(3) (2008).
- [García, 2006] G. García, T. Díaz, H. Juárez y E. Rosendo Porous Silicon Organic Vapor Sensor, *Optical Materials* **29** 51-55 (2006)
- [Gee, 1960] A. Gee, Electrochemi-luminescence at a Silicon Anode in Contact with an Electrolyte, *J. of Electrochemical Society* **107**, 787-788 (1960).
- [Ghulinyan, 2003] M. Ghulinyan, C. J. Oton, G. Bonetti, Z. Gaburro y L. Pavesi, Free-Standing Porous Silicon Single and Multiple Optical Cavities, *J. of Applied Physics* **93**, 9724-9729 (2003).
- [Christophersen, 2000] M. Christophersen, J. Carstensen, A. Feuerhake, y H. Föll, Crystal Orientation and Electrolyte Dependence for Macropore Nucleation and Stable Growth on p-type Si, *Materials Science and Engineering B*, **69**, 194-198 (2000).
- [Cisneros, 2007] R. Cisneros, C. Ramírez y C. Wang. Ellipsometry and ab initio Approaches to the Refractive Index of Porous Silicon, *J. of Physics: Condensed Matter* **19**, 395010(9) (2007).

- [Goryachev, 2000] D. N. Goryachev, L. V. Belyakov y O. M. Sreseli, On the Mechanism of Porous Silicon Formation, *Semiconductors* **34**, 1090-1093 (2000).
- [Hashim, 2007] U. Hashim, A. A. Ehsan y I. Ahmad, High Purity Polycrystalline Silicon Growth and Characterization *Chiang Mai J. Sci.* **34**, 47-53 (2007).
- [Hecht, 2002] E. Hecht, Optics, 4th Ed. (Addison-Wesley, 2002).
- [Hull, 1999] R. Hull, Properties of Crystalline Silicon (INSPEC, 1999).
- [Jackson, 1999] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, 3rd Ed. (John Wiley, 1999) p. 162 y p. 304.
- [Janot, 1994] C. Janot, Quasicrystals. A Primer, 2nd Ed. (Oxford University Press, 1994)
- [Joannopoulos, 2008] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn y R. D. Meade, Photonic crystals - Molding the flow of light, 2nd Ed. (Princeton University Press, 2008).
- [Kasprzak, 2006] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymanska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud y L. S. Dang, Bose–Einstein Condensation of Exciton Polaritons, *Nature* **443**, 409-414 (2006).
- [Kaxiras, 2003] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids (Cambridge University Press, 2003).
- [Kheifets, 2003] A. S. Kheifets, V. A. Sashin, M. Vos, E. Weigold y F. Aryasetiawan, Spectral Properties of Quasiparticles in Silicon: A Test of Many-Body Theory, *Phys. Rev. B* **68**, 233205(4) (2003).
- [Kittel, 1996] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (Wiley, 1996).
- [Kohmoto, 1987] M. Kohmoto, B. Sutherland y K. Iguchi, Localization in Optics: Quasiperiodic Media, *Physical Review Letters* **58**, 2436-2438 (1987).
- [Korotcenkov, 2010] G. Korotcenkov y B. K. Cho, Silicon Porosification: State of the Art, *Critical Reviews en Solid State and Materials Sciences*, **35**, 153-260 (2010).
- [Lehmann, 2002] V. Lehmann, Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications (WILEY-VCH, 2002).
- [Levi, 2011] L. Levi, M. Rechtsman, B. Freedman, T. Schwartz, O. Manela y M. Segev, Disorder-Enhanced Transport in Photonic Quasicrystals, *Science* **332**, 1541-1544 (2011).
- [Maehama, 2005] T. Maehama, T. Teruya, Y. Moriyama, T. Sonegawa, A. Higa y M. Toguchi, Analysis of Layer Structure Variation of Periodic Porous Silicon Multilayer. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, L391-L393 (2005).
- [Mosby, 2009] Mosby's Medical Dictionary, 8th edition (Elsevier, 2009).
- [Mott, 1979] N. F. Mott y E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2^a Ed. (Oxford University Press, 1979).
- [Naumis, 1994] G. G. Naumis, R. A. Barrio y C. Wang, Effects of Frustration and Localization of States in the Penrose Lattice, *Physical Review B* **50**, 9834-9842 (1994).

- [Nava, 2003] R. Nava, V. Agarwal, J.A. del Rio y C. Wang, Light Transmission in Quasiperiodic Multilayers of Porous Silicon, *J. Non-Cryst. Solids* **329**, 140-143 (2003).
- [Pavesi, 1997] L. Pavesi, Porous Silicon Dielectric Multilayers and Microcavities, *Nuovo Cimento* **20**, 1-76 (1997).
- [Rönnebeck, 1999] S. Rönnebeck, J. Carstensen, S. Ottow y H. Föll, Crystal Orientation Dependence of Macropore Growth in n-Type Silicon, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2**, 126-128 (1999).
- [Shechtman, 1984] D. Shetchtman, I. Blech, D. Gratias y J. W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951-1953 (1984).
- [Speight, 2004] J. G. Speight, Lange's Handbook of Chemistry (McGraw-Hill, 1994).
- [Tolstoy, 2003] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova y V. A. Skryshevsky, Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films (John Wiley & Sons, 2003).
- [Uhlir, 1956] A. Uhlir Jr., Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *Bell Syst. Tech. J.*, **35**, 333 (1956).
- [Vázquez, 2002] E. Vázquez, J. Tagüeña-Martínez, L. E. Sansores y C. Wang, Surface Relaxation Effects on the Properties of Porous Silicon, *J. Appl. Phys.* **91**, 3085-3089 (2002).
- [Wooten, 1972] F. Wooten, Optical Properties of Solids (Academic Press, 1972).
- [Wolf, 2006] A. Wolf y R. Brendel, Thermal Conductivity of Sintered Porous Silicon Films, *Thin Solid Films* **513**, 385-390 (2006).
- [Yeh, 2005] P. Yeh, Optical Waves in Layered Media (John Wiley, 2005), p. 90.
- [Yonte, 2004] T. Yonte, J. J. Monzón, A. Felipe y L. L. Sánchez-Soto, Optimizing Omnidirectional Reflection by Multilayer Mirrors, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **6** 127-131 (2004).
- [Yu, 2001] P. Yu y M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors (Springer 2001) p. 90.
- [Ziman, 1979] J. M. Ziman, Models of Disorder (Cambridge University Press, 1979).
- [Zhu, 1997] S. Zhu, Y. Zhu y N. Ming, Quasi-Phase-Matched Third-Harmonic Generation in a Quasi-Periodic Optical Superlattice, *Science* **278**, 843-846 (1997).