



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE FÍSICA
ÓPTICA DE SUPERFICIES

ESTUDIO DE LA LUMINISCENCIA DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CdSe/ZnS
DENTRO DE UNA ESTRUCTURA CUASICRISTALINA DE FIBONACCI DE
SILICIO POROSO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
ATZIN DAVID RUIZ PÉREZ

TUTOR PRINCIPAL:
DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
CCADET
DR. JUAN ARNALDO HERNÁNDEZ CORDERO
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*Dedicado a las personas que hacen de esta existencia la vida:
Mi familia, amigos y maestros*

Agradecimientos:

Especialmente a mis padres David Ruiz Espinoza y Leticia Pérez Ramírez que incondicionalmente me acompañaron durante este largo trayecto con infinita paciencia e incondicional cariño, sin ellos nada hubiera sido.

A mi tutor principal J. Alejandro Reyes Esqueda, que pacientemente esperó y guió el trabajo presente.

A los compañeros y personas que se involucraron directamente en el trabajo, ya compartiendo su conocimiento, ya trabajando directamente conmigo:

A la Dra Rocío Nava Lara, quien me presentó el proyecto y me introdujo en el tema de los cuasicristales.

Al Mtro. Salvador Escobar Guerrero, especialmente por compartir información, aluminizar las obleas para los experimentos, recibirme y acompañarme en el laboratorio cuando tenía que llevar a cabo otros trabajos, por sintetizar muestras cuando yo no podía hacerlo y muchas más que se me olvidan.

A la Mtra. Denise Estrada Wiese, por compartir conocimientos clave en el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Ma. Beatriz de La Mora Mojica, que facilitó los medios materiales e intangibles (ideas) para poder implementar la síntesis de muestras en el CCADET, además de generar el contacto con personas imprescindibles para obtener los datos mostrados, por escuchar y evaluar mis ideas, por ser siempre solidaria.

Al Dr. José Luis Benítez, por el diseño de imágenes y por acompañarme leyendo la tesis y los borradores sacrificando sin ninguna ventaja su tiempo.

Al Dr. Guillermo Santana, por permitirme hacer mediciones de luminiscencia en su Laboratorio.

Al Qmco. Miguel Ángel Pérez Peña por enseñarme a medir espectros en los laboratorios del Instituto de Materiales.

Al Dr. Federico González García, por facilitarme los medios para obtener las mediciones de los espectros de excitación.

Al comité tutor por la revisión y comentarios al trabajo.

Al proyecto DEGAPA IN171116 por ser fuente de los bienes necesarios.

A la Dra. Ma. Emma García, a la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, a los miembros del comité de revisión de tesis, a todos aquellos que participaron de algún modo y que injustamente he olvidado.

Resumen

Se estudiaron los cambios en el espectro de luminiscencia de Puntos Cuánticos (PC) de SeCd/ZnS comerciales. Al introducir los puntos cuánticos en una estructura fotónica de Silicio Poroso se observó una reducción del ancho espectral y el desplazamiento del máximo de emisión. Los cambios se midieron respecto al espectro de luminiscencia de los puntos en una solución de 5mg de PC en 100 ml de tolueno.

Una estructura fotónica es un arreglo ordenado de materiales dieléctricos con distinto índice de refracción en una dos o tres dimensiones [1]. En una dimensión puede ser una sucesión de capas con un espesor conocido, tal que, el camino óptico de las múltiples reflexiones de un haz de luz con longitud de onda λ se superponen de forma controlada. Mediante un análisis clásico de las ecuaciones de Maxwell se modelaron los espectros de reflectancia de las estructuras de multicapa en secuencia de Fibonacci y se verificó que la superposición ondas dentro de la estructura modifica el espectro de emisión de partículas luminiscentes [2]. Dada la similitud de la solución de la ecuación de onda de los electrones en un cristal y los fotones en una estructura fotónica, se estipula que la solución debe tener la simetría de las condiciones de frontera (Teorema de Floquet-Bloch) [3]. La energía de los electrones que viajan en un potencial periódico se ordenan en bandas separadas por brechas donde la propagación es imposible, de manera similar cuando una onda electromagnética viaja en una estructura dieléctrica periódica aparecen energías que no pueden propagarse, las ondas con energías dentro de la brecha se les denomina estados en la "brecha fotónica" [4].

El estudio de los materiales fotónicos ha resultado atractivo tecnológicamente por la posibilidad de controlar propiedades de la luminiscencia de las partículas. El Silicio poroso como material para la fabricación de arreglos fotónicos es una técnica con grandes expectativas, debido a la sencillez de control del índice de refracción. Algunos ejemplos de los logros al estudiar la relación entre las brechas con la luminiscencia están: suprimir por completo la emisión térmica [5], cambiar la distribución espectral [6], reducir el ancho espectral en filtros (microcavidades, ver sección cristales fotónicos) [7], determinar la cantidad de partículas que se han introducido en una estructura por los cambios en la luminiscencia [8], modificar los tiempos de vida media de emisión [9], controlar las regiones espectrales de localización de campo [10], amplificar la intensidad de luminiscencia de materiales en estructuras [11], etc, eso únicamente considerando los efectos disponibles para aplicaciones tecnológicas, aunque también han llamado la atención por sus posibles aplicaciones teóricas y catalíticas como las comentadas por Soukoulis, el estudio de las fluctuaciones de punto cero en las brechas y control de las propiedades catalíticas [4].

Los cuasicristales son estructuras con simetrías de largo alcance, con factores de estructura bien definidos y no están necesariamente asociados a una simetría de traslación como en un cristal regular [12]. Los cuasicristales estudiados fueron en arreglos de Fibonacci, que se forman según la regla de acumulación: Dadas dos generaciones G_0 y G_1 , la n 'ésima generación es $G_n = [G_{n-1}G_{n-2}]$ [13].

Existe una gran cantidad de información acerca de la densidad de estados en arreglos de Fibonacci [14], así como de la forma del espectro de estados permitidos con transmisión dis-

tinta de 0, de estados prohibidos y de la existencia de estados de transmisión perfecta [15]. Durante el estudio se verificó la existencia de brechas fotónicas para arreglos cuasicristalinos en secuencia de Fibonacci [16, 17], además se muestran, cualitativamente, los picos de la transformada de Fourier asociados [18, 19]. Se estudió la localización del campo electromagnético dentro de la estructura, que además está asociada a la función de densidad de estados.

Los cambios del espectro de luminiscencia se observaron al introducir partículas luminiscentes en una estructura ajustando el máximo de emisión con los bordes de las brechas, o regiones de alta densidad de estados del cristal fotónico [20]. Los cambios son resultado de las limitaciones impuestas a la emisión por las bandas prohibidas, ya por el cambio de velocidad de grupo o al efecto Purcell. Otras propiedades de interés relacionadas son cambios que también están implicados, como cambios en los tiempos de vida media [9], la distribución espectral [6], la intensidad de emisión [21]. Los que no fueron considerados dentro del alcance de esta tesis .

Para estudiar la respuesta de materiales luminiscentes dentro de una estructura cuasiperiódica de Fibonacci, se fabricaron estructuras de Silicio Poroso que se sumergieron en una solución de PC en Tolueno, para infiltrar los PC en la estructura. El estudio se realizó en distintas etapas:

1. Estudio y caracterización de la síntesis de estructuras porosas por ataque electroquímico, no sólo las condiciones de ataque, sino además el tamaño promedio de los poros.
2. Escritura de un código a partir del modelo de la matriz de transferencia de ondas planas, que nos permita localizar las pseudobrechas en un arreglo de Fibonacci [22–24].
3. Fabricación de las estructuras optimizando las condiciones de fabricación. Se usó como parámetro de calidad la similitud entre el espectro de Reflectancia experimental y el modelado.
4. Verificación del depósito de los PC en la estructura y la respuesta de la estructura.
5. Caracterización óptica de la luminiscencia de los puntos cuánticos

El objetivo de esta tesis es mostrar el efecto generado por el acoplamiento de las brechas a la luminiscencia de los puntos cuánticos. Se ocupó como variable la posición de la brecha respecto a los máximos de luminiscencia, lo que resultó en un control del máximo de luminiscencia.

Abstract

The commercial (Sigma-Aldrich ®) SeCd/ZnS quantum dots (qd) luminescence spectrum changes were studied when the quantum dots were introduced into a photonic structure of Porous Silicon, the spectral width reduction and emission's maximum displacement were observed. Changes were taken against the 5 mg of quantum dots in 100 ml of toluene solution luminescence spectrum.

A photonic structure is an ordered dielectric arrangement with different refraction index in one, two or three dimensions [1]. In one dimension this arrangement could be a layers succession with known widths, such that the optical path of the reflected light with a length wave λ overlaps in a controlled manner. Using a classic analysis from Maxwell equations the multilayer Fibonacci succession structure's reflectance spectrum were modelled and the changes in the particles luminescence spectrum into the structure induced by the light superposition where checked [2]. Because the similarity of electron's wave equation into a crystal and photons into a photonic structure is stipulated that photon's solutions must have the symmetry of the boundary conditions (Floquet-Bloch theorem) [3]. The electron's energies travelling in a periodic potential are shorted in bands divided by energy gaps where the travel is impossible, similarly when an electromagnetic wave travels into an ordered dielectric structure energy gaps appear, waves with an energy within the gap are called photonic band gap states.

The study of photonic materials has shown to be technologically striking because the possibility of particles luminescence control. At time porous silicon as shown to be a great expectation material for photonic arrangements because the easy index of refraction control. Some achievements of the study of gaps and luminescence relation are: the completely suppression the thermal emission [5], induced changes in the emission spectrum [6], the width emission reduction by filtering (see photonic crystals section) [7], the amount determination of introduced particles into a structure by luminescence changes [8], the average life time modification [9], the control of electromagnetic field localization [10], the amplification of luminescence intensity of materials into a structure [11], etc, that's only thinking in the available effects for technological applications, although theoretical or catalytic applications are also been considered, such as those mentioned by Soukoulis, the point zero fluctuations into de gaps and catalytic properties control [4].

Quasicrystals are structures with long-range symmetries, that is well defined structure factors that are not necessarily related to a short translation symmetry like the crystal case

[12]. The studied quasicrystals was Fibonacci arrangements, those are built by the accumulation rule: Given two generations G_0 and G_1 , the n th generation is $G_n = [G_{n-1} G_{n-2}]$ [13].

There is a great information amount about the density of states en Fibonacci arrangements [14], as well as the spectrum shape of the allowed states whit a non zero transmission, also

the prohibited and the perfect transmission states [15].

Photonic gaps for Fibonacci quasicrystal arrangement were checked [16, 17], also the plots of Fourier transform is shown [18, 19]. The electromagnetic field localization into structure that is related with the density of states function were calculated.

The luminescence spectrum changes were observed when luminescent particles were introduced into a structure that couples the maximum of emission and the pseudo band gap or high density of states region [20]. The changes are related with the luminescence constriction imposed by the band gaps, already by the group velocity constrictions or the Purcell effect. Other interesting properties related with are the average life time modifications [9], the spectral distribution [6], the emission intensity [21]. But they weren't considered into the scope of this work.

For the study of response of the luminescent materials into the quasiperiodic Fibonacci structure, porous silicon structures were made and they were dipped into a QD-toluene solution, for introducing the QD. The study was made in different stages:

1. Study and electrochemical synthesis characterization of porous structures, not only etching conditions, also average porous size.
2. Computational code writing based in the plane wave transfer matrix model, that allows the pseudo band gap localization in a Fibonacci arrangement [22–24].
3. Structure synthesis with synthesis parameters optimization. Experimental reflectance spectrum and modelled were used as a quality parameter.
4. QD deposition into the structure verification and structure response.
5. QD luminescence optical characterization.

The aim of this thesis is show the effect generated by the band gap and QD luminescence coupling. A variable band gap position with respect to maximum of luminescence was used as parameter, it resulted in a maximum of luminescence control.

Índice general

Resumen	II
Abstract	IV
1. Introducción	1
2. Cristales	6
3. Cristales Fotónicos	18
3.0.1. Cálculo de las brechas por método de onda plana	22
3.0.2. Método de la matriz de transferencia	26
3.0.3. Cuasicristales de Fibonacci	33
4. Silicio Poroso (PSi)	41
5. Desarrollo experimental	47
5.1. Método de síntesis del PSi	47
5.2. Caracterización de una capa simple	50
5.3. Estudio de la respuesta fotónica	52
5.4. Elección de tamaño de capa de estructura	55
5.5. Fabricación de estructuras	55
5.6. Análisis de la respuesta óptica de los Puntos Cuánticos en la estructura fotónica	56
6. Resultados	58
6.1. Respuesta fotónica	60
6.2. Fabricación de estructuras	64
6.3. Análisis de la respuesta óptica de los Puntos Cuánticos	67
6.4. Discusión	68

7. Conclusiones

Bibliografía

Capítulo 1

Introducción

El estudio de las propiedades luminiscentes de partículas en arreglos fotónicos o estructuras fotónicas ha generado grandes avances en el control del espectro de la luminiscencia, como se mencionó en el resumen, ha permitido el desarrollo de sensores [8] y aplicaciones basadas en el control de los tiempos de emisión [9], la intensidad de emisión (diodos super brillantes) [5, 11], las propiedades del campo [10], etc..

Algunas aplicaciones se han reproducido con puntos cuánticos y los arreglos porosos por ejemplo la reducción del ancho espectral por microcavidades [7]. También los arreglos de fibonacci y partículas luminiscentes han sido estudiados en este rubro, se ha logrado modular la emisión [6], reducir el umbral de efectos no lineales [25], los efectos del cambio de velocidad de propagación por los bordes de las brechas [26], se ha estudiado los efectos de inhibición de la transmisión de luz por las pseudobrechas [27], los estados de transmisión perfecta [28,29], etc. Este trabajo se hace una aportación extra, mencionada por Soukoulis [4] como una posible aplicación, controlando el acoplamiento de las brechas con los máximos de emisión en un ambiente dado se pudo modificar la posición del máximo de emisión.

Una estructura fotónica es un arreglo de materiales dieléctricos, en capas (cristales unidimensionales) o bloques (cristales de mayor dimensión), es decir arreglos en una, dos o tres dimensiones. En el caso unidimensional, de forma general se trata de una sucesión de capas de materiales con distinta constante dieléctrica, que se repiten periódicamente en el caso cristalino, mediante una simetría de traslación y cuasicristalina si no existe una simetría evidente, pero existe una regla para colocar cada una de las capas. Las estructuras cuasicristalinas son consideradas como un caso intermedio entre el desorden o sucesión aleatoria y el orden o estructura cristalina [16].

La primer mención de cuasicristales aparece en el artículo de D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn "Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry" desde aquí se hace notar que a diferencia de los cristales los cuasicristales no tienen necesariamente una simetría de traslación de corto alcance [30], en otras palabras, simetría y simetría de largo alcance no son sinónimos (por ejemplo la estructura de Ammann-Beenker no tienen ninguna simetría ver [31]). Un cuasicristal matemáticamente hablando es una estructura que tiene como característica un número finito de vectores linealmente independientes que conforman su serie de Fourier (elementos que forman la base recíproca en el caso cristalino). Al número de elementos se le llama rango del espacio de fourier (en el caso cristalino es la dimensión de la matriz) y es superior a la dimensión de la matriz que contiene el arreglo [32]. Debido a la existencia de picos en la transformada aparecerán pseudobrechas.

Las brechas de energía son características de los cristales originadas por las simetrías, de forma simple un arreglo fotónico puede ser entendido como una serie de cavidades de Fabri-

Perot. Una cavidad (o filtro) de Fabri-Perot se compone de dos espejos paralelos entre los que hay un medio homogéneo. Cuando una onda plana viaja en tal arreglo se refleja varias veces en los espejos, al asumir que el ángulo de la luz respecto a los espejos es θ (el ángulo de incidencia es idéntico al reflejado), que la longitud de onda es lo suficientemente grande para que la superficie pueda considerarse plana y sin defectos, entonces la intensidad de la reflejada y transmitida serán menor a la incidente ¿Qué sucede en particular cuando se trata de una onda estacionaria sin considerar la dependencia temporal?

Cada vez que la onda incide en un espejo, habrá una onda reflejada y otra transmitida y la amplitud de la onda dependerá del número reflexiones anteriores. Si la onda viaja de izquierda a derecha y las superficies tienen coeficientes de transmisión t y reflexión r , la primer incidencia será en el espejo izquierdo, en ese caso la onda transmitida tendrá una amplitud $E = E_{\text{incidente}}t$, la onda transmitida seguirá viajando de izquierda a derecha, y se transmitirá por el segundo espejo, es decir fuera de la cavidad, con una amplitud $E = E_{\text{incidente}}t^2r$, la onda reflejada en el espejo derecho viajará de derecha a izquierda regresando al primer espejo, donde habrá una transmisión a la región de incidencia con una amplitud $E = E_{\text{incidente}}tr$, la onda reflejada por el espejo izquierdo tendrá una amplitud $E = E_{\text{incidente}}tr^2$ y viajará de izquierda a derecha hasta el espejo derecho donde se transmite una onda con amplitud $E = E_{\text{incidente}}t^2r^2$ y así sucesivamente.

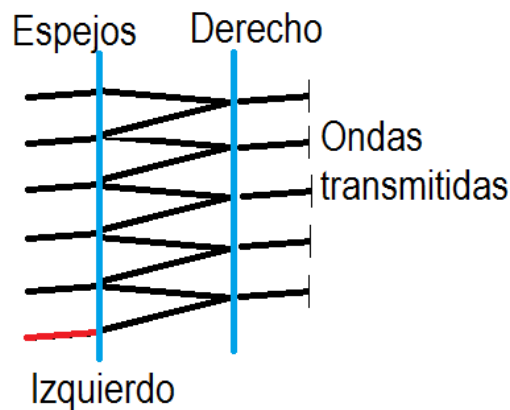


Figura 1.1: Filtro de Fabri-Perot, la onda incidente, línea roja, viaja de izquierda a derecha y es reflejada múltiples veces en el espejo izquierdo y derecho. El coeficiente efectivo de transmisión dependerá de la superposición de todas las ondas transmitidas

Las ondas se superpondrán constructivamente si el camino óptico cumple una razón entera con la longitud de onda, es decir, si los espejos están separados una distancia d el camino óptico será $2d\cos(\theta)$ y el cambio de fase $\phi = \frac{4\pi}{\lambda}d\cos(\theta)$. Por lo tanto el campo transmitido será $E_{\text{transmitido}} = \frac{E_{\text{incidente}}t^2}{1-r^2e^{i\phi}}$, habrá mínimos y máximos de transmisión, será máxima por ejemplo si $\phi = 2\pi \times \text{índice de refracción}$ [33].

Así la solución de una cavidad de Fabri-Perot incluye modos permitidos y la existencia de brechas, o regiones espectrales prohibidas, en otras palabras, si un haz de luz incide en un cristal fotónico y su longitud de onda está dentro del rango de la brecha no podrá transmitirse (propagarse). [34]

El control de las dimensiones de las capas que componen el cristal fotónico permite controlar a su vez la densidad de estados, o la degeneración de vectores asociados a una frecuencia. Un ejemplo del control de la densidad de estados son las brechas. En una brecha la densidad

de estados permitidos es 0. Las brechas están directamente relacionadas con las simetrías del arreglo de forma similar a los cristales sólidos, en otras palabras, formando una estructura con una simetría dada, podemos de forma indirecta elegir las regiones de máxima y mínima densidad de estados [35].

Cuando la luminiscencia de un material se acopla a la brecha fotónica de una estructura, ya formando parte de ella o cuando las partículas están dentro de ella, restringe la emisión, resultando en cambios en el espectro o en el tiempo de vida media de la luminiscencia del material. El cambio de tiempo de vida media para materiales dentro de cristales unidimensionales y bidimensionales, es proporcional a la razón entre la región angular en el espacio fase de los estados prohibidos y el ángulo sólido total 4π [36], mientras mayor sea la restricción de estados permitidos mayor es el tiempo de vida media.

Por métodos numéricos (método de la matriz de transferencia de ondas planas) se pueden calcular las dimensiones de las capas del cristal, para lograr el acoplamiento entre la frecuencia de máxima emisión y las regiones espectrales de mayor densidad de estados [37].

Un espejo de Bragg y su función de densidad de estados en frecuencias, ilustra cómo se controla la función densidad de estados $\rho(\omega)$ con una sucesión de cavidades tipo Fabri-Perot. Un espejo de Bragg es una sucesión de capas con el mismo camino óptico $\frac{\lambda}{4n_i}$, donde λ es una longitud específica y n_i el índice de refracción para esa longitud de onda de un material con absorción despreciable. La sucesión de capas se obtiene alternando dos materiales A y B, con índices de refracción n_1 y n_2 respectivamente. En incidencia normal, las ondas que se reflejan en las interfaces, dentro de la estructura, se superponen destructivamente, siempre que su longitud de onda sea aproximadamente igual a λ , por lo que la densidad de estados en un intervalo de longitudes centrado en λ es 0 [38], es decir, las condiciones impuestas resultan en una brecha fotónica centrada en λ .

La siguiente variación en los cristales unidimensionales es la microcavidad. Una microcavidad se compone de tres arreglos, dos espejos de Bragg uno encima de una capa de camino óptico $\frac{\lambda_0}{2}$ y otro debajo. Similarmente a una cavidad de Fabri-Perot de tamaño $\frac{\lambda_0}{2}$, permite el paso de rayos si su longitud de onda es λ_0 (y sus armónicos). La microcavidad es un resonador, las ondas con la longitud de onda permitida en la capa intermedia interfieren constructivamente, y son reflejadas por los espejos, aumentando la densidad de estados permitidos $\rho(\omega(\lambda_0))$ incrementando a su vez la intensidad de la luz con longitudes de onda cercanas a λ_0 [39].

Cambios en la respuesta óptica como el anterior han sido utilizados para fabricar sensores [8], modificar los espectros de emisión al acoplar polaritones con excitones (en ese caso un polariton es el acoplamiento de una onda electromagnética con un dipolo eléctrico de un estado excitado) de partículas metálicas o luminiscentes [40], para hacer espectroscopia de materiales dentro de una microcavidad a su vez dentro de la cavidad resonante en un láser [41], etc.

Existe una variedad de técnicas de síntesis de estructuras fotónicas [42–44], cada técnica y material ofrecen ventajas e inconvenientes, el presente trabajo es acerca de cristales de silicio poroso (PSi). El silicio poroso es una estructura en forma de esponja generada por ataque electroquímico de un sustrato de silicio cristalino, resultando en un material poroso. Cuando un rayo de luz viaja en la estructura, si la longitud de onda es mucho mayor al tamaño de los poros, el medio puede considerarse aproximadamente homogéneo con índice de refracción $n(\omega, \%p)$, donde ω es la frecuencia de la luz incidente y $\%p$ es la porosidad. n va idealmente desde valores ligeramente superiores a 1, que es el índice aproximado del aire, hasta el índice de refracción inferior al del silicio cristalino, del orden de 3.4168 para la radiación infrarroja [45]. Así una sucesión de capas de materiales con distintos índices de refracción equivale a una sucesión de porosidades [46].

Una de las ventajas de los materiales porosos sobre los sólidos, es la posibilidad de intro-

ducir partículas en la estructura después de la síntesis. Así los cristales fotónicos de P*Si* se han ocupado como sensores, ya que introducir materiales en la estructura cambia el índice de refracción promedio, su respuesta acústica y hasta la velocidad de propagación de la luz $v(\omega)$ [47–49].

La síntesis de P*Si* es muy versátil, si se cuenta con el equipo apropiado, se pueden fabricar estructuras en una dimensión [50, 51], tanto sustratos con dopaje positivo (oblas tipo P) como negativo (oblas tipo N), con un control preciso de la porosidad, o lo que es equivalente, del tamaño de poros y del índice de refracción. El control del proceso ha permitido superar problemas intrínsecos de la técnica, como son la fragilidad de las muestras y el cambio de la respuesta óptica por envejecimiento [52].

Si una estructura fotónica es luminiscente se dice que es una muestra activa. Para fabricar cristales fotónicos activos en materiales no porosos, es necesario sintetizar las capas con materiales que contienen las partículas disueltas y posteriormente solidificar [53–55] o haciendo uniones que emitan luz entre las distintas capas dieléctricas (diodos) [56], por lo que la región activa (que pueden ser capas o partículas luminiscentes) forman parte de la estructura. En los materiales porosos se pueden introducir las partículas simplemente sumergiendo la estructura en una suspensión con las partículas [57].

En este trabajo se estudiaron cristales fotónicos en secuencia de Fibonacci activos formados por una estructura porosa que contiene puntos cuánticos. Los puntos cuánticos son sólidos cristalinos de dimensiones del orden nm [58]. La luminiscencia es resultado del confinamiento cuántico de los electrones en la nanoestructura. Al reducir las dimensiones de un material, la función de onda envolvente de los electrones en las bandas del cristal se comportan del mismo modo que un electrón en un pozo de potencial, las restricciones están impuestas ahora por el cambio en las energías de las bandas de los materiales, las envolventes de los electrones estarán en un pozo con tamaño característico igual al tamaño del material cristalino, el contraste entre las energías de las bandas (del material cristalino y el medio que lo rodea) definirán la profundidad energética del pozo, si las restricciones son en tres dimensiones se tratará de un punto cuántico y la solución de la envolvente será la solución de una partícula en un pozo esférico. Así se generan bandas de energía intermedias.

Un punto importante a cuidar durante el proceso de introducción de partículas en medios porosos es la relación entre el tamaño transversal de los poros y el tamaño de las partículas. El tamaño debe ser como máximo la tercera parte del poro para una infiltración eficiente [59].

El método experimental más recurrido para verificar que las partículas han ocupado los poros, es medir el pequeño cambio en los índices de refracción producido por la introducción de dichas partículas, por lo que antes de seguir con la caracterización de la emisión se deben comparar los espectros de reflectancia antes y después de introducir las partículas. Ese cambio se puede tomar como prueba de que ha habido infiltración ya que el corrimiento es indicativo de que un material se ha introducido en la estructura [60]. Los cambios en la luminiscencia dependerán de la densidad de estados en la estructura fotónica en la región de emisión.

En los cuasicristales hablar de alta densidad de estados va de la mano con los fenómenos de localización [61]. Se dice que el campo electromagnético está localizado cuando en un punto dentro del arreglo la intensidad máxima del campo electromagnético, relativa a la intensidad incidente, se incrementa. En medios aleatorios la intensidad del campo electromagnético decae exponencialmente, en cuasicristales en cambio, la intensidad decae como una serie de potencias, por lo que se le llama localización crítica [10, 62]. La región donde hay mayor densidad de estados o región de localización crítica en un cuasicristal es el borde de las brechas [6]. Las aplicaciones de los efectos del borde de las brechas son muy variadas: Desarrollo de memorias no volátiles [63], fuentes rápidas de luz láser [64], detectores infra-

rojos que funcionan a partir del acoplamiento de la respuesta de partículas con las regiones donde la luz se concentra [65], medios de control de la emisión de radiación electromagnética por temperatura [5] y muchas más.

Por esa razón se sintetizaron estructuras en secuencia de Fibonacci donde los bordes de la pseudobrecha fotónica coinciden con los máximos de emisión de los puntos cuánticos (ver capítulo: Desarrollo experimental) y se estudiaron los efectos en ésta. Los bordes de las brechas son las regiones donde la transmisión y/o reflexión de la luz cae o crece bruscamente.

Los cambios en el espectro de la luminiscencia se observaron con un espectrofotómetro. Comparando la respuesta de los puntos cuánticos dentro de la estructura de fibonacci con la respuesta de una solución de puntos cuánticos en tolueno.

Para excitar los puntos cuánticos en la estructura resonante, se consideró el cambio en el espectro de excitación debido a la presencia de la estructura, ya que la luz incidente debe poder transmitirse a lo largo del material [26]. La tesis y los objetivos de cada capítulo se distribuyen de la siguiente manera.

- **Introducción**
- **Cristales:** Se hace un breve repaso del origen de las brechas de energía, tanto en cristales como en arreglos dieléctricos, para entender cualitativamente su efecto sobre la emisión de los puntos cuánticos.
- **Cristales fotónicos:** Partiendo del modelo de cristales, se hace un repaso de los arreglos fotónicos, sus propiedades y los métodos para estudiarlos.
- **Los cuasicristales de Fibonacci:** Se estudian sus propiedades espectrales y su origen.
- **Silicio Poroso:** Se menciona el método de síntesis y caracterización.
- **Desarrollo Experimental:** Incluye los temas experimentales que es necesario tomar en cuenta para llevar a cabo los experimentos.
 - Método de síntesis.
 - Método de caracterización.
 - Estudio de la respuesta fotónica: cálculo de los espectros de reflectancia de las muestras e intensidad del campo, verificando numéricamente la existencia de pseudobrechas y localización del campo.
 - Elección de tamaño de capas: Enuncia los pasos a seguir para determinar las condiciones de fabricación.
 - Fabricación de estructura: Muestra como se caracterizaron las estructuras, antes, durante y después de introducir los puntos cuánticos.
- **Análisis de datos:** Se presentan los resultados de los modelos numéricos y la luminiscencia de los puntos dentro del material
- **Discusión,** se analizan los datos.
- **Conclusiones:** Se hace una lista de las observaciones y de los posibles trabajos a futuro

Capítulo 2

Cristales

Debido a las similitudes entre el comportamiento de las ondas electromagnéticas en los arreglos fotónicos y los electrones en un cristal sólido revisaremos brevemente qué es un cristal. Un cristal es un arreglo periódico de átomos o moléculas en una, dos o tres dimensiones. A los elementos que componen el cristal se les llama puntos de la red. El arreglo es invariante ante traslaciones (simetría de traslación) sobre un conjunto de vectores linealmente independientes. Se cumple que todos los puntos de la red se pueden ubicar con una combinación lineal de dichos vectores, formando una base natural del arreglo [66]. Si la base une los puntos de la red a partir de una traslación a primeros vecinos, se trata de una simetría de traslación de corto alcance, si no es así pero existen factores de estructura o máximos en la dispersión de rayos X, se habla de una simetría de traslación de largo alcance [12]. En general para un cristal existen muchas posibles bases, es decir hay más de tres traslaciones mínimas que dejan invariantes a los puntos de la red desde un nuevo origen.

Para describir un arreglo en n dimensiones ($n=1, 2$ ó 3) es necesario un vector en la base por cada una de las dimensiones del cristal, en el caso de tres dimensiones \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} . Debido a la elección de los vectores base, una traslación formada por una combinación lineal de coeficientes enteros de la base, es decir: $\vec{r}' = \vec{r} + n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$, es también una simetría de traslación [66]. Se trata de una *base de traslación primitiva*, si dos puntos desde los cuales el cristal es idéntico están unidos por una traslación sencilla $\vec{r}' = \vec{r} + k\vec{a}$. Frecuentemente se ocupa una base primitiva como los ejes del cristal, siempre que la traslación sea a primeros vecinos. En el ejemplo mostrado en la Figura 2.1, el paralelepípedo formado por la base define una dimensión característica del sólido o celda de volumen mínimo.

Las simetrías del arreglo cristalino tienen implicaciones directas en la descripción energética de los electrones del sólido. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger, $i\hbar\partial_t\phi(r) = \left(\frac{\nabla^2}{2m} + V(r)\right)\phi(r)$, tienen las mismas simetrías y aparecen estados permitidos y prohibidos para los electrones que viajan en este sólido. Lo anterior es cierto si se asume que el potencial efectivo al que se someten los electrones menos ligados en el cristal tienen por construcción la misma periodicidad que la red, es decir, si \vec{T} es un vector formado por una suma de elementos de la base primitiva con coeficientes enteros, entonces $V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r})$, donde V es el potencial.

El potencial se puede escribir como $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_G e^{\vec{G}\cdot\vec{r}}$, lo que significa que la serie de Fourier del potencial es discreta y debido a la simetría de la base primitiva [67] los elementos de la serie cumplen:

$$e^{\vec{G}\cdot\vec{T}} = 1. \quad (2.0.1)$$

$$\vec{G}\cdot\vec{T} = n2\pi. \quad (2.0.2)$$

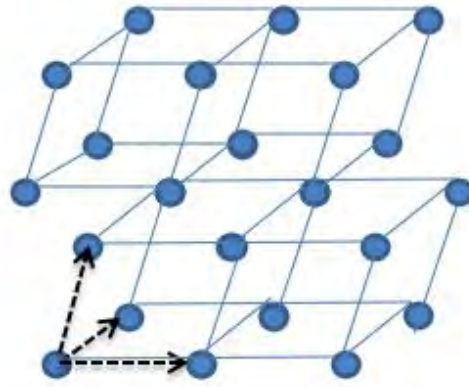


Figura 2.1: La imagen muestra un ejemplo representativo de los elementos del concepto de red y la base de simetrías de traslación o base primitiva. Un sólido de tres dimensiones tiene al menos tres vectores de simetría linealmente independientes y la celda generada por los vectores de la base se llama celda de volumen mínimo.

donde n es un número entero.

La periodicidad del potencial implica la existencia de una base recíproca o vectores \vec{G} , donde para cada vector de traslación, no de una única base primitiva necesariamente [68], existe un vector de la base recíproca. El volumen limitado por los elementos de la base recíproca se llama *celda primitiva*

Así la base recíproca define una base asociada a la primitiva, donde los vectores recíprocos son ortogonales a todos los elementos de la base primitiva menos uno, con el que su producto interno es 2π . Otra consecuencia importante de la simetría es que induce la misma periodicidad en la energía, es decir $E(k) = E(k + G)$ [69]. La respuesta energética aproximada del electrón a un potencial como el anterior puede ser estimada al asumir que se trata de una partícula en un potencial constante, es decir, una partícula casi libre, entonces al aplicar un potencial periódico (en una región infinita comparada con el tamaño del vector \vec{T}), la solución deberá repetirse en cada periodo (ver figura 2.2). Al tener en cuenta que la aproximación de partícula casi libre es válida cuando el electrón se aleja de los centros de carga.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger, que no necesariamente son ondas estacio-

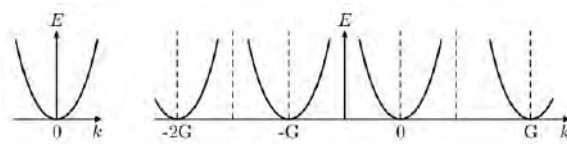


Figura 2.2: Soluciones energéticas aproximadas de partícula libre en un potencial periódico con elemento de la base recíproca G , en función del vector de onda del electrón \vec{k}

narias, pues deben ser soluciones del movimiento de los electrones, deberán cumplir con las condiciones de simetría conocidas como condiciones de frontera de Born-Von Karman. Al asumir que la solución a la ecuación de onda se puede escribir como una suma de ondas planas, cada elemento tiene la forma:

$$\phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t}. \quad (2.0.3)$$

La condición de simetría está dada por:

$$\phi(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t}. \quad (2.0.4)$$

Donde \vec{a}_j es un elemento de la base primitiva, y N_j es el número de celdas primitivas en el sólido. Por lo que el vector \vec{k} de la solución, cumple:

$$\vec{k} = \sum_j \frac{m_j}{N_j} A_j. \quad (2.0.5)$$

Cuando todas las m_j cambian por la unidad, se genera un nuevo estado permitido, por lo tanto, el volumen en el espacio k ocupado por un estado es:

$$\frac{A_1 \cdot A_2 \times A_3}{N}. \quad (2.0.6)$$

La celda primitiva tiene un número de estados permitidos igual al número de celdas primitivas en el sólido, por lo tanto el número de soluciones para la energía es igual al número de celdas [66], esto implica que la figura 2.2 debería estar formada por puntos y no por líneas, sin embargo, debido a que el número de celdas es muy grande, la gráfica puede aproximarse por una línea continua.

La condición de Born-Von Karman es válida cuando el número de celdas que componen el sólido es muy grande (infinito) [68].

Debido a que el potencial tiene la misma simetría que el cristal, la serie de Fourier del potencial es discreta y únicamente contiene los elementos del espacio recíproco.

$$V(r)\phi = \sum_{G,k} V_G C_k e^{i(G+k) \cdot r}. \quad (2.0.7)$$

Al sustituir en la ecuación de Schrödinger el potencial periódico, al asumir que la solución se puede escribir como una suma de ondas planas, $\phi(r) = \sum_k C_k e^{ik \cdot r}$ y la ortogonalidad de las soluciones con condiciones de frontera periódicas de Born-Von Karman, se genera una ecuación para los coeficientes C_k de la función de onda, al hacer el cambio de variable $k = q - G$ se escribe como:

$$\left(\frac{\hbar^2 (q - G)^2}{2m} - E \right) C_{q-G} + \sum_{G'} V_{G'-G} C_{q-G'} = 0. \quad (2.0.8)$$

Las constantes V_k son en general elementos de la transformada de Fourier del potencial, esto es importante señalarlo porque en cristales fotónicos debemos hacer justamente lo mismo, encontrar los elementos de la transformada de la condición periódica o cuasiperiódica según sea el caso. De la ecuación anterior se deriva uno de los resultados más importantes en sólidos, el teorema de Bloch: Las soluciones a la ecuación de Schrödinger para una red periódica se caracterizan por el número cuántico k , definido en la celda primitiva de la red recíproca. Este vector de onda gobierna el comportamiento bajo traslaciones en el sentido de los valores de $\phi(k)$ de una celda primitiva a otra como un factor de fase [68].

Note que la ecuación de los coeficientes únicamente involucra al número cuántico k , que se escribe de la forma $k = q - G$, donde G son los elementos de la base recíproca de traslaciones. Para resolver la ecuación de los coeficientes en general sólo necesitamos conocer las soluciones para una zona de Brillouin, donde la solución de la ecuación de Schrödinger, en una red periódica, tiene la forma:

$$\phi_q(r) = \sum_G C_{q-G} e^{i(q-G) \cdot r} = e^{iq \cdot r} \sum_G C_{q-G} e^{-iG \cdot r} = e^{iq \cdot r} u_{j,q}. \quad (2.0.9)$$

Está es el producto de una onda plana con una función con el mismo periodo que el potencial, conocida como solución de Bloch. Otra consecuencia, es la aparición de estados permitidos y prohibidos, que se deducen de la forma de Bloch de las soluciones al sustituirlas en la ecuación de Schöedinger en la aproximación de partícula libre.

Por ejemplo, en una dimensión al modelar el potencial periódico con un potencial de la forma de la figura 2.3:

$$V = \begin{cases} V_0 & \text{if } -b \leq x \leq 0 \\ 0 & \text{if } 0 \leq x \leq a-b \end{cases} \quad (2.0.10)$$

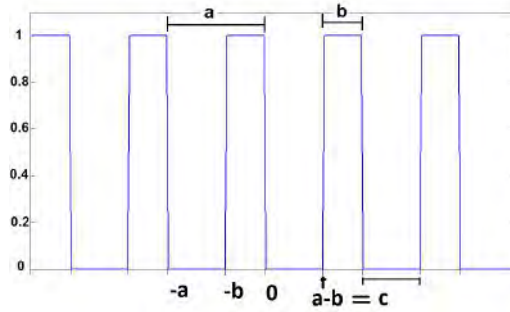


Figura 2.3: Modelo de potencial periódico efectivo en una dimensión para un electrón en el cristal, en la aproximación de partícula casi libre.

Las soluciones en la región de potencial 0 y constante distinta de cero, son las de partícula libre y la de potencial constante, respectivamente: sumas de exponenciales.

Si definimos $\beta = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ y $\alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$, las soluciones para cada región del potencial son:

$$\phi(r) = Ae^{i\beta r} + Be^{-i\beta r}. \quad (2.0.11)$$

$$\phi(r) = Ae^{\alpha r} + Be^{-\alpha r}. \quad (2.0.12)$$

La solución a todo el sistema (arreglo unidimensional infinito) debe cumplir las condiciones de frontera usuales, continuidad en la función y su derivada, además de la forma de onda de Bloch, es decir:

$$\begin{aligned} \phi_0(0) &= \phi_{V_0}(0) \\ \frac{d\phi_0(0)}{dx} &= \frac{d\phi_{V_0}(0)}{dx} \\ \phi_{V_0}(-b) &= e^{-ika} \phi_0(a-b) \\ \frac{d\phi_{V_0}(-b)}{dx} &= e^{-ika} \frac{d\phi_0}{dx}(a-b) \end{aligned} \quad (2.0.13)$$

Al aplicar las condiciones de la ecuación de onda a las soluciones para los potenciales 0 y V_0 , se llega a un sistema de 4 ecuaciones con cuatro variables: los coeficientes A, B, C y D. Para resolver los coeficientes exigimos que exista una solución no trivial, o lo que es equivalente, que el determinante del sistema sea 0, de donde se deriva una relación entre el vector de onda tipo Bloch con la energía implícita en α y β [70].

$$\cos(ka) = \frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sinh(\alpha b) \sin(\beta(a-b)) + \cosh(\alpha b) \cos(\beta(a-b)). \quad (2.0.14)$$

Ya que el coseno de todo número real está acotado por los valores 1 y -1 se impone una condición límite para k. Para extender la solución y que admita todas las posibles energías hay que relajar la condición del coseno y permitir valores mayores o menores a 1 y -1, es decir, es necesario que el vector de onda de Bloch sea en general un número imaginario. El vector de Bloch, se interpreta a partir de su parte imaginaria, las regiones donde la partícula puede

viajar por todo el material son regiones en el espacio k , donde el vector de onda está definido como real y se les llama energías permitidas. Para las regiones en el espacio k donde la parte imaginaria es distinta de cero, hay un movimiento restringido de las partículas y se les asocia con energías prohibidas.

Físicamente los estados permitidos y prohibidos están relacionados con la conductividad eléctrica. Cuando un electrón tiene una energía que pertenece al conjunto de estados donde la onda se puede propagar a lo largo de todo el cristal, el electrón puede conducir corriente eléctrica, pero cuando su energía está en las regiones prohibidas u ondas que no pueden propagarse debido a las reflexiones o dispersiones con los centros de potencial (elementos de la red), el electrón no podrá conducir corriente eléctrica.

Los métodos gráficos para representar las energías prohibidas y permitidas en el cristal son: La representación de la zona extendida, que muestra el comportamiento de la energía en todo el espacio k (ver figura 2.4 a). La representación de zona reducida, que únicamente muestra la función de la energía en una zona de Brillouin(ver figura 2.4 b). Es frecuente encontrar la representación gráfica de la zona reducida, en esta representación es posible ver la información electrónica fundamental del cristal estudiado, pues las soluciones de la energía deben tener la misma simetría de traslación que el cristal [69].

En el caso de un cristal, las energías de los estados permitidos se acumulan en conjuntos llamados bandas de estados con energías permitidas o simplemente bandas permitidas, del mismo modo las energías de estados prohibidos forman las bandas prohibidas. Así se relaciona la aparición de las brechas o regiones en el espacio k de energías prohibidas, a las simetrías de traslación, pero también lo son los estados permitidos. La representación de la zona reducida para un cristal unidimensional, donde se observan las bandas energéticas corresponde a la figura 2.4 c. A la representación gráfica de $E(\vec{k})$, donde E es la energía y \vec{k} un vector dentro de la zona reducida en el espacio recíproco, se le llama estructura de bandas y si nos restringimos a la primera zona de Brillouin, la cota es el vector recíproco $V = \frac{2\pi}{|\vec{v}|}$, donde \vec{v} es un vector en la base primitiva unidimensional. Las regiones donde no existe relación entre la energía y el vector de onda son precisamente las brechas prohibidas

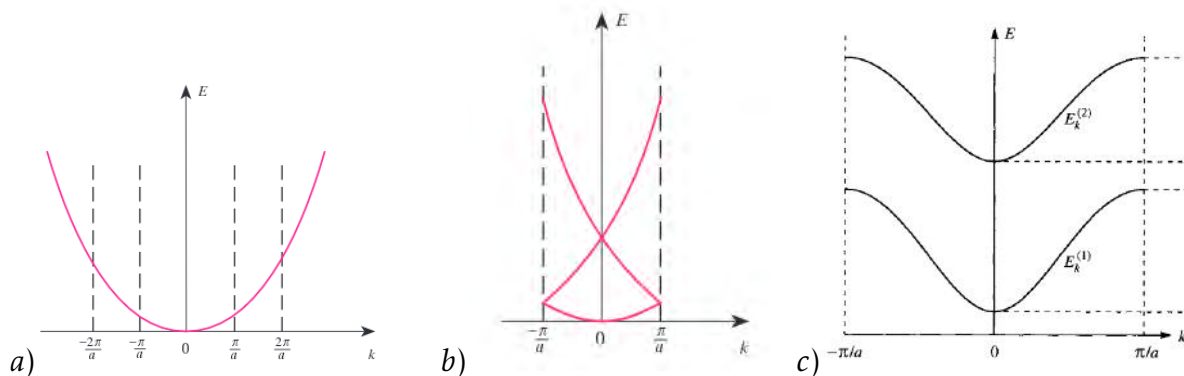


Figura 2.4: a) la estructura de bandas en una representación extendida para partícula libre (la elección de las zonas de Brillouin es arbitraria) y se asocia $|V| = a$, b) la misma situación, pero en la región reducida (imagen de: Peter Y. Yu, *Fundamentals of Semiconductors*, pp. 21), c) función $E(k)$ para un cristal unidimensional en la representación reducida (imagen de: Adrian P. Sutton, *Electronic structure of Materials*, pp 106)

En algunas configuraciones se pueden tener estados dentro de las brechas de un cristal, pero esto se debe a un defecto en el cristal, sin embargo por la ortogonalidad de las soluciones, dicho estado debe estar aislado, es decir, dado un k dentro de la brecha, tal que $E(k)$ sea un

estado permitido, existe un Δk mínimo a partir del cual, $\forall k \in (k + \Delta k)$ no existen estados permitidos [1].

Por definición si una región energética está completamente contenida en una brecha (no hay estados intermedios permitidos), se dice que es una *banda de brecha completa* (ver figura 2.4 b). Un ejemplo de un arreglo de banda de brecha completa es un cristal perfecto, en ese caso la brecha entre la última banda poblada con electrones (banda de valencia) y la primera banda sin electrones (banda de conducción) que poseé una banda de brecha completa.

La función de la energía depende de todas las simetrías del medio, tanto en la degeneración como en los estados permitidos. Por ejemplo, si se tiene una simetría angular, un ángulo θ a partir del cual al rotar el sistema la estructura se repite, la celda unitaria se verá reducida a una región de amplitud angular θ , a la región acotada por la zona de Brillouin y el ángulo θ se llama zona irreductible. Otro ejemplo de simetría es la de espejo, dado un punto de la base tal que el vector \vec{r} es la posición de otro punto a partir del primero, habrá un punto idéntico en el vector $-\vec{r}$, esta simetría en los cristales fotónicos implica que la polarización de una onda incidente se conserva [1].

El teorema de Bloch es resultado de las simetrías y no se limita a los sólidos cristalinos, también es válido para los arreglos fotónicos, pero en ese caso se denomina en honor a las personas que lo introdujeron analíticamente al campo de estudio de la óptica, es decir, teorema de Floquet-Bloch.

En cuanto a la degeneración, también está directamente ligada a la distribución del potencial en el sólido, ya que implica resolver un problema de valores propios $\hat{H}\phi = \lambda\phi$ si el potencial tiene un periodo bien conocido. Mientras mayor sea el número de elementos que intervienen al escribir el potencial mayor será la degeneración, esto sin incluir los grados de degeneración propios del sistema, como la polarización o el espín. Si el potencial es $U = U_0 + U_{1+}e^{-iGx} + U_{1-}e^{iGx}$, con coeficientes reales, entonces el polinomio característico será de orden 2. Al usar más elementos de la serie el polinomio tendrá del orden de elementos usados, por lo que mientras más importantes sean los elementos a considerar en el potencial local, mayor será la degeneración [71, 72].

Hasta ahora no se ha mostrado la solución explícita al encontrar la solución de onda de Bloch de la función $E(k)$, sin embargo en la estructura de bandas ocupamos la solución de partícula libre, o relación de energía parabólica respecto al vector k . Esto se justifica cualitativamente porque en la solución de los coeficientes de la función de onda se ocupó un potencial que incluye la solución de una partícula en una caja de potencial.

En una caja de potencial de ancho L , la energía potencial definida hasta un factor constante, es:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } L \leq r_{x,y,z} \leq 2L \\ \infty & \text{si } 0 \leq r_{x,y,z} \leq L \end{cases} \quad (2.0.15)$$

Por lo que la energía de partícula libre se modifica un poco, pero sigue siendo cierto que la energía de la partícula está relacionada con el cuadrado de la norma de \vec{k} :

$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (2.0.16)$$

Donde $k_{x,y,z} = \frac{2n\pi}{L_{x,y,z}}$, $n \in \{\mathbb{N} \cup 0\}$ y el momento de las partículas es $\vec{P} = \hbar |\vec{K}|$.

La solución cuadrática es aproximadamente válida en las regiones lejanas a los centros de dispersión, donde los electrones se comportan como electrones libres perturbados débilmente por un potencial constante.

Mientras más lejos se esté de los centros de dispersión (en el espacio del vector de onda) mejor es la aproximación de partícula libre. Eso significa que las regiones cercanas a la frontera

de la zona de Brillouin seguirán siendo inaccesibles pero la solución ahí no es cuadrática. Las representaciones comunes de la función de energía en un cristal unidimensional se muestran en la figura 2.4 b.

Siguiendo con la descripción cualitativa, un electrón confinado en una caja de dimensión L estará en un estado estacionario cuando las ondas que describen su estado (independientes del tiempo) se reflejen de forma constructiva, que es la condición de difracción de Bragg en el caso óptico. En el modelo las dimensiones de la caja en el cristal están asociadas a las dimensiones de las *regiones de Brillouin*:

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm \frac{n\pi}{L}. \quad (2.0.17)$$

Donde G es un vector de la red recíproca, n un entero y L la dimensión característica.

Así, los vectores recíprocos tienen una interpretación explícita (no únicamente en la transformada que es como se derivaron). Todo nodo en la malla puede alcanzarse por una traslación, generada por una única combinación lineal de los vectores base. Del mismo modo dados tres centros de red cualesquiera podemos definir un plano, los planos forman las regiones de dispersión o regiones de Brillouin. Cada plano tiene dos vectores perpendiculares, ambos son elementos de la base recíproca.

Explícitamente, dados los vectores de la base primitiva \vec{v}_{bn} calculamos los vectores de la base recíproca con la relación [66]:

$$\vec{v}_{Gi} = \frac{\vec{v}_{bj} \times \vec{v}_{bk}}{\vec{v}_{bi} \cdot (\vec{v}_{bj} \times \vec{v}_{bk})}. \quad (2.0.18)$$

Donde el subíndice G se refiere a la base recíproca y el subíndice b a la base primitiva.

Note que cada base primitiva define una base recíproca de la misma dimensión, por lo que si existe más de una base primitiva la base recíproca no es única. Elegir una base no asegura conocer todos los elementos importantes para la relación de dispersión [68], o los elementos necesarios para describir el potencial.

Para aclararlo un poco más se ilustra el significado de la base recíproca en la figura 2.5, donde todo vector \vec{G} es ortogonal a dos vectores de la base primitiva, por lo que se puede construir un plano ortogonal al vector que contendrá las partículas de la red, uno que apunta hacia afuera del volumen \vec{v}_{Gi} y otro hacia adentro $-\vec{v}_{Gi}$. El volumen definido por los elementos de la red que contienen la cantidad mínima elementos posibles del arreglo cristalino, por lo tanto son planos de mínima distancia al origen, que delimitan el volumen mínimo, la zona de Brillouin. Por construcción, el triple producto de la base recíproca es precisamente el volumen mínimo.

Si una onda viaja por el material, puede considerarse que en promedio viaja libremente (o con un potencial constante) en las regiones de Brillouin y luego se verá reflejada por los planos del arreglo de la celda mínima, análogamente a la descripción de la difracción de rayos X de Bragg.

La utilidad de las zonas es permitirnos explicar la aparición de las brechas, para entenderlo mejor se puede ocupar un modelo sencillo, un arreglo cristalino unidimensional. En ese caso, una solución aproximada de la ecuación de onda periódica es una superposición de ondas viajeras. Las ondas viajeras de la ecuación de onda de partícula libre con el mismo periodo que el arreglo (condición de Bloch) son: $\phi(x)_{\pm} = e^{\pm ik_G x}$, y la densidad por definición en todo el espacio es $\rho = \phi^* \phi = 1$, por lo que los coeficientes complejos de la suma de las soluciones positiva y negativa no son libres, deben cumplir la unicidad de la probabilidad en todo el espacio:

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(\phi_+ + \phi_-) \Rightarrow \rho \propto \cos^2\left(\pi \frac{x}{L}\right). \quad (2.0.19)$$

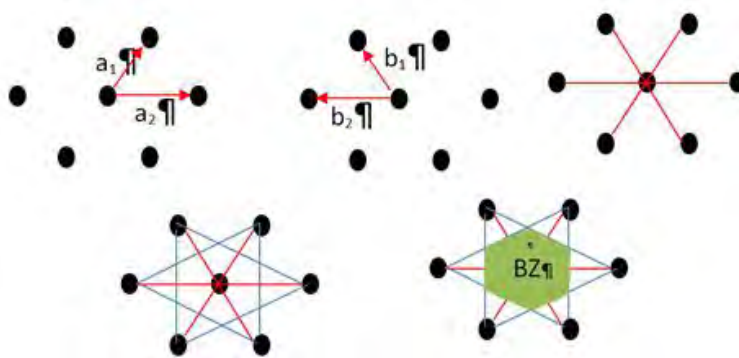


Figura 2.5: Construcción gráfica de la zona de Brillouin (BZ) en dos dimensiones, note que para el arreglo periódico hexagonal no basta con elegir una base o un par de vectores linealmente independientes, en este caso fue necesario ocupar dos bases primitivas, a_i y b_i . Los vectores de la base son ortogonales a los vectores de la base recíproca. Los planos formados por los nodos de la red delimitan una superficie que contiene un número de partículas, cuando éste es mínimo se trata de la zona de Brillouin.

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(\phi_+ - \phi_-) \Rightarrow \rho \propto \sin^2\left(\pi \frac{x}{L}\right). \quad (2.0.20)$$

Las soluciones anteriores son ondas estacionarias formadas por la superposición de la solución viajera positiva y negativa y tienen una distribución de densidad de probabilidad diferente. La primera solución es una función seno y la segunda una función coseno, la única diferencia entre ellas es la fase de las ondas viajeras ϕ_- y su reflejo ϕ_+ . Sin embargo, la función de densidad resulta en una concentración de partículas distinta para cada caso estacionario, lo que modifica el valor esperado de la energía, calculado a partir de la relación $\langle V \rangle = \int \phi_1^* V \phi_1 dr$.

Al comparar la energía de las soluciones estacionarias con la energía de la onda viajera, resulta ser menor para la solución ϕ_1 y mayor para la solución ϕ_2 . La diferencia es resultado de la posición promedio de las partículas. En el caso de ϕ_1 , las partículas se concentran alrededor de los centros de carga y en el caso de ϕ_2 en las regiones intermoleculares (ver figura 2.6).

Ambos estados permitidos tienen distintas energías y las soluciones con energías intermedias interferirán destructivamente dentro del arreglo cristalino. Los electrones con esas energías no se propagarán, todos los estados intermedios son soluciones que están en las bandas prohibidas. Desde este punto de vista, las brechas se originan por las distintas distribuciones de la función de densidad en el material, y por tratarse de soluciones límite entre los estados permitidos y prohibidos se les denomina borde de las brechas.

El ancho de las brechas energéticas en este modelo es fácil de calcular, es la diferencia del valor esperado de la energía potencial en cada uno de los estados estacionarios, es decir: $E_b = \int U(\vec{r})[\phi_2^2 - \phi_1^2]d^3r$, que en la aproximación de partícula libre es la componente de Fourier del potencial con vector de onda \vec{k} , debido a que las funciones de onda en los bordes de las brechas son ondas planas con ese vector de onda.

La solución para cristales es un potencial de partícula libre en las regiones lejanas a las posiciones de los átomos, el siguiente nivel de organización es considerar a los materiales como medios donde el electrón (también puede ser hueco o diferencia de carga) está ligado por una energía promedio, esto con la finalidad de entender cualitativamente que es un punto cuántico. Partimos de las bandas permitidas, niveles energéticos que pueden ser ocupados

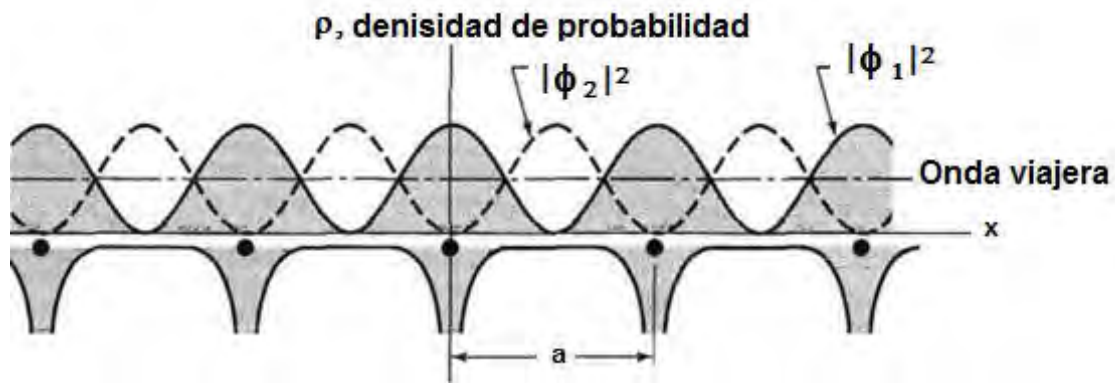


Figura 2.6: Densidades de probabilidad de ondas estacionarias, resultado de la superposición de dos ondas viajeras distintas o estados permitidos. Las soluciones cumplen con la condición de Bragg en una red unidimensional de centros de carga (potenciales atractivos) con distancia característica $L=a$, figura de: Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, pp 188.

por los electrones (huecos) en el medio.

La banda de valencia (la de menor energía) debe poblarse, en general, antes de que haya electrones en la banda de conducción. Si la población de electrones no ocupa todos los estados disponibles en la banda de valencia, habrá tanto huecos como electrones con la misma energía (en valor absoluto). Las partículas en las bandas tenderán a ocupar las regiones de mínima energía, eso explica la representación de bandas para electrones y huecos, por tener cargas opuestas se representan como parábolas con focos opuestos, es decir, la parábola que representa las bandas de los huecos es inversa a las de los electrones, parábolas que abren hacia abajo.

La banda más cercana energéticamente hablando a la banda de valencia, es la banda de excitación (ϕ_2 en el ejemplo anterior) y es una parábola que abre hacia arriba, pues la población que la ocupa son electrones excitados, figura 2.7.

Para que el dieléctrico pueda ser considerado como un potencial constante, las dimensiones

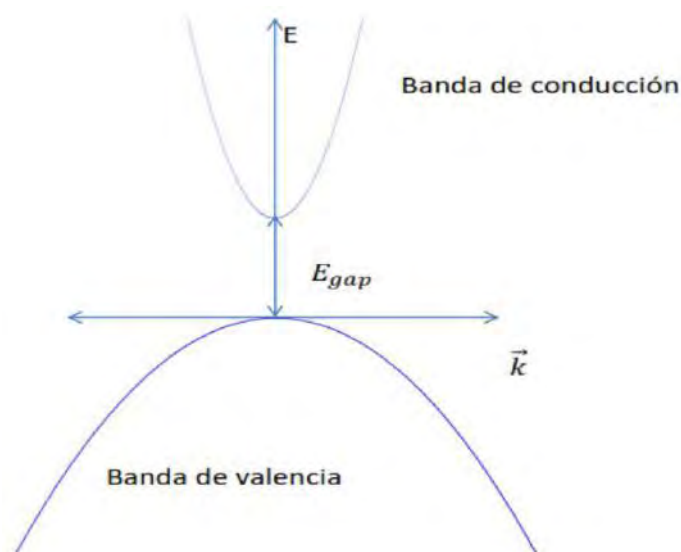


Figura 2.7: Representación gráfica de la distribución de energía entre la banda de valencia y la de excitación. La dirección de apertura de la parábola es un indicativo de la acumulación partículas (huecos o electrones) en la banda.

que se toman en cuenta son superiores a las dimensiones de la red, es necesario pasar del orden del arreglo cristalino al bulto, donde la periodicidad de la red ya no es el factor más importante. Ahora en lugar de considerar los centros de la red, el papel principal es de la frontera o unión de dos arreglos cristalinos, con distintas energías en los bordes de las brechas más próximos. En lugar de estudiar la función de onda de los electrones, estudiamos la ecuación de la envolvente de un grupo de electrones.

En la unión de dos redes infinitas diferentes, cada uno de los lados del material es una región con distinto potencial, ambos constantes. Por lo tanto, la distribución de energías en cada lado será una distribución parabólica distinta, la diferencia radica principalmente en las constantes de la relación entre el vector de onda y la energía, $k(E)$, en cada lado de la unión.

Una estructura conformada por una unión de dos materiales, donde uno de ellos queda atrapado entre dos regiones del otro y la región atrapada es tan pequeña que los efectos cuánticos comienzan a predominar, se conoce como pozo cuántico.

En ese caso los electrones se acumulan en las regiones de menor potencial de las bandas de conducción de todo el arreglo y los huecos se acumulan en las regiones de mayor potencial de las bandas de valencia. Hay dos posibilidades, la primera es que la brecha del primero sea menor a la del segundo y la segunda es un caso heterogéneo, como se observa en la figura 2.8 . En el primero la recombinación de huecos y electrones es rápida y en el segundo es lenta [73], lo que es importante debido al principio de incertidumbre de Heisenberg .

Cuando reducimos el tamaño de la región central la brecha comienza a ensancharse, exac-

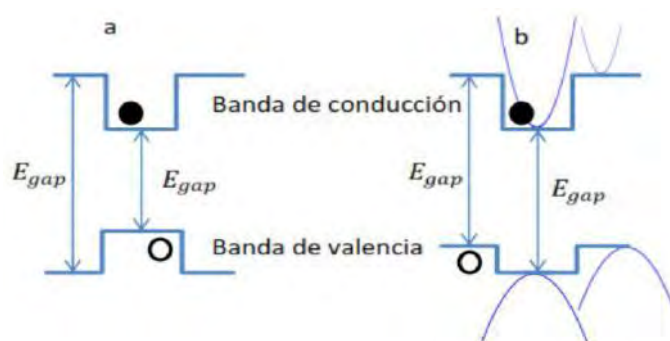


Figura 2.8: Uniones de cristales en forma de pozos cuánticos; los puntos negros representan electrones y los círculos representan huecos en un estado excitado. Las parábolas son la distribución de energía en la aproximación de partícula libre. En a) la brecha es directa, es decir, la brecha del material central es menor que la del material envolvente, por lo que la recombinación electrónica es rápida. En b) Las brechas no cumplen ninguna condición, en este caso la energía mínima para los electrones está en el material central y la energía mínima para los huecos en el material envolvente, resultando en una vida media de recombinación de electrones y huecos larga en comparación con el caso directo.

tamente igual al caso cristalino cuando los átomos se aproximan. Por lo que cuesta más energía que un hueco ocupe un lugar en un material de menor brecha energética, este efecto es mayor al reducir el grosor del material central al orden de unos cuantos nanómetros (confinamiento cuántico). En general, para que un cristal sea luminiscente hacen falta cumplir dos condiciones:

1. Confinamiento, la partícula debe alcanzar tamaños de nanómetros para que la brecha energética tenga energías en el espectro visible.
2. Incremento de la tasa de eficiencia de luminiscencia cuántica, esto debido al incremento en la tasa de recombinación o la reducción de las pérdida energéticas no radiativas.

Para entender el cambio de energía del confinamiento se puede seguir el cambio en la función envolvente (la función del electrón en estas dimensiones pasa a segundo orden) cuando las partículas se mueven en una sucesión de pozos cuánticos. En cada material el potencial efectivo se considera constante y el momento promedio de los electrones es el momento de la función envolvente, entonces las condiciones de la envolvente son las mismas (salvo las dimensiones) que el caso cristalino y la relación $k(E)$ es similar a la de las partículas en un cristal unidimensional, figura 2.9 b).

La solución para los coeficientes de la envolvente es equivalente a la solución del electrón

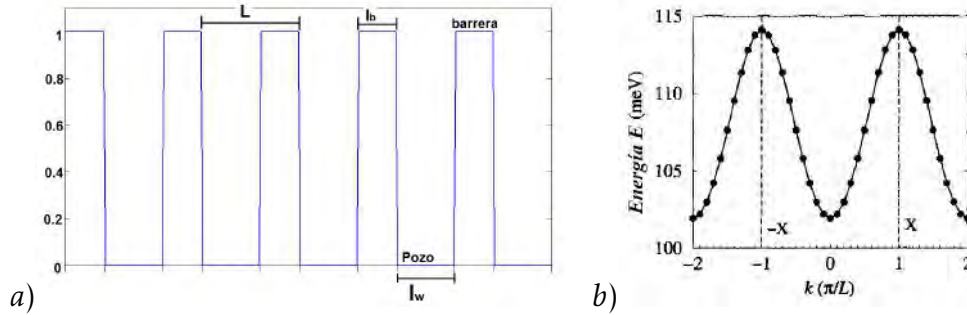


Figura 2.9: a) Arreglo de materiales dieléctricos en forma de una red de pozos, equivalente al potencial en un cristal. b) Función de dispersión para el arreglo de pozos en la primer zona equivalente de Brillouin modelada por el método de Newton-Raphson de una malla de pozos de 40 Å de GaAs con 40 Å de $Ga_{0,6}Al_{0,4}As$, imagen de: Paul Harrison. *Quantum Wells, Wires and Dots*. Pp 54.

en un cristal :

$$\cos(kL) = \frac{m_b^2 k_w^2 - m_w^2 k^2}{2m_w m_b k_w k} \sinh(k_b l_b) \sin(k_w l_w) + \cosh(k_b l_b) \cos(k_w l_w). \quad (2.0.21)$$

Donde el subíndice w se refiere al potencial en el pozo y b en la barrera, m_x es la masa efectiva de la partícula definida como $m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2}$, $k_w = \sqrt{\frac{2m_w^*}{\hbar^2} E}$ y $k_b = \sqrt{\frac{2m_b^*}{\hbar^2} (E - V)}$.

La función de dispersión, figura 2.9 b), se calcula al encontrar las raíces de la función $f(E, k) = 0$, que se construye al igualar a 0 la ecuación 2.0.21.

Estas bandas son análogas a las presentes en los cristales, se les denomina *mini bandas* y su representación es similar incluyendo la discontinuidad en los bordes de la *zona de Brillouin de la red* y en algunas ocasiones un mínimo de energía justo donde el momento es 0 ($k = 0$). Como en los cristales, los arreglos dieléctricos tienen muchas minibandas y dependiendo de la configuración de materiales es su comportamiento. Se define el ancho de la minibanda como la diferencia entre: la energía donde el momento es el tamaño de la zona de Brillouin y donde el momento es 0. El tamaño de la minibanda es inversamente proporcional al tamaño del pozo, figura 2.10 . La masa efectiva que depende de la derivada de la función de dispersión, mostrará un comportamiento distinto en las diferentes regiones del cristal, sin embargo al cambiar el ancho de la minibanda también cambiará la masa efectiva del electrón o hueco. Completando otros efectos presentes son:

- Incremento en la energía necesaria para que un electrón decaiga, esto se debe a que el espectro de un pozo es inversamente proporcional al tamaño de la red recíproca.
- Mayor energía necesaria para la recombinación, esto se debe al efecto de la derivada de la función de dispersión en las regiones de mayor energía en la primer minibanda y menor energía en la segunda (acumulación de electrones y huecos)

- Reducción de las formas de disipación de energía, al reducir las dimensiones del cristal se disminuye el número de partículas con a las que un átomo en un estado excitado puede ceder la energía. Por ello los niveles están mejor definidos.

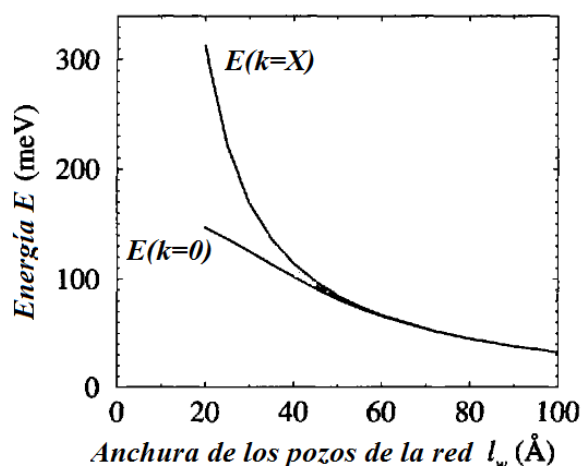


Figura 2.10: Energía de la minibanda en el mínimo y en el máximo. En algunos arreglos la energía del estado con momento cero ($k=0$) es mayor que la energía el estado con momento igual al elemento de la base recíproca ($k=X$) que limita la zona de Brillouin, imagen de: Paul Harrison. *Quantum Wells, Wires and Dots*

Este modelo nos permite afirmar que la energía de un pozo pequeño no cambiará siempre que no cambien los potenciales efectivos en el material o que haya un cambio en la barrera para pasar de un material a otro (una frontera sin enlace). Para modificar la luminiscencia de una partícula es necesario generar un cambio en el potencial efectivo o generar un enlace entre la partícula luminiscente y su frontera. Enfatizo ésto último por que al introducir los puntos en la estructura, si deseamos que los cambios en luminiscencia no se deban a cambios en las brechas, debemos reducir las posibilidades de enlace, lo que en PSi equivale a pasivar la superficie.

En el pozo unidimensional hay dos grados de libertad que no están cuantizados, en un punto cuántico el confinamiento es en las tres dimensiones, por lo que las traslaciones de la partícula estarán restringidas en las tres direcciones. La solución restringe las posibles energías en las tres direcciones, por eso suele utilizarse la solución esférica para resolverlos, sin embargo el comportamiento general del pozo sigue siendo válido.

Capítulo 3

Cristales Fotónicos

«La idea detrás de un cristal fotónico es el control de las propiedades de la luz, inicialmente desarrollada por Yablonovich y Jhon, la meta es generar estructuras donde los fotones tengan un comportamiento análogo al de los electrones en materiales dieléctricos, pero las partículas confinadas serán fotones. La idea de Yablonovich consiste en controlar las direcciones de propagación (y los modos) de la luz en el material y la de Jhon modificar la densidad de fotones en el material» [34]

Los cristales fotónicos son arreglos periódicos de materiales dieléctricos con distintos índices de refracción en una, dos o tres dimensiones, figura 3.1 . La distribución periódica, como en el caso de los cristales, modifica las propiedades de las ondas que viajan en el medio, en este caso ondas de luz.

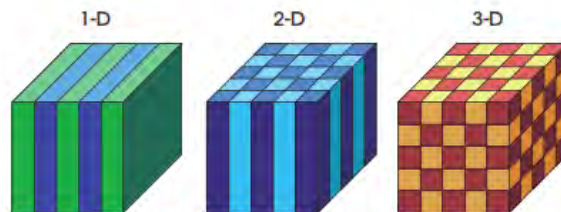


Figura 3.1: Arreglos dieléctricos periódicos en 1, 2 o 3 dimensiones. Los distintos colores indican distintos índices de refracción, imagen de: Jhon D. Joannopoulos, Photonic Crystals: molding the flow of light

El modelo de brechas es una de las analogías más estudiadas e importantes en los cristales fotónicos, pues precisamente el control de las brechas es lo que ha dado origen a su estudio [74–77]. Las brechas en el caso fotónico no son brechas de conducción eléctrica (niveles de energía que no pueden propagarse), sino brechas de transmisión de luz (frecuencias prohibidas, al asumir que al transmitirse la luz, la frecuencia se conserva). Las simetrías no son estudiadas desde el punto de vista de la ecuación de onda de Schrödinger, sino de las ecuaciones de Maxwell.

De las ecuaciones de Maxwell, se obtiene un operador lineal y hermitiano para el campo magnético, par del operador de Schrödinger periódico en el caso electrónico. Al asumir que la solución a la ecuaciones de Maxwell son ondas planas se deduce que para el campo magnético:

$$\vec{\nabla} \times \frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\omega^2}{c} \vec{H}. \quad (3.0.1)$$

Donde $\vec{\nabla}$ es el gradiente espacial, \vec{H} el campo magnético, ω la frecuencia angular de la onda plana, c la velocidad de la luz en el vacío y $\epsilon(\vec{r})$ es la función de la constante dieléctrica del material.

Nótese que este operador para cristales fotónicos, ecuación 3.0.1, está en función del campo magnético y no del campo eléctrico, esto se debe a las discontinuidades en la función ϵ . En el caso eléctrico el valor propio está modelado por la constante dieléctrica y es discontinuo, en cambio en la representación magnética, ϵ es parte del operador [78].

La función dieléctrica $\epsilon(\vec{r})$ funge ahora el papel de potencial en el sistema, la sucesión de materiales genera una simetría para la función ϵ : $\epsilon(k+r) = \epsilon(r)$. El operador describe el caso en que la permeabilidad magnética es la unidad.

El operador se deriva de las ecuaciones de Maxwell del sistema y se obtiene al asumir que la solución temporal es una onda con frecuencia ω (o una superposición de ellas), por lo tanto es válido sustituir la derivada en el tiempo por el coeficiente $i\omega$, donde i es el número imaginario. Esto implica que para cambiar de la representación del campo magnético a la del campo eléctrico, basta con aplicar una transformación unitaria.

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) = i\omega\epsilon_0\epsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}). \quad (3.0.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = i\omega\mu_0\vec{H}(\vec{r}). \quad (3.0.3)$$

Donde las ecuaciones constitutivas están dadas por:

$$\vec{D} = \epsilon_0\epsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}). \quad (3.0.4)$$

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H}(\vec{r}). \quad (3.0.5)$$

La solución del operador electromagnético no es completamente idéntica al caso electrónico, por ejemplo en el caso fotónico la dirección de propagación del campo modifica la solución que cumple con las condiciones de frontera (ecuaciones de Fresnel y la ley de Snell), por lo que la solución completa dependerá no solo de la magnitud del vector de onda, sino de su dirección, aún en el caso unidimensional.

En general hay dos formas de resolver el caso fotónico: La primera es al resolver el operador, como se hizo en el caso de los cristales, y la segunda al utilizar el modelo de ondas acopladas [29], que resuelve el sistema a partir de la superposición de todas las ondas generadas por transmisión y reflexión en cada interfaz. Cuando la superposición es destructiva la onda estará dentro de una brecha de propagación o brecha fotónica, cuando la superposición es constructiva en toda la región que ocupa el arreglo fotónico el vector de onda estará en una región permitida.

Estas brechas son en general similares en respuesta a las brechas electrónicas. A partir del espectro de transmisión o reflectancia en materiales no absorbentes (como la difracción en el caso de los sólidos), es posible conocer los estados permitidos y prohibidos para la luz en función de la longitud de onda o energía, por lo que es común estudiar las estructuras fotónicas por los espectros de reflexión y transmisión.

Para entender cualitativamente el comportamiento de la luz en los arreglos fotónicos se partirá del espejo de Bragg. Un espejo de Bragg es una superposición de películas delgadas con distintos índices de refracción colocados alternativamente. Todas las capas tendrán un camino óptico de un cuarto de longitud de onda, es decir: $d_1 = \frac{\lambda}{4n_1}$ y $d_2 = \frac{\lambda}{4n_2}$, donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de las capas y λ es una longitud de onda central fija.

En cada interfaz de las capas la luz incidente es reflejada, las ondas reflejadas presentan un cambio de fase de π , solo si la luz incidente va de la región de bajo índice de refracción a alto índice de refracción. La intensidad de la luz antes y después del cristal fotónico (intensidad reflejada y transmitida), despreciado la absorción, dependerá de la superposición de las

ondas es decir del cambio de fase en todo el camino óptico de las ondas reflejadas y transmitidas. Cuando una onda electromagnética con longitud de onda λ incide oblicuamente en una película delgada, el camino óptico de la onda que se refleja en la cara posterior de la película será $2n_i d \cos(\theta)$, donde θ es el ángulo respecto a la normal en el plano de incidencia y n_i el índice de refracción de cada capa). La onda reflejada en la superficie anterior de la película tendrá la fase de incidencia, cuando la diferencia de fases sea 2π o 4π habrá una interferencia constructiva, en cambio cuando la diferencia de fase de las ondas reflejadas sea $\frac{\pi}{2}$ la interferencia será completamente destructiva.

En cada reflexión en las capas internas del cristal fotónico una pequeña porción de energía es transmitida y otra reflejada, las intensidades transmitida y reflejada dependerán de la superposición de todas las transmisiones y reflexiones (figura 3.2). Para el caso de la luz reflejada en una sola capa la diferencia de fase entre la onda reflejada en la superficie anterior y la posterior estará dada por:

$$\phi = \frac{4\pi n_i d \cos\theta}{\lambda} \quad (3.0.6)$$

Teniendo en cuenta el cambio de fase de las múltiples reflexiones, habrá una interferencia constructiva si [79]:

$$2nd \cos\theta = N\lambda \quad (3.0.7)$$

De donde se deriva la condición de camino óptico antes mencionada. La reflectancia total será la suma de todas las reflectancias que está dada por la ecuación:

$$R = \left(\frac{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{2p} \frac{n_1^2}{n_2}}{1 + \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{2p} \frac{n_1^2}{n_2}} \right)^2 \quad (3.0.8)$$

Donde n_1 es el índice de refracción mayor, n_2 el índice de refracción menor y $(2p + 1)$ el número total de capas, figura 3.2 [80].

La ventaja de esta estructura es que en muy pequeñas dimensiones, del orden de $1 \mu\text{m}$, se

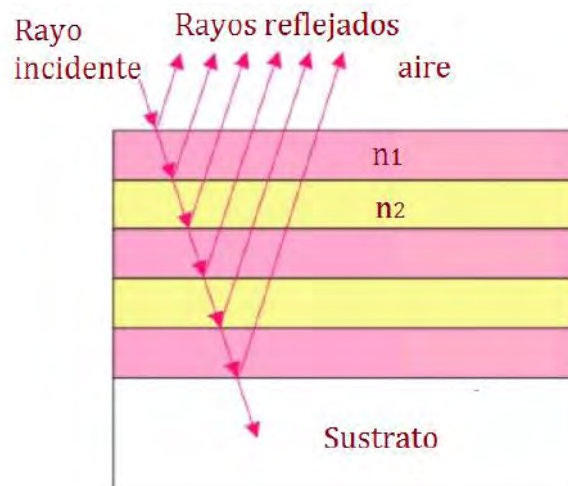


Figura 3.2: Arreglo de dieléctricos en estructura de Bragg, la luz incidente y reflejada interfieren dentro de las capas, note que debido a la dirección de salida final de la luz no se ha dibujado el efecto de refracción, aunque debe ser considerado en el cálculo de la reflectancia

alcanzan reflectancias de hasta el 95% [81]. El espejo de Bragg fue predicho inicialmente por Rayleigh en 1887 y el principio físico de interferencia en el que se basa es el mismo que

se utiliza en los filtros o interferómetros de Fabry-Perot [82, 83].

Debido a la naturaleza de los métodos de ondas acopladas, el espectro se calcula numéricamente. Los métodos más ocupados son el método de onda plana, para el cálculo de la función $E(\vec{k})$, se basa en la transformada de Fourier del campo eléctrico y de la función dieléctrica; el método de la matriz de transferencia de ondas planas, para el cálculo de la reflectancia, se basa en ajustar el campo incidente a las condiciones de frontera y así conocer la amplitud espacial del campo en cualquier punto; y el método de diferencias finitas que resuelve el campo en todo el espacio y se basa en la integración temporal de las ecuaciones de Maxwell. También hay métodos de ondas acopladas con soluciones analíticas, que ocupan los coeficientes de Airy para deducir el espectro de reflectancia de espejos de Bragg (ecuación 3.0.6) y se basa en multiplicar reflectancias parciales [29].

Para mostrar la existencia de brechas, se hizo el cálculo de la función $E(\vec{k})$ con el método de onda plana y la reflectancia con el método de la matriz de transferencia de onda plana. Una brecha en el caso fotónico corresponde a un estado de reflectancia igual a 1 o en nuestro caso una reflectancia alta. Una vez hecho el cálculo de las reflectancias se midieron experimentalmente los espectros de reflectancia especular y se comparó con el resultado modelado. Nótese que ambos métodos son válidos aún cuando el material absorbe parte del campo [82] (constante dieléctrica con parte imaginaria distinta de 0).

El comportamiento de la energía depende del modo en que se propaga la luz. Si la energía se puede transmitir a lo largo de todo el medio, entonces se tratará de un modo permitido y si en cambio la integral de energía está prácticamente restringida a un volumen, el modo estará dentro de la brecha de estados prohibidos. Un estado en la brecha cumple que $\int_{\mathbb{R}} \frac{1}{2} [\mu(x)|H_{\omega}(x)|^2 + \epsilon(x)|E_{\omega}|^2] dx < \infty$, lo que significa que si hacemos el cálculo de la intensidad del campo por el método de la matriz de transferencia, los estados en las brechas concentrarán el campo en alguna región del arreglo.

Como en el caso cristalino, las simetrías son determinantes en el comportamiento de los modos en la estructura, teorema de Floquet-Bloch: Los modos en un cristal fotónico tienen la forma de una onda plana multiplicada por una función con el mismo periodo que el cristal fotónico:

$$\Psi_{\omega_n}(x) = e^{(ik \cdot x)} \phi_{\omega_n}(x). \quad (3.0.9)$$

Donde k es un elemento de la base en el espacio recíproco del arreglo, que se construye a partir de las simetrías de traslación o la transformada de Fourier de la función dieléctrica.

Como en el caso de los cristales, cuando una secuencia de índices impide la propagación de la luz en las tres direcciones y en un ancho de banda, se dice que tiene una brecha fotónica de banda completa. Para reproducir los resultados en cristales es necesario definir una red recíproca y un volumen mínimo de Brillouin. Siguiendo con el ejemplo de Bragg, en una sucesión periódica de capas, con anchuras L_1 y L_2 y con índices de refracción n_1 y n_2 , definiremos la base recíproca como la mínima región que se repite, es decir: $L_1 + L_2$.

En general, cuando el espectro de la transformada de Fourier de una distribución cualquiera, tiene frecuencias dominantes, se puede hablar de una simetría en la estructura de largo alcance y esta condición es necesaria para que existan brechas fotónicas. Los picos principales de la transformada deben estar bien definidos y fungen ahora como los factores de estructura $F(k)$ en los cristales, definidos experimentalmente a partir del patrón de difracción:

$$F(k) = f(q) \sum e^{(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n)}. \quad (3.0.10)$$

Donde R_n es un elemento de la base recíproca o la red de Bravais. Explícitamente la relación de estructura será a partir de la función de la constante dieléctrica $\epsilon(z) = \sum_{G_n} \epsilon_{G_n} e^{G_n z}$, con G_n un vector del espacio recíproco. [84]

Así el operador de campo eléctrico se escribe:

$$\left[\frac{-d^2}{dz^2} - q^2 \right] E(z) = 2q \sum e^{i\vec{G}_n \cdot z} P_G E(z). \quad (3.0.11)$$

Donde $q = \omega \frac{c}{\sqrt{\epsilon}}$, $P_{G_n} = q \frac{\epsilon_{G_n}}{2\epsilon}$ y $\epsilon = \frac{\epsilon_A n_A L_A + \epsilon_B n_B L_B}{n_A L_A + n_B L_B}$ o constante dieléctrica promedio del arreglo. La solución del campo eléctrico a la expresión anterior, al asumir periodicidad en el tiempo, tiene una forma similar a la solución de Bloch, descrita por Floquet [78]:

$$E_k(z) = \sum_G e^{i(k-G)z} E_{k-G}. \quad (3.0.12)$$

En un espejo de Bragg la brecha reportada como la razón entre el ancho promedio y la frecuencia central de la brecha, está dada aproximadamente por [1]:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{4}{\pi} \arcsin \left(\frac{|n_1 - n_2|}{n_1 + n_2} \right). \quad (3.0.13)$$

De donde se observa que el ancho de la brecha es proporcional al contraste entre los índices de refracción. Aumentar el número de capas únicamente incrementa la reflectancia total. La condición del contraste de índices de refracción para agrandar las brechas es una constante en el diseño de estructuras fotónicas. Es justamente por esta condición que resulta conveniente emplear al silicio poroso para fabricar estructuras fotónicas. El índice de refracción del silicio poroso se puede modular en un amplio rango, aproximadamente de 1.2 a 2.7 en la región visible del espectro.

En las siguientes subsecciones se hablará de los métodos numéricos mencionados y se mostrará un ejemplo de su aplicación en estructuras sencillas.

3.0.1. Cálculo de las brechas por método de onda plana

En los cristales se calculó la estructura de bandas a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger con las condiciones de Bloch, en el caso fotónico estudiaremos un método numérico para calcular brechas conocido como método de onda plana. Cuando se hace el análisis del transporte de ondas en un medio homogéneo se suele considerar el viaje como un cambio de fase, por lo tanto se ignora la atenuación de la amplitud al considerar la parte imaginaria del índice de refracción despreciable. Esta aproximación no cambia las simetrías de la función de permitividad y por lo tanto los bordes (o regiones donde hay una transición de estados permitidos a prohibidos y viceversa) de las brechas no se modifican, por esa razón para aplicar los métodos de ondas acopladas, en particular el método de ondas planas se usan las siguientes condiciones:

- No debe haber fuentes: $\rho(\vec{r}) = 0$ y $\vec{J}(\vec{r}) = 0$.
- Es un medio no absorbente: $\epsilon(\vec{r})$ es real.
- Linealidad e invariancia temporal: puede utilizarse la teoría de onda plana o teoría de Fourier.
- Permitividad magnética constante $\mu(\vec{k}) = const.$

- Asumir que la solución de los campos son ondas planas:

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}(\vec{r})e^{i\omega t}. \\ \vec{H}(\vec{r}, t) &= \vec{H}(\vec{r})e^{i\omega t}.\end{aligned}\quad (3.0.14)$$

Entonces las ecuaciones de Maxwell son:

$$\left. \begin{aligned}\nabla \cdot \epsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}, t) &= 0 \\ \nabla \cdot \vec{H}(\vec{r}) &= 0 \\ \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) &= i\omega\epsilon_0\epsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) \\ \nabla \times \vec{E}(\vec{r}) &= -i\omega\mu\vec{H}(\vec{r})\end{aligned}\right\}.\quad (3.0.15)$$

La nulidad de las divergencias para las ondas del desplazamiento y del campo magnético significan que no hay corrientes ni carga libre. Sin embargo, el campo eléctrico no es necesariamente transversal, esa condición también se debe imponer para la validez del método. Tanto \vec{D} como \vec{H} son continuos, pero \vec{E} no lo es necesariamente. Como se mencionó el operador que rige el comportamiento en el arreglo fotónico es en la representación del campo magnético (ecuación 3.0.1).

Las propiedades de este operador son [1]:

- Es un operador lineal.
- Es un operador hermitiano ($\langle H_1, \Omega H_2 \rangle = \langle \Omega H_1, H_2 \rangle$)
- El operador tiene valores propios siempre que las funciones dieléctricas sean positivas definidas.
- Los vectores propios del operador son ortogonales ($\langle H_i, H_j \rangle = \delta_{ij}$). Los estados degenerados no son necesariamente ortogonales y la degeneración se genera por las simetrías del sistema.
- La energía de los modos es: $E_D = \frac{1}{8\pi} \int \frac{1}{\epsilon(r)} |D(r)|^2 dr$ y $E_H = \frac{1}{8\pi} \int |H(r)|^2 dr$
- Las propiedades de escala se cumplen para cualquier región donde la función dieléctrica sea constante, lo que es aproximadamente válido para el espectro visible e infrarrojo. Las propiedades de escala implican que al cambiar el tamaño del camino óptico de las capas por un factor s ($\epsilon(r) = s\epsilon'(r)$) la respuesta del espectro se verá modificada por el mismo factor ($\omega = s\omega'$), así no tiene sentido hablar de una anchura $\Delta\omega$ ya que dependerá estrictamente del factor de escala, es decir, cuando se modifica el ancho efectivo de las capas, habrá un corrimiento en el espectro debido a la modificación (hay que tener cuidado, el corrimiento es en la transformada del espectro y no necesariamente se puede medir el desplazamiento directamente del espectro, como podría sugerir lo anterior).
- Como en los cristales el operador de simetría conmuta con el operador magnético, tienen vectores propios comunes.

Ya que tanto la función dieléctrica como la función que modula a la solución del vector de campo magnético, se pueden descomponer en función de los vectores de la base recíproca (solución de ondas planas transversales), al sustituirlas en la ecuación de Floquet-Bloch tenemos:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \hat{e}_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{G_i} h(G_i) e^{i\vec{G}_i\cdot\vec{r}} = \sum_{G_i, l} h(G_i, l) e^{i(\vec{k}+\vec{G}_i)\cdot\vec{r}} \hat{e}_{l, \vec{k}+\vec{G}_i}.\quad (3.0.16)$$

donde se ocupó la transversalidad del campo magnético para descomponer la onda en la suma de ondas planas, que es la idea central del método. Donde $\hat{e}_{l, \vec{k} + \vec{G}}$ es el vector unitario perpendicular a $\vec{k} + \vec{G}$ y $h(\vec{G}_i, l)$ es la amplitud del componente a lo largo del vector unitario. $\vec{k} + \vec{G}$, $\hat{e}_{1, \vec{k} + \vec{G}}$, $\hat{e}_{2, \vec{k} + \vec{G}}$ forman una triada cartesiana. G_i es la frecuencia, l representa los ejes en el plano perpendicular y \hat{e}_l el vector unitario a lo largo de esos ejes. G_i los vectores de la base recíproca.

Por otra parte, la función dieléctrica tiene la forma:

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} = \sum_{G_i} e^{-1}(\vec{G}_i) e^{i\vec{G}_i \cdot \vec{r}}. \quad (3.0.17)$$

Luego de sustituir en el operador y reducir la ecuación utilizando que: $\nabla \times \vec{A}u = \nabla u \times \vec{A} + u \nabla \times \vec{A}$, la linealidad del rotacional, la ortogonalidad de los elementos de la suma, se llega a la forma:

$$\sum_{G', l'} [(\vec{k} + \vec{G}) \times \hat{e}_l] \cdot [(\vec{k} + \vec{G}') \times \hat{e}'_l] e^{-1}(\vec{G} - \vec{G}') h(\vec{G}', l) = \frac{\omega^2}{c^2} h(\vec{G}, l). \quad (3.0.18)$$

donde $l' = 1, 2$. La forma matricial de escribir esto permite generar un código para resolver el sistema de valores propios:

$$\sum_{G'} |k + G||k + G'| e^{-1}(G - G') \begin{bmatrix} \hat{e}_2 \hat{e}'_2 & -\hat{e}_2 \hat{e}'_1 \\ -\hat{e}_1 \hat{e}'_2 & \hat{e}_1 \hat{e}'_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h'_1 \\ h'_2 \end{bmatrix} = \frac{\omega^2}{c^2} \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \end{bmatrix}. \quad (3.0.19)$$

Resolver el problema nos permitirá conocer la relación de dispersión $k(\omega)$ para la estructura, o dicho de otra forma, la estructura de bandas. Para un cristal formado por una barrera unidimensional (arreglo de Fabry-Perot), la estructura de bandas se muestra en la figura 3.3 a). El algoritmo ocupado para el cálculo fue implementado por primera vez por S. Guo [78], y lo ocuparemos después para mostrar las bandas de la estructura que estudiaremos.

La dependencia del ancho de la brecha con el contraste no es la única condición requerida, en particular suele usarse la condición de camino óptico igual a la cuarta parte de una longitud de onda determinada ya que maximiza el ancho de la brecha.

El modelo nos permite predecir la existencia de brechas, originadas en forma similar a las brechas electrónicas. En el caso de los cristales, las brechas se deben a que la energía promedio depende de la distribución de la función de densidad en las distintas regiones del material, la diferencia de energía promedio es el ancho de la brecha. En el caso fotónico, el campo tiende a acumularse en las regiones de distinta constante dieléctrica. En una onda que cumpla con la periodicidad impuesta por las condiciones de Floquet Bloc, Figura 3.4, a los estados de mayor energía, que juegan el rol de la banda de valencia, se les llama estados en la banda dieléctrica (regiones con alto índice de refracción) y a los otros estados, donde el campo se acumula en las regiones de bajo índice (equivalente a los estados de la banda de conducción) se les conoce como estados en la banda de aire.

Cuando hablamos de mayor energía nos referimos a energía cinética. La solución del operador

debe minimizar la ecuación $\omega_{n, \vec{G}_n}^2 = \min_{\vec{E}_{n, \vec{G}_n}} \frac{\int |(\nabla + ik) \times \vec{E}_{n, \vec{G}_n}|^2}{\int \epsilon |E_{n, \vec{G}_n}|^2} c^2$, donde el numerador minimiza la energía cinética y el denominador la energía potencial.

Además debe cumplirse que cada estado debe ser un estado aislado, pues un intervalo de estados permitidos generaría una contradicción en la condición de ortogonalidad de los

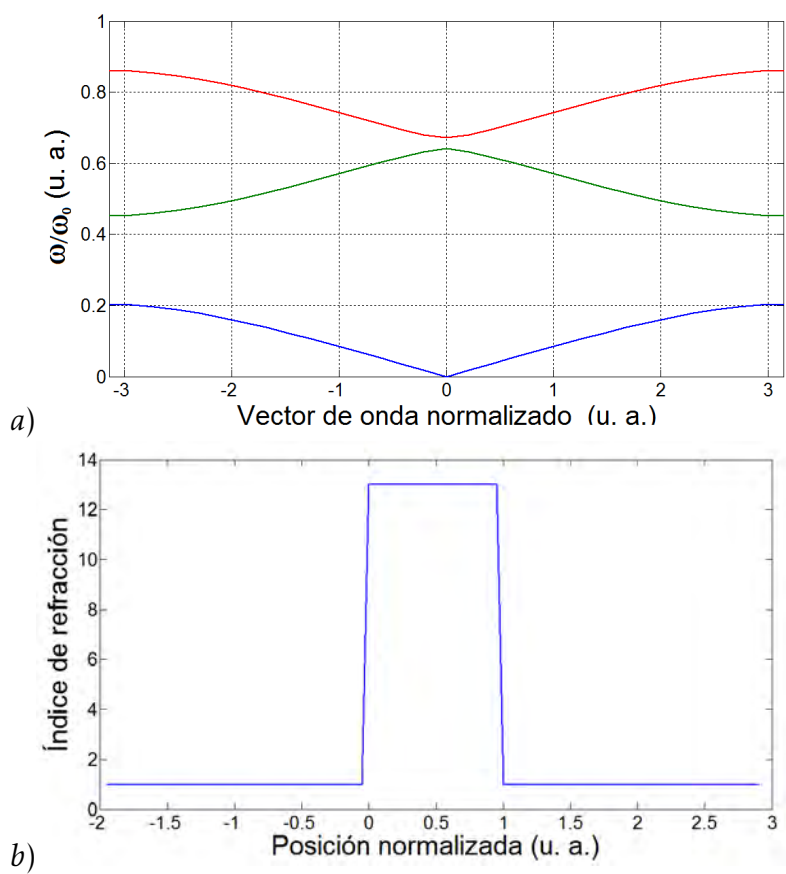


Figura 3.3: Estructura de bandas de una capa simple (Fabry-Perot), de un material dieléctrico con contraste alto (en el programa $\delta n = 13$), a) es la estructura de bandas, b) La función dieléctrica ocupada

estados permitidos, $\int \vec{H}_{m, \vec{G}_m}^* \cdot \vec{H}_{n, \vec{G}_n} = \epsilon \vec{E}_{m, \vec{G}_m} \cdot \vec{E}_{n, \vec{G}_n} = 0$. La representación gráfica de la intensidad del campo de las soluciones que cumplen con las condiciones antes dichas, forma una distribución de campo prácticamente idéntica a la función de onda del caso cristalino y el tamaño de la brecha tiene en principio el mismo orden que en los cristales, siempre que se tenga el cuidado necesario para la adecuada la construcción de la base recíproca [85] (figura 3.4).

Experimentalmente lo que podemos medir es la reflectancia del arreglo, los estados no per-

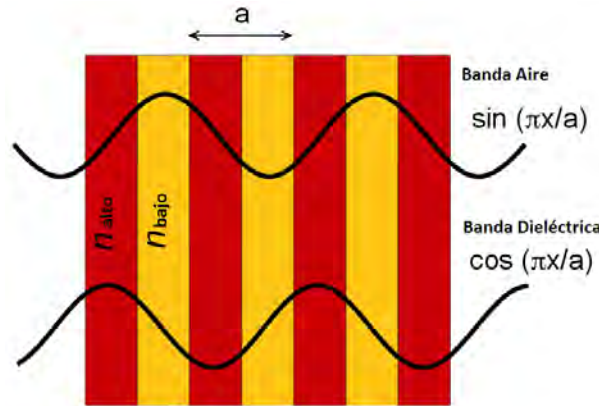


Figura 3.4: Distribución del campo eléctrico en un arreglo periódico de bajo contraste, se muestra la banda de aire y la banda dieléctrica, la distribución es muy similar a la mostrada en el ejemplo de sólidos. La diferencia radica en que ahora la brecha tendrá que ver directamente con la base recíproca o la energía cinética de la onda y la acumulación de energía debido a la velocidad de la luz en el material.

mitidos son estados que no pueden propagarse, y por lo tanto se reflejarán, además son estados localizados. Estudiar las brechas es equivalente a estudiar las regiones de alta reflectancia ($R \approx 1$), resolver las brechas equivale a resolver las regiones de resonancia que son justamente las regiones de máxima reflectancia y frecuentemente es ahí donde los efectos de los cristales fotónicos se hacen importantes [7, 86–91].

El método estándar para estudiar la reflectancia de este tipo de multicapas de forma teórica es el de la matriz de transferencia de ondas planas.

3.0.2. Método de la matriz de transferencia

El método de matriz de transferencia de ondas planas fue introducido por Komoto [92] en el estudio de los cuasicristales fotónicos. Este método tiene algunas ventajas, es sencillo y permite resolver los espectros de estructuras fotónicas (reflectancia y transmitancia). El método es aplicable a materiales con índices de refracción complejos (materiales que absorben). También es posible obtener el perfil del campo eléctrico dentro de una estructura finita. Éste es un método de ondas acopladas que permite a partir de un método numérico conocer el perfil del campo.

En esencia el método consiste en resolver los espectros de reflectancia y transmitancia para cada uno de los componentes de la estructura y expresarlos de forma lineal, luego multiplicar el resultado para obtener la respuesta total del sistema. Empezaremos entonces por la solución para una estructura compuesta por una única región dieléctrica distinta rodeada por un medio homogéneo.

Solución para una capa simple.

En esta sección seguiremos la explicación de Yeh Pochi [82], aunque en libros de electromagnetismo, por ejemplo el de Born [93], se puede encontrar una explicación donde se muestra como usar las mismas matrices de transferencia, para resolver directamente las ecuaciones de Maxwell.

Se asume que una onda plana se propaga en un medio dieléctrico heterogéneo, tal como se muestra en la figura 3.5. En ese caso la constante dieléctrica o el índice de refracción, que para el caso de permitividad unitaria $\mu = 1$ es aproximadamente la raíz de la constante ϵ , se pueden escribir con dependencia únicamente en la dirección z , el índice de refracción n_3 se extienden hasta infinito.

$$n = \begin{cases} n_1 & \text{sí } x \leq 0 \\ n_2 & \text{sí } 0 < x < d \\ n_3 & \text{sí } x > d \end{cases} \quad (3.0.20)$$

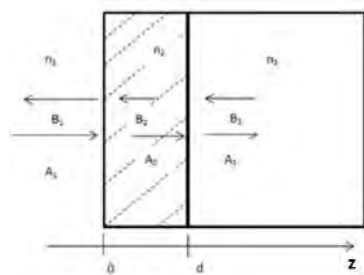


Figura 3.5: Sucesión de índices de refracción de una capa simple en la dirección z , la notación escrita en la imagen sigue la notación de Yeh Pochi [82].

En esas condiciones, el campo eléctrico se escribe como la combinación lineal de ondas viajando a la derecha e izquierda, $\vec{E}(\vec{r}) = e^{i\omega t}(Be^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + Ae^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}})$. La amplitud de una onda viajando a la izquierda se etiquetará con la letra B y la de una viajando a la derecha con la letra A. Reescribiendo la onda que viaja a la derecha en el plano de incidencia tenemos que:

$$Ae^{-i\vec{k}_z z \cos\theta - i\vec{k}_{(x,y)}\cdot(x,y)}. \quad (3.0.21)$$

donde θ es el ángulo formado por el vector de propagación y el vector normal al plano de incidencia.

Las amplitudes de los vectores de campo eléctrico en las interfaces se modifican por las condiciones de frontera resumidas en las ecuaciones de Fresnel. A partir de ellas, en un medio sin pérdidas, con luz incidiendo según se muestra en la figura 3.6. Cuando el campo eléctrico está polarizado paralelamente a la superficie de incidencia se dice que la onda tiene una polarización tipo s y cuando la polarización del campo eléctrico es perpendicular respecto a la superficie de incidencia (el campo magnético es paralelo al plano de incidencia) se trata de una polarización tipo p. Así R_s es la reflectancia de una onda tipo s y está dada por:

$$R_s = \left(\frac{n_1 \cos\theta_i - n_2 \cos\theta_t}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} \right)^2. \quad (3.0.22)$$

donde θ_i es el ángulo de incidencia, θ_t es el ángulo de transmisión, n_1 el índice del medio de incidencia y n_2 el índice del medio de propagación.

Para el caso de la polarización tipo p, el coeficiente de reflectancia es:

$$R_p = \left(\frac{n_1 \cos\theta_t - n_2 \cos\theta_i}{n_1 \cos\theta_t + n_2 \cos\theta_i} \right)^2. \quad (3.0.23)$$

Si la absorción es nula, el coeficiente de transmitancia sumado al de reflectancia es la unidad, $T_s = 1 - R_s$ y $T_p = 1 - R_p$.

En una capa, luego de la interfaz, la onda viaja por un medio de función dieléctrica cons-

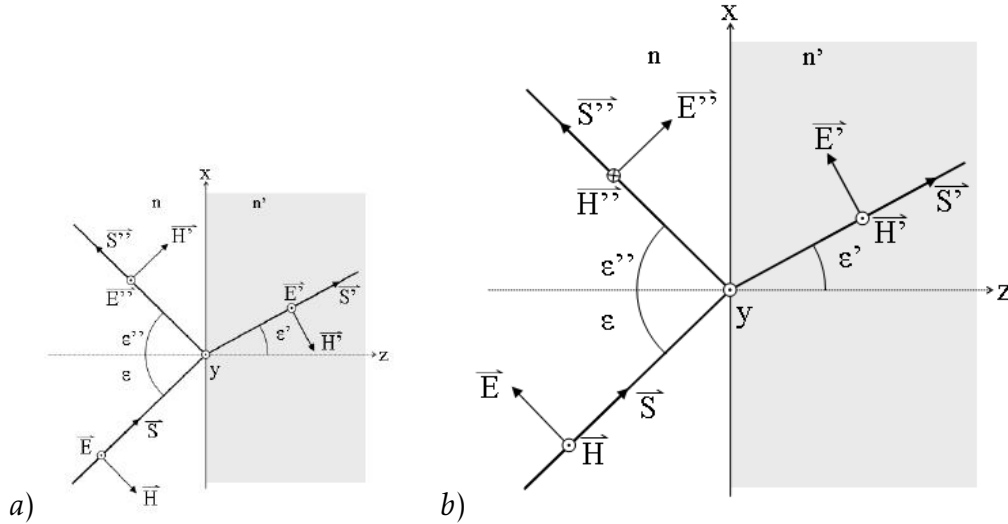


Figura 3.6: Diagrama de los campos de incidencia en la frontera de dos dieléctricos diferentes, a) polarización tipo s, b) polarización tipo p, imagen de Ignacio Gonzales Tapia, wikipedia-comons

tante, en ese caso la respuesta independiente del tiempo es un cambio de fase. En un arreglo multicapas este proceso se repite en cada una de las interfaces, para encontrar el cambio de la función del campo eléctrico basta con multiplicar las amplitudes del campo en el lado izquierdo, en un punto x_1 , por una matriz y obtener así las amplitudes del lado derecho, en un punto x_2 . En general, el ancho de cada capa es distinto de 0 (los efectos fotónicos son importantes cuando el ancho de la capa es del orden de la longitud de onda de la luz incidente) y solamente es 0 en una interfaz.

Es decir, las ondas de amplitud A_1 y B_1 se multiplican por una matriz para obtener las ondas de amplitud A_2 y B_2 . La matriz que relaciona las amplitudes se llama matriz de transferencia y ya que hay dos tipos de cambios: un cambio en una interfaz o por un desplazamiento en la dirección \hat{e}_z , hay dos tipos de matrices:

1. Dinámica: Correspondiente a un cambio abrupto de índice de refracción o medio. Para construir la matriz dinámica que cumpla las leyes de Fresnel, es necesario multiplicar las amplitudes de los campos por una matriz diferente, una matriz dinámica a la izquierda y una matriz a la derecha del medio, ya que cada matriz depende del índice de refracción del lado izquierdo y derecho respectivamente, la matriz dinámica resultante es la matriz izquierda por el inverso de la matriz de la derecha:

$$D_s = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ n_\alpha \cos\theta_\alpha & -n_\alpha \cos\theta_\alpha \end{pmatrix}. \quad (3.0.24)$$

$$D_p = \begin{pmatrix} \cos\theta_\alpha & \cos\theta_\alpha \\ n_\alpha & -n_\alpha \end{pmatrix}. \quad (3.0.25)$$

Donde el subíndice s indica ondas tipo s y el subíndice p ondas tipo p , n_α es el índice de refracción del medio y θ el ángulo de incidencia o propagación respecto a la normal de la interfaz. Para calcular la matriz dinámica del cambio de medio de la figura 3.5 en el punto $z = 0$ multiplicamos las matrices al sustituir $\alpha = 1, 2$ y obtenemos $D_{total} = D_1^{-1}D_2$.

2. Propagación: Correspondiente a un cambio de fase del perfil espacial del campo:

$$P_{s,p} = \begin{pmatrix} e^{in_\alpha \frac{\omega}{c} \cos\theta_\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-in_\alpha \frac{\omega}{c} \cos\theta_\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\phi} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi} \end{pmatrix}. \quad (3.0.26)$$

donde ω es la frecuencia de la onda y c la velocidad de la luz en el vacío.

Entonces la matriz de transferencia correspondiente estará formada por un producto finito de matrices dinámicas y de propagación:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = D_1^{-1}D_2P_2D_2^{-1}D_3 \begin{pmatrix} A_3 \\ B_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_3 \\ B_3 \end{pmatrix}. \quad (3.0.27)$$

La reflectancia es la razón entre el haz reflejado y el incidente, es decir $\frac{B_1}{A_1}$. Al asumir que no hay onda reflejada después de la ultima capa, la reflectancia es:

$$R = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2. \quad (3.0.28)$$

Del mismo modo la transmitancia al asumir que $A_3 = 0$ es:

$$T = \frac{n_2 \cos\theta_{sustrato}}{n_0 \cos\theta_0} \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2. \quad (3.0.29)$$

Donde el subíndice *sustrato* se refiere al sustrato y el subíndice 0 se refiere al medio de incidencia.

En incidencia normal, todos los cosenos tienen el valor de la unidad, por lo que los espectros de las ondas tipo s y p son idénticos, en ese caso la reflectancia del ejemplo resulta ser:

$$R = \left| \frac{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{n_3}{n_1} \right) \cos\phi - \frac{1}{2} i \sin\phi \left(\frac{n_2}{n_1} - \frac{n_3}{n_2} \right)}{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{n_3}{n_1} \right) \cos\phi + \frac{1}{2} i \sin\phi \left(\frac{n_2}{n_1} + \frac{n_3}{n_2} \right)} \right|^2. \quad (3.0.30)$$

En multicapas

La generalización para el modelo de multicapas es inmediata, basta con multiplicar las matrices de transferencia de cada una de las capas y construir las matrices dinámicas según las interfaces, al tener en cuenta que para interfaces planas, los ángulos de propagación varían de acuerdo con las leyes de Snell. Por lo tanto, la matriz de transferencia de una bicapa será: $M = D_1^{-1}D_2P_2D_2^{-1}D_3P_3D_3^{-1}D_4$

La ecuación para la reflectancia de multicapas es la misma que para la capa simple, se modifica únicamente los elementos de la matriz de transferencia obtenidos por la iteración, que en general son más complicados y no es fácil obtener una expresión analítica. Por esa razón es usual ocupar métodos numéricos computacionales para calcular los elementos de M .

La figura 3.7 muestra la simulación por computadora del espectro de reflectancia de una

capa de micra y media, los índices de refracción fueron obtenidos experimentalmente para capas de PSi de dos porosidades distintas (ver desarrollo experimental). El espectro es similar al de una cavidad de Fabry-Perot, sin embargo para longitudes de onda cortas (400 nm) la simulación es inestable, el origen de esta inestabilidad está en el crecimiento, tanto de la parte imaginaria (o absorción del medio), como la real del índice de refracción, como se observará en la sección 5.2 (figura 5.3). La reflectancia fue calculada con un programa escrito en MatLab® y que fue ocupado en todo el estudio.

Con los elementos de la matriz de transferencia de la multicapa se pueden calcular los co-

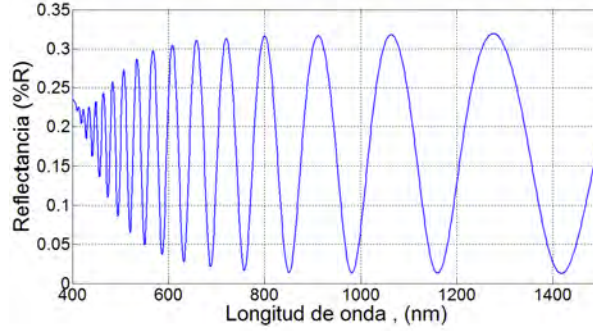


Figura 3.7: Espectro de reflectancia de una capa simple. Los índices de refracción para hacer el cálculo corresponden a índices de silicio poroso medidos experimentalmente. Los índices contienen información de la parte compleja y la dependencia con la longitud de onda (sección 5.2, figura 5.3).

eficientes de reflectancia y transmitancia, que en general son cantidades complejas $r(\omega)$ y $t(\omega)$.

Al asumir que la intensidad del campo incidente está normalizada y que no hay reflexión en infinito, los coeficientes son:

$$r(\omega) = \frac{\gamma_l m_{11} + \gamma_l \gamma_r m_{12} - m_{21} - \gamma_{22}}{\gamma_l m_{11} + \gamma_l \gamma_r m_{21} + \gamma_r m_{22}}. \quad (3.0.31)$$

$$t(\omega) = \frac{2\gamma_l}{\gamma_l m_{11} + \gamma_l \gamma_r m_{12} + m_{21} + \gamma_r m_{22}}. \quad (3.0.32)$$

donde γ_x son los inversos de las velocidades de la luz en los medios [94].

Estas cantidades complejas contienen información importante acerca de las propiedades del arreglo, no únicamente los coeficientes de reflexión y transmisión, además la amplitud y la fase de la luz transmitida. En particular, la fase $\phi = \arg[t(\omega)]$ nos permite calcular la densidad de estados $\rho(\omega)$ y la velocidad de grupo v_g .

$$\rho(\omega) = v_g^{-1} = L_{tot}^{-1} \frac{d\phi}{d\omega}. \quad (3.0.33)$$

donde L_{tot} es el grosor total de las multicapas [20].

Intensidad del campo eléctrico

Con el método de la matriz de transferencia también es posible calcular el perfil del campo electromagnético independiente del tiempo. Al asumir que no hay onda reflejada en infinito, la relación entre los campos será:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11}^T & m_{12}^T \\ m_{21}^T & m_{22}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_3 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.0.34)$$

Donde el superíndice T se refiere a la matriz de transferencia total, generada por los productos de las matrices de transferencia dinámicas y de propagación, el subíndice 1 se refiere a las ondas antes de entrar al arreglo y el subíndice 3 a las ondas al salir de la estructura. El vector del lado derecho de la ecuación solamente puede ser en la ultima capa que se extiende a infinito. En un punto dentro del arreglo, la onda reflejada no será cero, $B_2 \neq 0$. Si se conoce el vector del lado derecho, el vector de la izquierda puede calcularse en cualquier punto. Al asumir un punto cualquiera z_0 en la estructura, entonces:

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11}^{z_0} & m_{12}^{z_0} \\ m_{21}^{z_0} & m_{22}^{z_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_3 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.0.35)$$

donde el superíndice z_0 se refiere a la matriz de transferencia generada desde el punto z_0 y las componentes A_2 y B_2 son ondas viajeras a la izquierda y a la derecha dentro de la estructura.

En cualquier punto dentro del arreglo, el cuadrado de la norma del campo eléctrico es: $|\vec{E}|^2 = |A_2|^2 + |B_2|^2$ y las componentes de los campos en z_0 , en función de la amplitud transmitida, son: $A_2 = m_{11}^{z_0} A_3$ y $B_2 = m_{22}^{z_0} A_3$.

La componente transmitida en función del campo incidente es: $A_1 = m_{11}^T A_3$. Por tanto al sustituir las amplitudes en la ecuación de intensidad de campo:

$$|E|^2 = \frac{(m_{11}^{z_0})^2 + (m_{22}^{z_0})^2}{m_{11}^T} |A_1|^2. \quad (3.0.36)$$

La figura 3.8 b) muestra la intensidad del campo dentro del arreglo de 3 capas de la figura 3.8 a), formado por dos materiales, uno de bajo índice de refracción rodeado de otro de alto índice de refracción, el código fue escrito en Matlab®, y lo ocuparemos posteriormente para mostrar la localización de estados.

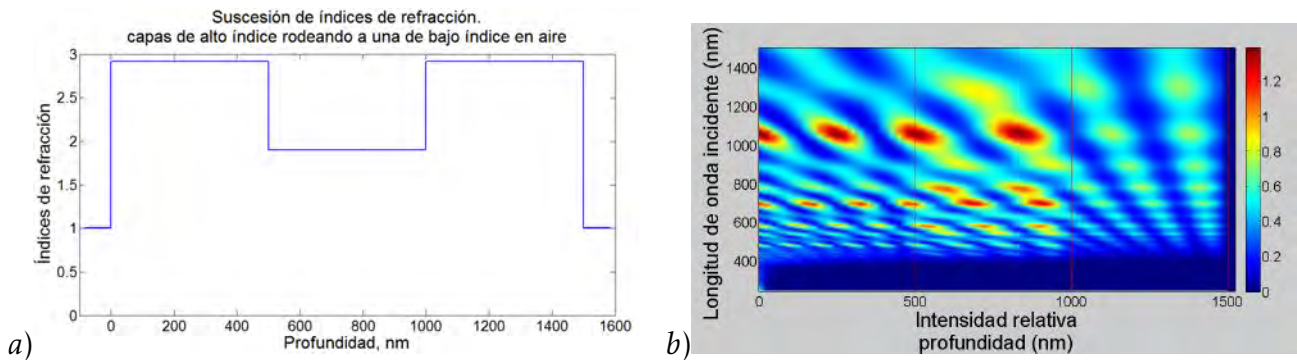


Figura 3.8: a) Sucesión de índices de refracción ocupada para la simulación de intensidad de campo calculada por el método de la matriz de transferencia de ondas planas. Dos capas de alto índice envuelven a una de bajo índice rodeadas de aire. b) Intensidad del campo eléctrico dentro de las capas

Como comentario para trabajos donde se piense utilizar el método de la matriz de transferencia para arreglos de numerosas capas, se menciona que el método de la matriz de transferencia no es un método estable y requiere procesar un número mayor de instrucciones si se le compara con otros métodos numéricos disponibles similares, como es el de la matriz H [95], que en esencia es lo mismo pero en lugar de considerar la relación entre los campos eléctricos incidentes y transmitidos se consideran las amplitudes de los campos eléctrico y de magnético tangenciales en la superficie de una capa de un cristal fotónico, en este caso

no fue necesario implementarlo ya que trabajamos con una estructura de 34 capas, si se aumenta el número es recomendable ocupar el método de la matriz H en lugar de la matriz de transferencia.

Para una estructura fotónica, en la j 'ésima capa, para polarización tangencial eléctrica (el campo eléctrico es tangencial a la superficie), la relación matricial es:

$$\begin{pmatrix} b_{j-1} \\ a_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_j & f_j \\ f_j & h_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{j-1} \\ b_j \end{pmatrix}. \quad (3.0.37)$$

Donde $f_j = \sec(k_j d_j)$, $g_j = k_j \tan(k_j d_j)$, $h_j = [\tan(k_j d_j)]/k_j$, $k_j = (k_0^2 n_j^2 - \beta^2)^{1/2}$ el vector de propagación en la dirección normal, $a_j = E_{y,j}$, $b_j = i\omega\mu_0 H_{z,j}$, β la constante de propagación. $E_{y,j}$ y $H_{z,j}$ son el campo eléctrico y magnético tangenciales a la superficie en la j 'ésima capa.

El producto de las matrices de cambio de fase y de transferencia forman la matriz de todo el sistema $H_{(\nu)}$, ésta es una aproximación de onda plana y se puede calcular una nueva expresión para las brechas de los cristales fotónicos, dicha condición se deriva de la forma de la solución de Floquet-Bloch y es:

$$1 - g_{(\nu)} h_{(\nu)} + f_{(\nu)}^2 - 2f_{(\nu)} \cos(kL) = 0. \quad (3.0.38)$$

Donde los subíndices ν se utilizan para distinguir la solución de una sola capa (solución anterior) respecto a la solución de todo el arreglo, obtenida del producto de las matrices de todas las capas.

Los bordes de las bandas deben estar donde se cumpla la condición $|\cos(kL)| = \pm 1$, donde k es un vector de Bloch y L es el ancho total del sistema [96]. En otras palabras, la ecuación de los bordes de la banda es $(1 \pm f_{(\nu)})^2 - g_{(\nu)} f_{(\nu)} = 0$.

Para explicar las regiones de máxima transmitancia, se puede seguir el análisis comparativo entre cristales unidimensionales y cuasicristales de Fibonacci hecho por Mher Ghulinyan [97]. Llamamos microcavidad de Fabry-Perot a un espejos dieléctrico con un defecto. El camino mas sencillo para introducir un defecto en un arreglo dieléctrico es sustituir una de las capas, generalmente de $\frac{\lambda}{4n}$, por otra de $\frac{\lambda}{2n}$. El defecto introduce estados de interferencia completamente constructiva en la región de la brecha, resultando en estados aislados de transmisión alta dentro de la brecha, la anchura del estado intermedio dependerá de la reflectividad de los espejos que rodean al defecto. El drástico incremento en la densidad de estados y consecuentemente, la reducción de la velocidad de grupo en la microcavidad son signo de alta localización en el defecto, donde la intensidad del campo decae exponencialmente fuera de él (en la región de los espejos). El efecto Purcell (cambio de vida media de una partícula producido por un cambio en la densidad de estados respecto al vacío) ha sido claramente observado [98].

Cuando se fabrican microcavidades con más de un defecto, el número de defectos (energías de alta transmitancia dentro de la brecha) y sus posiciones dependerán del número de capas que componen los espejos (formados por una sucesión de n capas de $\frac{\lambda}{4}$) y el número de defectos (capas aisladas de $\frac{\lambda}{2}$), así como su tamaño [99] (figura 3.9). Así una simetría de largo alcance se puede considerar como sucesiones de microcavidades con espejos de distintos tamaños (número de capas), esa es una de las razones por las cuales las simetrías de largo alcance pueden generar brechas y estados localizados, ver sección siguiente (imagen 3.13) donde lo anterior se aplica para una estructura de Fibonacci generación 7.

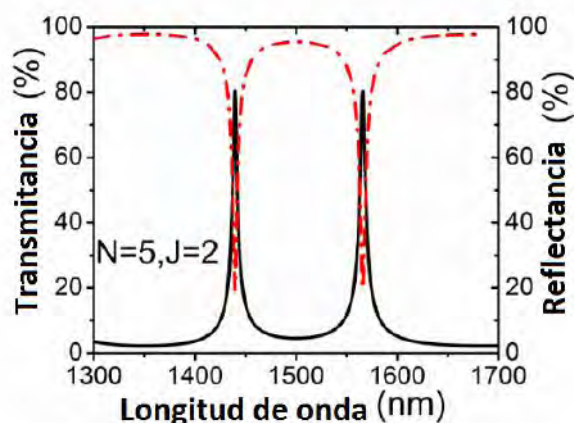


Figura 3.9: Estados de transmisión (línea negra) intermedios dentro de la brecha de un espejo de Bragg generados por la presencia de capas de ancho intermedio, donde N es el número de generación y J el número de defectos. Dos defectos equivalen a dos estados intermedios, la separación y superposición de los estados dependen no solamente del tamaño de las cavidades, sino del contraste, figura de Elizabeth Noble, et al. *Interaction between dual cavity modes in a planar photonic microcavity*, Pp. 2

3.0.3. Cuasicristales de Fibonacci

La simetría es algo esencial en los cristales, los cuasicristales son un cambio en las propiedades de simetría que se han observado experimentalmente desde el reporte de Shechtman en 1984 [30], cuando un sólido mostró un espectro de difracción de rayos X con simetría rotacional de 10 hojas. Eso tomó a todos los cristalógrafos y teóricos en simetrías por sorpresa. Shechtman recibió el premio Nobel en 2011 en química por ese trabajo y Buckley en física por la explicación teórica de tales estructuras.

En los cristales sólidos existe simetrías que forman los grupos de simetrías de los cristales, es decir la aplicación de dos operaciones de simetría es una operación de simetría, que son: la reflexión (representada por la letra σ), la inversión (i), la identidad (E) y las rotaciones. Estas últimas se clasifican por la apertura angular de la rotación o en el número de hojas, en los cristales las rotaciones posibles son C_2 (rotación de π), C_3 (rotación de $\frac{\pi}{3}$), C_4 (rotación de $\frac{\pi}{4}$) y C_6 (rotación de $\frac{\pi}{6}$). Las simetrías en un cristal forman un grupo, donde un punto permanece constante luego de aplicar todas las simetrías, a eso se le llama grupo de simetrías de un punto, pero además de cumplir la simetrías debe cumplir las condiciones de periodicidad con condiciones de frontera de Born-Von Karman, es decir debe existir una simetría de traslación, al acoplamiento de las simetrías de un punto y las de traslación se les denomina grupo de simetrías espaciales. La imposición de ambas simetrías tiene como consecuencia que en un cristal no exista una simetría de rotación C_5 (rotación de $\frac{\pi}{5}$) [?].

En los cristales la simetría de traslación es la que generaba estados permitidos y prohibidos, además de dar una dimensión finita a la transformada de Fourier del potencial, la dimensión de la transformada o dimensión de la base de vectores linealmente independientes asociados a las simetrías en el espacio recíproco, tiene la dimensión de la base de la celda primitiva. En el caso de los cuasicristales se conserva la propiedad de una dimensión finita para la transformada de Fourier, sin embargo al no existir una celda primitiva no hay un número fijo de elementos, es decir aunque dos cristales tengan una simetría de 10 hojas no necesariamente tienen el mismo número de elementos del espacio recíproco [32].

En un cristal los picos de la difracción de Bragg están asociados a las transformada de Fourier de la red (dispersión de Fraunhofer), es decir, si la red de puntos se representa por Γ tal

que $\Gamma(x) = d$ si hay una partícula en x , entonces la función de densidad es:

$$\gamma = d \sum_{x \in \gamma} \delta_x. \quad (3.0.39)$$

Una vez que conocemos la función de densidad podremos obtener el patrón de difracción por medio de la transformada, que también será discreta pero que estará soportada por el espacio recíproco (γ).

$$\hat{\gamma} = d^2 \sum_{y \in \gamma^*} \delta_y \quad (3.0.40)$$

Dada la relación de periodicidad de la base recíproca y que la rotación es una transformación ortogonal, todo arreglo cristalino únicamente puede formar patrones de difracción con las simetrías de rotación permitidas en el cristal.

Los arreglos fotónicos o sucesiones periódicas de dieléctricos estudian varios fenómenos que gobiernan el transporte de las ondas y su interferencia. Sin embargo, algunas desviaciones de su periodicidad resultan en sorprendentes y altamente complejos fenómenos, como en el caso de los cuasicristales sólidos. Una de esas variantes se puede encontrar en el campo de la óptica de los cuasicristales fotónicos. Estructuras formadas de arreglos de bloques que están ordenados en patrones bien diseñados, pero sin una clara simetría de traslación. Se trata de estructuras que están entre las periódicas y las completamente desordenadas.

El uso de interferencia óptica, para mejorar la respuesta de dispositivos, es una de las herramientas modernas de la óptica más importantes, aunque las aplicaciones se generan con frecuencia en estructuras periódicas, el régimen cuasiperiódico ha mostrado comportamientos similares y potencialmente explotables [100]. Los cuasicristales destacan de los arreglos ordenados por su mayor variedad y por lo tanto, flexibilidad y riqueza en posibilidades, basadas en la interferencia de la luz.

Las estructuras aperiódicas se pueden generar con una regla de sustitución de bloques base, es decir, a partir de una sucesión conocida construir una nueva usandola con una regla de sustitución. En particular en el caso de los cuasicristales no es necesario conocer todas las capas, conociendo una parte de la sucesión se puede deducir el resto. A esa propiedad se le llama autogeneración y es la razón por la que todas las estructuras cuasicristalinas poseen características de autosimilaridad [101].

Los arreglos no periódicos se pueden dividir en 2 clases. Cuasicristales y estructuras aperiódicas deterministas. Los cuasicristales en 1-D son formados por un método de adición de capas a partir de una generación anterior (a diferencia de la definición anterior aquí es necesario conocer la sucesión completa). Las estructuras aperiódicas no son autogeneradas, la única forma de obtenerlas es con una sucesión base y una regla de adición o sustitución de capas.

Se pueden clasificar los arreglos fotónicos en cuatro grados de desorden: el aleatorio, el cuasicristalino, el aperiódico y el cristalino [102]. La diferencia entre arreglos cuasicristalinos y el aperiódico queda claro cuando se considera que la estructura de Thue-Morse tiene una regla de generación, pero nunca se podrá encontrar una generación de orden menor en una de orden superior, a diferencia de la estructura cuasicristalina genérica o estructura de Fibonacci no son autosimilares.

Las cuasiestructuras más estudiadas son las estructuras de Fibonacci y su forma generalizada, en cuanto a las estructuras del segundo tipo están las estructuras de Thue-morse, Rudin-Shapiro y secuencias de doblado de periodos. Ambos casos, cuasicristalinos y aperiódicos, tienen simetrías de largo alcance.

La secuencia autogenerada de Fibonacci se logra uniendo dos generaciones iniciales para

A diferencia del caso no periódico, en el caso cristalino el espacio recíproco también tiene una simetría periódica, que depende del orden de la estructura en el espacio real.

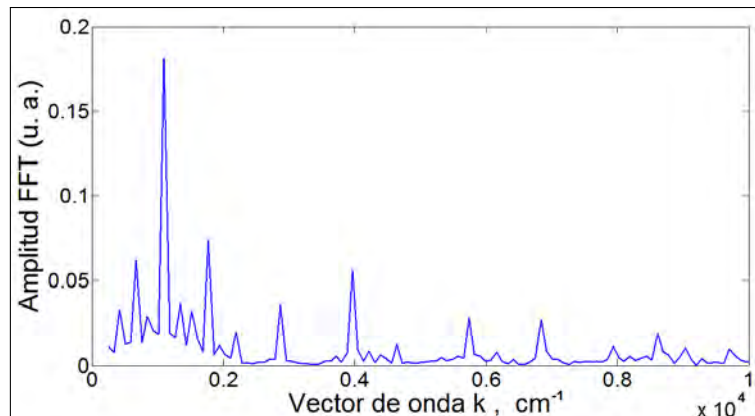


Figura 3.11: Transformada Rápida de Fourier (FFT) de estructura de Fibonacci (sucesión de capas), con los índices de refracción medidos experimentalmente en la longitud de onda 510 nm, se utilizaron 10 puntos para la discretización de la estructura por capa, esto para hacer coincidir la transformada con el modelo computacional de brechas.

En la figura 3.11 se observa la transformada de Fourier de un cuasicristal de Fibonacci generación 8. La presencia de una simetría de largo alcance se ve reflejada en el espectro del cristal con la aparición de energías prohibidas. La figura 3.12 a muestra las brechas en una estructura de Fibonacci de generación 8, las brechas de la estructura de Fibonacci se calcularon a partir de ligeras modificaciones en el código de Shangping Guo [78] para el método de ondas planas. El espacio recíproco está normalizado a la frecuencia del valor de resonancia $\frac{1}{4}$, se usaron la misma cantidad de puntos en la formación de la estructura y de las bandas (diez puntos por capa), se consideró el índice de refracción constante en todo el espectro igual al índice de las capas en la frecuencia de resonancia, lo que en un material real es falso, pues en general el índice de refracción depende de la longitud de onda de la luz, sin embargo, para la región infrarroja es aproximadamente cierto en el caso del silicio poroso.

Una explicación a la aparición de brechas es la distribución de las capas dieléctricas, recordemos que en un espejo de Bragg y en una microcavidad la brecha crece conforme aumenta el contraste de índices de refracción y la reflectancia aumenta cuando se incrementa el número de capas, sin embargo aún con una capa ya existe una reflectancia alta para algunas longitudes de onda. En la sección pasada se mencionó que cada defecto en una microcavidad genera un estado permitido dentro de la brecha, además crea una oscilación en los bordes de la brecha [94]. Estas oscilaciones junto con los múltiples estados en la brecha son lo que genera las brechas en el arreglo de Fibonacci, que por no ser de reflectancia perfecta se denominan Pseudobrechas.

En las figuras 3.13 a) y 3.13 b) se observa que la sucesión de Fibonacci en 1-D es una serie de microcavidades de ancho AA con espejos desiguales, pero con la misma frecuencia central en la brecha. Cuando aumentamos la generación de la estructura nunca sucederá una unión BB ó AAA . La razón por la cual el arreglo de Fibonacci no es simétrico se debe a que los espejos no están distribuidos uniformemente, unos tienen más capas que otros.

Si identificamos las brechas de los arreglos de Bragg equivalentes (ABg), figura 3.13 c, tendremos pseudobrechas principales o fundamentales, asociadas a las brechas del arreglo periódico y secundarias, relacionadas con las oscilaciones debidas a los defectos.

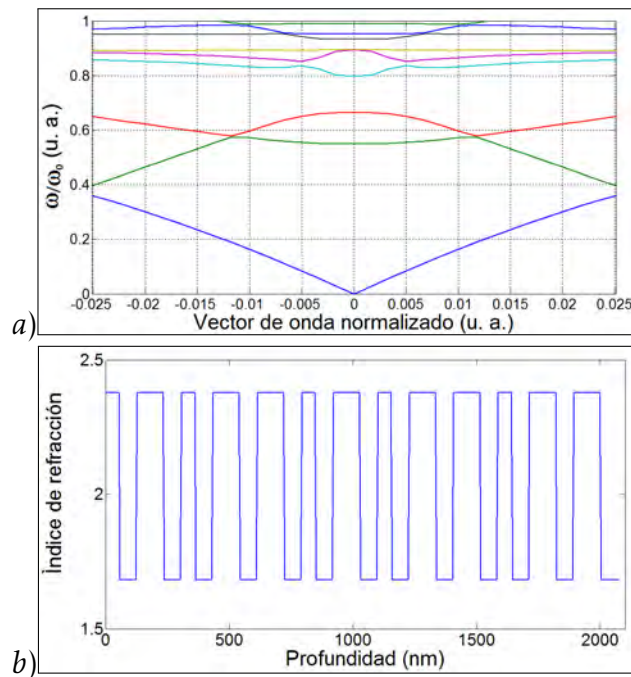


Figura 3.12: a) Estructura de bandas de un arreglo de Fibonacci generación 8, se utilizaron únicamente 10 puntos en la generación de la estructura por capa, esto es importante no sólo para el tiempo de computo, también para que la interpolación sea la misma en la transformada que en el cálculo de las bandas, b) distribución espacial de índices

Mher G [18], muestra que un arreglo periódico con 4 defectos es muy similar a la estructura de Fibonacci, justificando la aparición de las brechas por esta simetría no evidente. El espectro de Fibonacci generación 7, figura 3.13 d), es comparado con el arreglo de microcavidades mostrado en la figura 3.13 c). Es posible observar la formación de estados de minibandas fotónicas, 4 en total, igual al número de defectos, y que se acumulan en ω_0 . En este caso será la condición de camino óptico: $\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$, para una estructura de Bragg altamente reflectiva de camino, $L_A = L_B = \frac{\lambda_0}{4}$.

Los estados localizados en el cuasicristal de Fibonacci forman un espectro con la estructura de un conjunto de Cantor de medida 0. Un conjunto de Cantor es un conjunto denso no numerable de puntos, por lo que el ancho de la banda o brecha es 0. Sin embargo, al elegir un estado de energía al azar, probablemente se tratará de un estado prohibido [94]. Una forma intuitiva de ver porque el espectro de la estructura tiene esa característica es considerar cómo se forman los conjuntos de Cantor: dado un intervalo cualquiera, se le divide en n partes iguales, entonces se descartan los intervalos centrales quedando todas ellas fuera del conjunto y cada intervalo que se conserve se dividirá en un conjunto n de segmentos donde descartaremos todos los centrales, iterativamente. La figura 3.14 muestra el procedimiento de formación del conjunto de Cantor con $n = 3$. Tanto el conjunto de Cantor como el de Fibonacci y los cuasicristales en general, se construyen a partir de modificar, con una regla conocida, un estado inicial. Este modelo del espectro de Fibonacci se puede consultar en el trabajo de E. Macía [12]. Como consecuencia los estados localizados en la pseudobrecha no son estados que decaen exponencialmente, los estados localizados en el cuasicristal son estados con *localización crítica*.

Otra simetría muy explorada es la autosimilaridad del espectro, por lo que la mencionaremos brevemente. Autosimilaridad es la propiedad del espectro de transmisión o reflexión, de las estructuras de Fibonacci de generación n , de contener los espectros de las generacio-

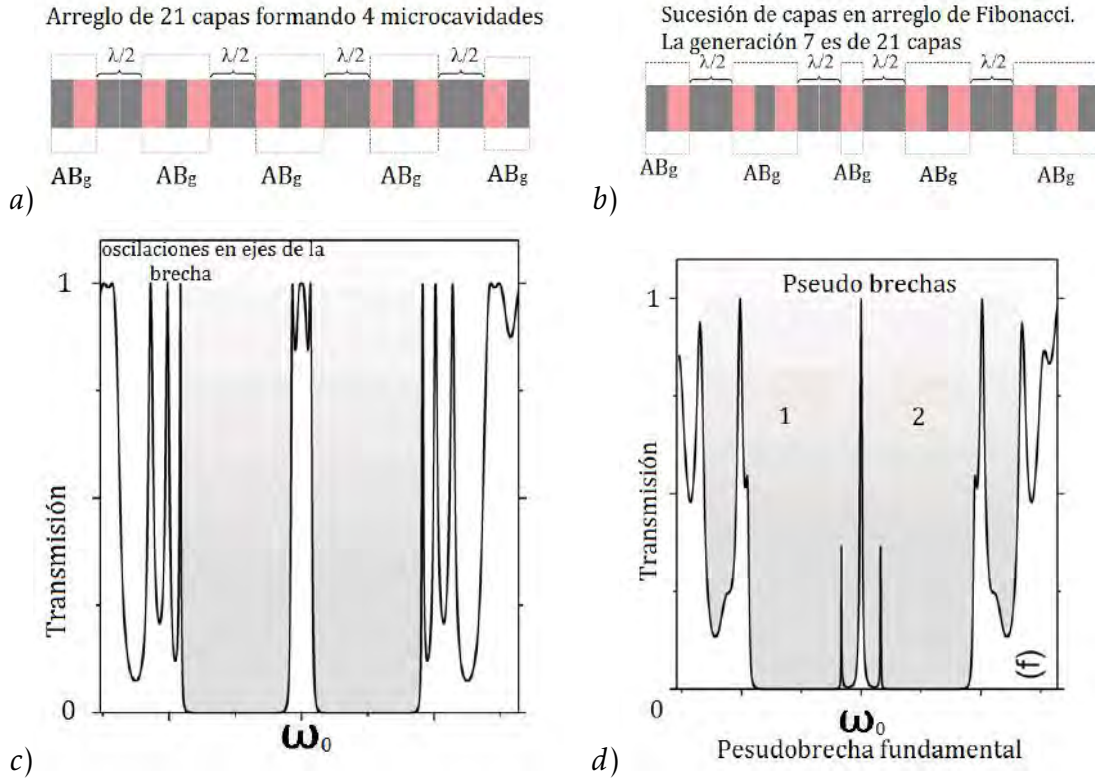


Figura 3.13: a) Arreglo de microcavidades de Fabry-Perot, los defectos son de $\frac{\lambda}{2}$ por lo que la posición del estado permitido será en ω_0 , b) Arreglo de 21 capas en sucesión de Fibonacci generación 7, con brechas y estados permitidos debido a la simetría de largo alcance. c) Espectro de transmitancia de las microcavidades, muestra oscilaciones en los bordes de las bandas y división del estado intermedio debido a los defectos. d) Espectro de transmisión de la sucesión de Fibonacci, al aumentar la generación aumentan las oscilaciones en el centro, pero no todas se pueden distinguir correctamente debido a la falta de regularidad de las cavidades, figura de Mher G: *one-dimensional photonic quasicrystals*.

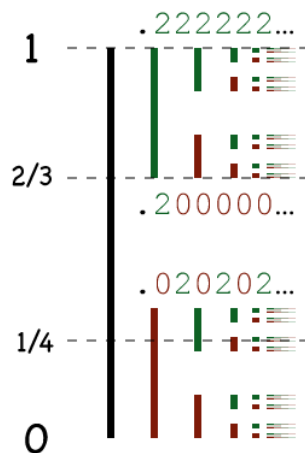


Figura 3.14: Método iterativo para la generación geométrica de un conjunto de Cantor de izquierda a derecha, figura de: Melchoir, Cantor base 3, Wikipediacommons.

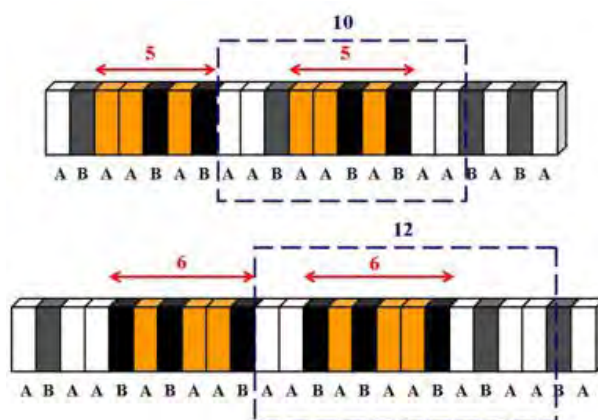


Figura 3.15: Estructuras de Fibonacci donde podemos encontrar estructuras de menor generación en las de mayor, en distintas posiciones respecto a la estructura total, resultando en la autosimilaridad del espectro. Imagen de E. Maciá [12]

nes anteriores multiplicadas por un factor de escala Q . Y esto se debe a que las generaciones de orden superior contienen a las de orden inferior (Teorema de Conway). Mientras mayor sea la diferencia de generación, mayor será el número de veces que se encontrará la generación inferior en la estructura (figura 3.15). Esta simetría no se pierde aún cuando se hacen arreglos de estructuras de Fibonacci [103].

Los estados con localización crítica característicos de los bordes de las pseudobrechas, son estados donde hay una alta concentración de intensidad de campo eléctrico. Al reflejarse las ondas en las interfaces forman ondas estacionarias, es decir, el campo permanece atrapado dentro de la estructura, aumentando la intensidad de la luz y en el caso de pulsos ensanchándolos. El ensanchamiento de pulsos es importante por ser uno de los primeros efectos generados por la función de densidad $\rho(\omega)$, la densidad de estados es inversamente proporcional a la velocidad de propagación y un pulso es una superposición de ondas electromagnéticas con diferentes frecuencias que al viajar en el medio se dispersan debido a la diferencia de velocidades de fase de cada una. Este efecto ha sido reportado para estructuras de Fibonacci en los bordes de las brechas [26]. La relación de la distribución de las brechas es importante, pues la luz ocupada para excitar las muestras activas es un pulso que se modifica al viajar por la estructura.

La presencia de brechas es prueba de la existencia de estados localizados [10, 104], sin embargo no todos los estados localizados tienen las mismas características, una de las más importantes es la función de densidad de estados disponibles, es tan notorio el efecto en la luminiscencia, que se ha logrado mejorar o desaparecer la emisión espontánea dentro de cavidades fotónicas [105]. La densidad de estados modifica la emisión espontánea de puntos cuánticos cuando están cerca de las bandas de las brechas de los arreglos de Fibonacci [106]. Por esa razón se hace necesario estudiar la densidad de estados cerca de las brechas, Mher Ghulinyan al ocupar el método de la matriz de transferencia realizó el cálculo de la densidad de estados para los arreglos de Fibonacci [97], y muestra su comportamiento cerca de los bordes de las bandas, figura 3.16.

Podemos observar la acumulación de estados en los bordes de la brecha, es ahí donde se concentran los efectos más importantes: la menor velocidad de propagación y el mayor cambio en los tiempos de vida de las partículas luminiscentes. Note que no se llega a una densidad de estados 0 por lo que se llama pseudobrecha. El objetivo de este trabajo es una introducción preliminar, queda pendiente el estudio de los arreglos de transmisión perfecta y sus efectos en la luminiscencia de las partículas.

En general, se ha logrado mejorar la fotoluminiscencia de un material en una estructura

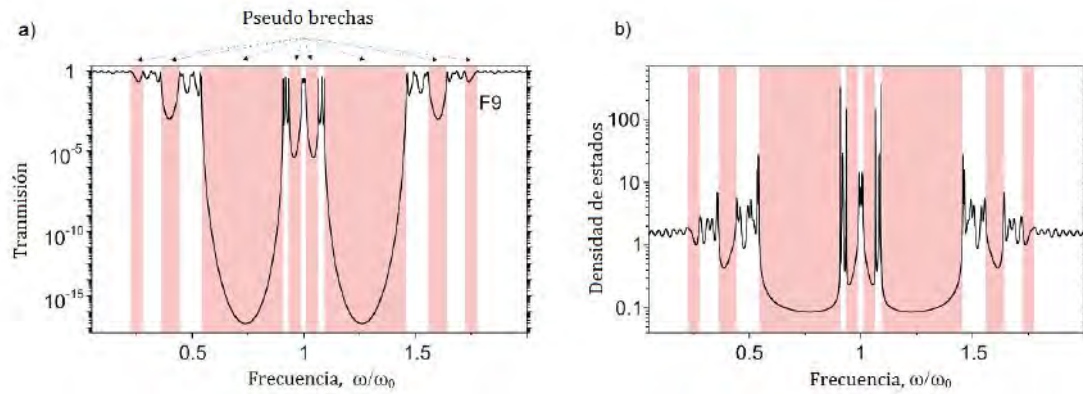


Figura 3.16: La figura a) muestra la transmisión de un arreglo de Fibonacci generación 9 cerca de la frecuencia de resonancia. La figura b) muestra la densidad de estados para la misma estructura en el mismo intervalo, la región sombreada destaca las pseudobrechas en ambas imágenes.

donde se han sintonizado los bordes de las bandas [25, 107, 108]. Mostrando además la necesidad de considerar los cambios en el espacio recíproco (cambios en la reflectancia) al fabricar las estructuras con las partículas activas.

Una vez explicados los fundamentos de las estructuras fotónicas, de forma particular las estructuras cuasiperiódicas de Fibonacci, en la siguiente sección se darán los pormenores del material utilizado para sintetizarlas de manera experimental: el silicio poroso.

Capítulo 4

Silicio Poroso (PSi)

El método para fabricar las estructuras de silicio poroso (PSi) fue desarrollado por la pareja de investigadores Uhlir a mediados de 1950 en los laboratorios Bell, mientras investigaban un método para micromaquinado de obleas cristalinas de silicio por medio de ataque electroquímico; la irregularidad de la superficie y la inhomogeneidad del ataque les hizo considerar el resultado como una falla. Observaron que en lugar de haber una disolución regular, se formaban pequeños poros que se propagaban preferentemente en la dirección cristalográfica $\langle 100 \rangle$, figura 4.1 [109]. Fue hasta décadas después cuando sus características intrínsecas, como la gran superficie disponible, llamaron la atención de los investigadores y hoy en día es un tema con gran variedad de aplicaciones, tanto médicas, como tecnológicas.

El silicio poroso es una estructura parecida a una esponja, el esqueleto de silicio que ro-

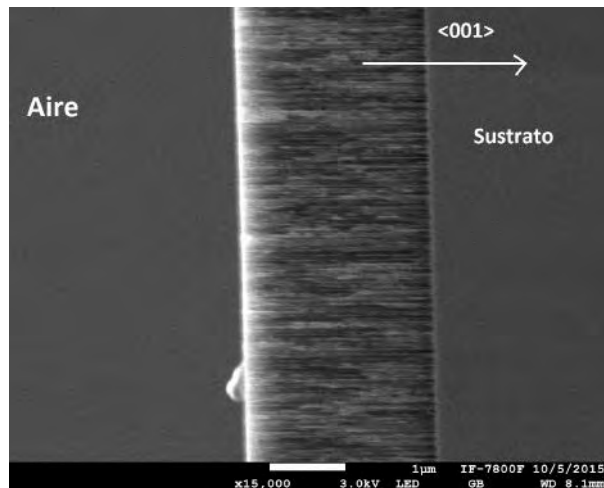
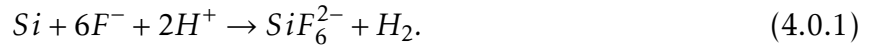


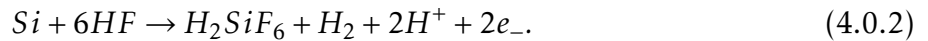
Figura 4.1: Estructura porosa generada por ataque electroquímico sobre una oblea de silicio cristalino dopado con Boro fabricada en el laboratorio del Instituto de Energías Renovables (IER), con una densidad de corriente de $23\text{mA}/\text{cm}^2$. Se observan las estructuras (poros) que se propagan preferentemente en la dirección cristalográfica.

dean regiones huecas llenas de gas (aire o en ocasiones liquido). Se genera por un proceso de ataque electroquímico sobre un sustrato de silicio cristalino dopado en una celda de teflón (ver sección siguiente). El dopaje es necesario para generar huecos en la estructura, que al combinarse con ácido y electrones libres disuelven el sustrato siguiendo favorablemente el arreglo cristalográfico. Durante el ataque los átomos de silicio son sustituidos por átomos de hidrógeno en un proceso de reducción, por cada átomo de silicio diluido se ocupan 2 átomos de hidrógeno, independientemente del tipo de sustrato (dopado tipo n o tipo p), el ataque

está descrito por la reacción:



El modelo aceptado para la formación de los poros explica el proceso al considerar la existencia de huecos en el sustrato, que dependiendo de la densidad de corriente será electropulido (disolución total de la oblea) o formación de poros. El hidrógeno residual se reduce al acercarnos al régimen de electropulido y desaparece durante el mismo. La corriente aporta dos electrones por cada átomo de Si disuelto durante la formación de los poros, y alrededor de cuatro electrones en el régimen de electropulido, la semireacción en el caso de la formación de poros es:



El producto final estable para el silicio en ácido fluorhídrico es la molécula H_2SiF_6 o alguna de sus formas ionizadas. Eso significa que durante el proceso de formación de poros, solamente 2 de los cuatro electrones del Si participan en la transferencia de carga interfacial, mientras que los otros dos se someten a la liberación de hidrógeno. O. Bisi [110] retoma el modelo de ataque de Lehmann y Gösele en el diagrama mostrado en la figura 4.2 y lo declara como más aceptado. Se basa en el esquema de oxidación de la superficie, con captura de huecos y una subsecuente inyección de electrones. De acuerdo con la figura, los enlaces de hidruro de Si pasivan la superficie de Si a menos que un hueco esté disponible. Esta hipótesis es respaldada por la observación experimental de que el gas de hidrógeno continua formándose de la matriz porosa aun cuando se ha suspendido la corriente por un tiempo considerable. Además de la confirmación de la presencia de enlaces Si-H durante la formación de PSI.

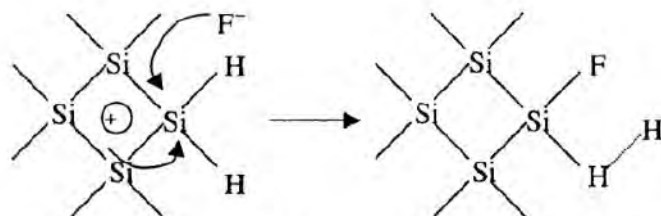
La formación de los poros inicia en los defectos de la superficie del sustrato, los requerimientos básicos que debe cumplir el sustrato para explicar su formación son:

1. El sustrato debe aportar los huecos.
2. Mientras las paredes de los poros son pasivadas, las puntas de los poros son activadas, ya que aquí se acumulan los huecos (efecto punta). Por lo tanto una superficie porosa es pasivada por el ataque electroquímico. La reacción química no está limitada por la transferencia de masa del electrolito.
3. La densidad de corriente está por debajo del régimen de electropulido

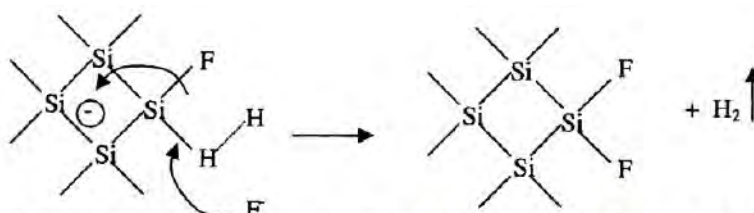
Cuando la superficie del cristal es atacada genera una región irregular de alta resistividad, dependiendo del tipo de dopaje y de la densidad de partículas dopantes, esta región tendrá un grosor del orden de centenas de nm, a mayor dopaje menor región de alta resistividad. Después del ataque a la región, comienza un proceso de disolución regular del silicio cuando se trata de estructuras de baja resistividad (alto dopaje), en caso contrario los poros serán en general aleatorios y las columnas de silicio serán del orden de nm. Si el tamaño de las columnas es suficientemente pequeño, menores a 5 nm, podrán ser luminiscentes, debido al confinamiento cuántico. La descripción del modelo de ataque está explicado en el trabajo de O. Bisi, Stefano Ossicin y L. Pavesi [110].

El resultado de la disolución, además de los poros, es una superficie cubierta por átomos de hidrógeno que es en general inestable, y que debe ser pasivada por oxidación. Existen varios métodos, pero el más barato y práctico es la oxidación por tratamiento térmico, y por lo tanto es el más ocupado en la fabricación de PSI.

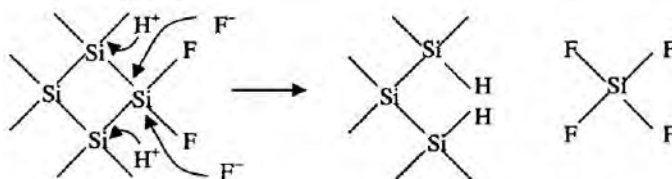
Las características de los poros dependen de una gran cantidad de factores: la temperatura,



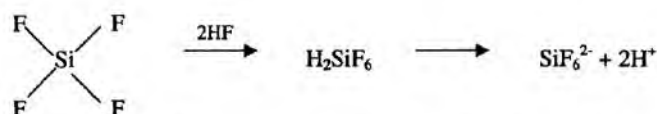
Entrada de los huecos y ataque en los enlaces Si-H por el ión de flúor



Segundo ataque de los iones de flúor con la evolución del hidrógeno y la entrada de electrones en el sustato



Ataque del HF en los enlaces Si-Si de fondo. Los átomos restantes de Si en la superficie están enlazados con átomos de hidrógeno y una molécula de tetrafluoruro de silicio es producida



El tetrafluoruro de silicio reacciona con 2 moléculas de HF para generar H_2SiF_6 y entonces se ioniza

Figura 4.2: Modelo de formación de enlaces en la disolución electroquímica de Si en HF propuesta por Lehmann and Gösele. O. Bisi, Et al. Porous silicon: *a quantum sponge structure for silicon base optoelectronics*, 2000, pp 12

la humedad, la densidad de corriente, la resistividad del sustrato (densidad de dopante), la concentración de ácido, los componentes del electrolito, entre otros. O. Bisi presenta una tabla que reproducimos aquí donde se muestran algunas de las relaciones entre las características de los poros y las condiciones de síntesis:

Parametro que se incrementa	Porosidad	Velocidad de ataque	Corriente crítica
Concentración de HF	Se reduce	Se reduce	Incrementa
Densidad de corriente	Incrementa	Incrementa	–
Tiempo de ataque (anodizado)	Incrementa	Se reduce ligeramente	–
Temperatura	–	–	Incrementa
Oblea tipo p	Se reduce	Incrementa	Incrementa
Oblea tipo n	Incrementa	Incrementa	–

Cuadro 4.1: Relaciones entre los parámetros de fabricación y las características de los poros según O. Bisi, et al. [110]

Para entender la tabla se debe especificar a que se refiere cada uno de los parámetros y las características de la estructura:

- La concentración de HF es la proporción, en partes por volumen, de ácido en el electrolito, por ejemplo, en nuestro caso se hizo una mezcla de etanol, ácido fluorhídrico y glicerina en proporciones volumétricas de 7:3:1 respectivamente.
- Densidad de corriente: Durante el ataque electrolítico se debe aplicar una corriente constante para generar poros más o menos homogéneos [111], la densidad de corriente es la corriente efectiva suministrada por la fuente dividida por el área de ataque (ver dispositivo experimental)
- Tiempo de ataque (o tiempo de anodizado) es el tiempo efectivo durante el que fluye corriente entre los electrodos de la celda de ataque. Hay al menos dos técnicas para hacer silicio poroso, una con corriente constante y otra con corriente variable, en la segunda se forman estructuras de densidad variable, el tiempo de ataque es el tiempo durante el cual la corriente es constante.
- Temperatura, es la temperatura en el laboratorio de síntesis
- Tipo de oblea, se refiere al tipo de dopante, en ambos casos la oblea es cristalina

Respecto a las características:

- Porosidad: La porosidad es el factor de vacío dentro de la estructura porosa, es la razón entre el volumen total de los poros (V_p) y el volumen total de la región porosa (volumen aparente V_A). La determinación más sencilla del factor de porosidad consiste en medir la masa del sustrato de silicio antes del ataque m_1 , después de la anodización m_2 y por último luego de retirar la estructura porosa del sustrato m_3 (se pueden disolver las columnas de Si de la oblea cristalina utilizando una solución al 3% de KOH). Entonces la porosidad estará dada por la siguiente relación:

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (4.0.3)$$

En el caso de conocer la densidad promedio de la estructura porosa (densidad de bulto) de una capa simple ρ y la superficie de ataque S , se puede estimar la profundidad del ataque con la ecuación:

$$d = \frac{m_1 - m_3}{\rho S}. \quad (4.0.4)$$

Cualitativamente las porosidades se clasifican a partir de la posibilidad introducir partículas en los poros de la estructura en porosidad total, abierta y cerrada. Será una *porosidad abierta* cuando el volumen del gas tomado en cuenta sea únicamente el de los poros con radios mayores al tamaño característico de las partículas, suficientemente grandes para permitir que se introduzcan las partículas. Será *porosidad cerrada* en el caso contrario y la suma de ambas porosidades parciales será la porosidad total.

La densidad es una cantidad que suele reportarse de tres formas distintas, se refiere a la relación de masas que componen el arreglo y el volumen que ocupa. Según Saylor [109] se habla de la relación entre la cantidad de gas (aire) y sustrato como:

1. Densidad verdadera, densidad del sustrato relativa al volumen degradado.
 2. Densidad bulto, densidad total tomando en cuenta todas las estructuras, las columnas del sustrato, los poros con radios superiores al tamaño característico de las partículas y los poros (huecos, en el caso de ataque de baja corriente) con tamaños menores a las partículas.
 3. Densidad aparente, densidad entre el sustrato y los poros con radios menores al tamaño característico de las partículas.
- Velocidad de ataque, será la razón entre la profundidad de los poros en la dirección cristalográfica y el tiempo de ataque.
 - Corriente crítica, cuando la densidad de corriente es lo suficientemente grande no se generarán poros, en ese caso habrá una disolución total y la superficie del sustrato será suave (electropulido). A la corriente mínima para generar el electropulido se le llama corriente crítica. El electropulido suele usarse en dos casos, para asegurar que el tamaño transversal de los poros sea constante y para desprender del sustrato regiones porosas. A la estructura porosa sin sustrato se le llama autosoportada.

Interpretar la tabla es sencillo, a mayor concentración de ácido manteniendo el sustrato, la corriente, el tiempo de anodizado, la temperatura y la humedad constantes, se reducen la porosidad, la velocidad de ataque y se incrementa la corriente umbral para electropulido. Ésta es en particular importante porque conforme se disuelve el silicio en el electrólito la velocidad y el tamaño de los poros cambia. Cuando se fabrican capas gruesas de silicio poroso hay un gradiente de porosidad, generado por el cambio de concentración de ácido con la profundidad del ataque, según O. Bisi y Pasevi en los artículos antes citados, este efecto es más importante que la liberación de hidrógeno. También O. Bisi, compara la regularidad de las capas de cristales de silicio poroso generados por un cambio en la corriente de ataque, y por crecimiento de sustratos (crecer el sustrato con distintas densidades de dopaje y atacarlo con una corriente constante), resultando mucho más regular la segunda técnica pero también mas cara.

Otra característica importante es el tamaño de los poros. La descripción de poros para clasificar a estos materiales es importante, ya que a pesar de que en general, en las obleas tipo p los poros son menores a los 100 nm, en las obleas tipo n se pueden encontrar estructuras con poros de gran tamaño, ver tabla 4.2 .

Tipo de poro	Tamaño
Macroporo	diámetro > 50 nm
Mesoporo	2 nm < diámetro < 50 nm
Microporo	diámetro < 2 nm

Cuadro 4.2: Relaciones entre los diámetros y la clasificación de los poros.

En el caso de que el diámetro transversal promedio de los poros sea menor a los 2 nm se clasifican como microporos. Serán mesoporos cuando midan entre 2 nm y 50 nm y macroporos si miden más de 50 nm. Las técnicas empleadas en el silicio poroso son a partir de imágenes de microscopía, tanto AFM (microscopía de fuerza atómica por sus siglas en inglés) como SEM (microscopía electrónica de barrido por sus siglas en inglés), figura 4.3.

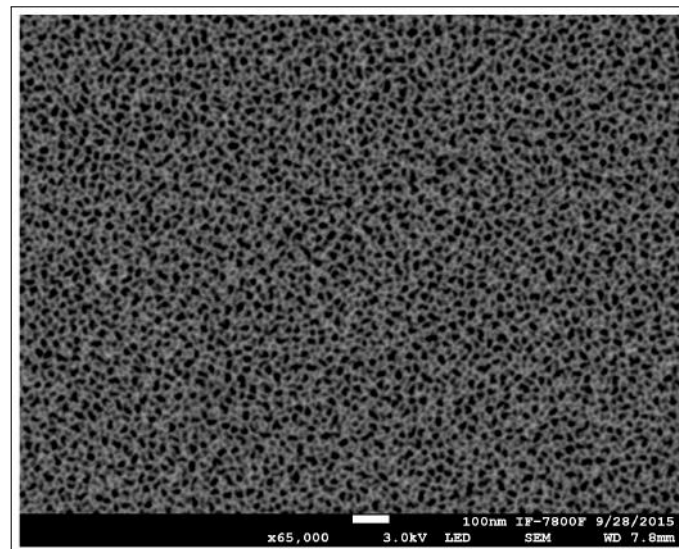


Figura 4.3: Imagen de SEM de la vista superior de una muestra de PSi, la determinación del tamaño promedio de los poros se puede hacer con ayuda de un programa de análisis de imágenes como imageJ®. En este caso se tratan de mesoporos.

La relación entre los poros huecos y el silicio remanente resulta en un índice de refracción efectivo para cada longitud de onda. Si la longitud de onda es pequeña (comparada con el tamaño de las columnas y poros) al viajar por el medio será dispersada debido a las diferencias de densidad (en longitudes mayores a la distancia interatómica), si es lo suficientemente grande (longitudes mayores al radio medio de los poros) su comportamiento en el medio será un comportamiento promedio y no notará la estructura de los poros, viajando en el medio como si fuera un medio de densidad constante con un índice de refracción efectivo. Si continua incrementándose el índice de refracción del medio será aproximadamente constante, por esta razón cuando se fabrican cristales fotónicos suele hacerse en la región infrarroja. En la región del espectro visible el PSi se comporta como un medio homogéneo [112, 113]. En resumen, controlando los parámetros de síntesis de PSi se pueden fabricar sucesiones de regiones con distintos índices de refracción con un alto grado de reproducibilidad y con interfaces prácticamente planas, o cristales fotónicos.

El desarrollo experimental para obtener estas multicapas se describe a continuación.

Capítulo 5

Desarrollo experimental

Para poder hacer el estudio de la respuesta de los puntos cuánticos dentro de la estructura fotónica cuasiperiódica antes fue necesario sintetizar muestras de silicio poroso. La fabricación de las estructuras se realizó en el Instituto de Energías Renovables IER de la UNAM y el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico CCADET-UNAM. En este capítulo además de mostrar la metodología experimental seguida se comentarán pormenores sobre los problemas que implica la síntesis de las mismas.

5.1. Método de síntesis del PSi

Las estructuras porosas de silicio para la formación de cristales fotónicos tiene como ventajas: el bajo costo de fabricación, estar fabricadas con un material biodegradable [114], y la facilidad para controlar las características del producto final con una baja incertidumbre.

Antes de fabricar las muestras multicapas se hizo una caracterización de la profundidad de las capas y de la regularidad de las interfaces para determinar el espesor e índice de refracción de capas de silicio poroso. Las muestras estudiadas fueron fabricadas en el IER de la UNAM todas el mismo día, se ocuparon dos corrientes distintas, 40 mA y 1,5 mA en un área de $7.64 \pm 0,03 \text{ cm}^2$, usando las velocidades estimadas en años anteriores para ambas corrientes. Se utilizó para calcular el tiempo necesario para obtener el espesor deseado de 300 nm y 400 nm la relación $t = \frac{\text{profundidad}}{\text{vel}}$ que era el grosor esperado de las regiones de porosidad constante, se fabricaron por pares de distintas porosidades. Mediante imágenes de SEM se caracterizaron los espesores de las capas de cada porosidad a ser utilizada, pues la velocidad puede variar al cambiar las condiciones ambientales de fabricación. Para conocer la regularidad de las interfaces en una estructura multicapas con la imagen de SEM se midió la región (una banda) que contenía por completo las regiones de cambio de porosidad.

Las estructuras fueron fabricadas en una celda de ataque electroquímico de teflón alimentada con una fuente de corriente.

Un esquema del arreglo empleado para la fabricación de estructuras con una celda de ataque horizontal como la utilizada se muestra en la figura 5.1. Se compone de una malla de platino o cátodo, una lámina de cobre o ánodo en contacto con el sustrato de silicio, una fuente de corriente, dos multímetros para monitorear la corriente otorgada y el voltaje asociado. El flujo de corriente es necesario para generar el ataque, por tanto el circuito debe ser cerrado, el electrolito es el medio por el que el flujo de corriente pasa del ánodo al cátodo. Además son necesarios sensores de temperatura y humedad, que son parámetros que debemos conocer o tratar de reproducir para garantizar un control aceptable en la estructura

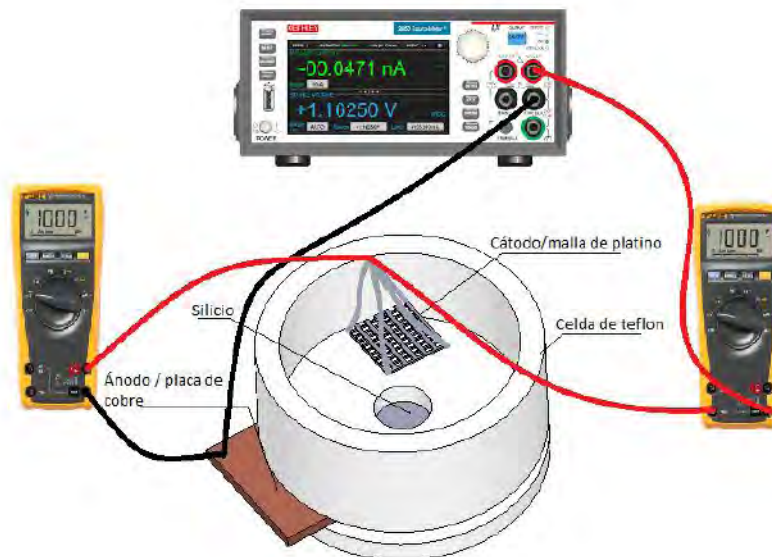


Figura 5.1: Dispositivo para la síntesis de PSi. La corriente se controla por una fuente y una computadora, el voltaje y la corriente son monitoreados por medio de los multímetros como control de calidad de la muestra. La oblea de silicio se expone al ácido por la ranura inferior de la celda, la corriente fluye por el electrolito y el sustrato conectando la fuente a un ánodo de platino y un cátodo de cobre.

final.

El uso de los multímetros como indicadores de control durante el proceso de síntesis consiste en verificar los voltajes en la celda electroquímica. En general un ataque generado con altas densidades de corrientes (del orden de $30 \frac{mA}{cm^2}$) en un sustrato de Si poco resistivo tipo p (del orden de $5 m\Omega \cdot cm$), generan un potencial no mayor a 1 volt. En caso contrario, se puede inferir que hay una resistencia adicional en la celda que puede deberse a una fuga de electrolito, mal contacto eléctrico con los electrodos o cambio en la composición del electrolito.

Para garantizar la reproducibilidad es importante verificar con regularidad la integridad de todo el dispositivo.

- Los cables y conexiones no deben estar oxidados.
- La malla de oro o platino (cátodo) debe ser lo más plana posible, evitando irregularidades en las interfaces y todos los hilos que las componen deben estar sujetos.
- El sustrato tiene un lado pulido y por el otro lado se debe hacer un depósito de aluminio para mejorar la conducción de electrones desde el ánodo al sustrato. Para asegurar el contacto eléctrico entre el sustrato y la capa de aluminio del 99% de pureza se hace un tratamiento térmico a $350^\circ C$ por 30 minutos en un ambiente de nitrógeno.
- La integridad de los sellos (empaques de teflón), no únicamente para evitar escurrimientos que dañen el equipo, también por seguridad al manipular la celda. En caso de escurrimiento el ácido disolverá el depósito de aluminio de la capa opuesta, además de dañar la placa de cobre.

Una revisión periódica es recomendable, así como cambiar las piezas metálicas del dispositivo. El cambio más notorio en las propiedades del PSi cuando se permite deterioro, es en

el camino óptico. Por ejemplo: en nuestro caso detectamos un error de hasta 50 nm en la profundidad de ataque por oxidación de los cables (error que deriva en un mal control de la corriente), lo que a simple vista parece poco, pero el espectro se corre 2 veces esa cantidad y si queremos predecir la posición de las brechas un corrimiento de 100 nm en los espectros es muy importante.

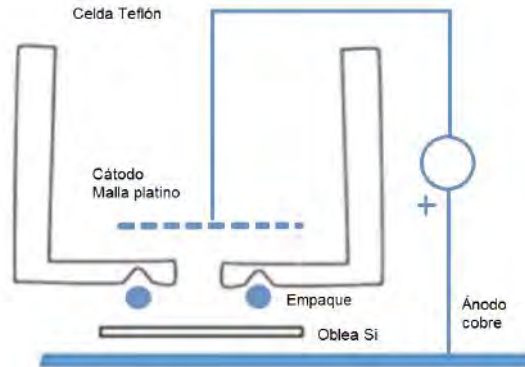


Figura 5.2: Celda de ataque electroquímico. Los componentes que estén en contacto con el ácido (contenedor, ánodo, empaques) deberán estar formados por materiales resistentes a la corrosión para evitar fugas y contaminación del sustrato

La figura 5.2 muestra un esquema transversal de la celda de ataque. Durante la síntesis es muy importante garantizar la composición en volumen de los componentes del electrolito, para conseguir un tamaño de poro específico (transversal y longitudinal), la homogeneidad de las interfaces y una profundidad de ataque predecibles en el orden de los nm. El electrolito ocupado en este estudio se compone de una mezcla con proporciones 7:3:1 en volumen, es decir 7 partes de etanol por 3 partes de ácido por 1 parte de glicerina.

En la síntesis de PSi, un cambio en la densidad de corriente aplicada durante el ataque electroquímico equivale a un cambio en la porosidad, mientras que controlar los tiempos en los que se suministra dicha corriente se relacionan con la porosidad y la profundidad de la capa de PSi generada. Es importante resaltar la función de los componentes del electrolito. El etanol permite que el ácido moje la superficie del silicio cristalino y penetre en los poros que se generan. La función de la glicerina es reducir la rugosidad en las interfaces entre las capas (pues las interfaces de silicio poroso generadas con un electrolito de etanol y ácido suelen ser rugosas, lo que no causa mayores dificultades si se estudia la respuesta en el infrarrojo pero conforme se reduce la longitud de onda se produce dispersión de la luz).

Para reducir el gradiente de porosidad que se presenta de la superficie a la región inferior, se hace el ataque por segmentos temporales de 4s, entre cada intervalo hacer una pausa de 1s para permitir que el electrolito pueda circular dentro del poro.

Para calcular la velocidad de ataque en función de la densidad de corriente es necesario caracterizar la región de ataque, es decir, determinar el tamaño de la región atacada. En este estudio se fabricaron muestras PSi con una región de ataque circular, para medir el radio de la zona atacada se fabricaron muestras con una profundidad mayor a $1 \mu\text{m}$ y se disolvió la estructura porosa con hidróxido de potasio KOH, se tomó una fotografía con un microscopio y con el software imageJ® se midió el número de píxeles del diámetro. Para convertir el número de píxeles a cm se ocupó la escala de vidrio graduado fotografiado a un lado de la marca de la región atacada. Se repitió la operación varias veces, medido por distintas personas para obtener un diámetro promedio. El tamaño de la marca residual corresponde experimentalmente a la región o área neta de ataque $a_c = 7.64 \pm 0.03 \text{ cm}^2$

Una vez que se conoce el área a_c , la densidad de corriente será: $j_i = \frac{i}{a_c}$, donde j_i es la densi-

dad de corriente e i es la corriente suministrada por la fuente.

Para estimar la velocidad de ataque en las condiciones de síntesis, se fabricaron muestras de PSi con distintos tiempos de ataque y se midió la profundidad del ataque usando imágenes obtenidas por SEM. La velocidad de ataque es la razón entre la profundidad en nm y el tiempo de ataque. Hay otras formas de estimar la profundidad, si se conoce el índice de refracción, las resonancias de la cavidad de Fabry-Perot son proporcionales a la profundidad, las velocidades estimadas y su error se enuncian en la sección de resultados.

En caso de no contar con una imagen de SEM, una forma más rápida pero menos acertada para estimar la profundidad es la técnica gravimétrica: pesar la muestra antes del ataque y después de disolver, calcular el volumen atacado y luego la profundidad de ataque.

Cualquiera de los métodos resulta en una velocidad de ataque promedio, pues la fabricación depende de muchos parámetros.

5.2. Caracterización de una capa simple

Antes de formar sucesiones de capas con porosidades distintas se estudió la respuesta óptica de las capas simples, con la intención de ajustar nuestros modelos computacionales con las observaciones experimentales.

Conocidas las relaciones entre densidades de corriente y velocidades de ataque, el siguiente paso es caracterizar la porosidad de las muestras. Como se comentó de manera previa la técnica gravimétrica es usada debido a que es potencialmente barata, en comparación con las técnicas acústicas y ópticas. Se puede ocupar como estimación rápida si no se cuenta con acceso inmediato a SEM, sólo es necesario un dispositivo para medir la masa en tres momentos distintos del proceso de fabricación. Con un cálculo como el mostrado anteriormente es posible obtener resultados con una incertidumbre del orden del 1 %, muy pequeño comparado con las técnicas ópticas y acústicas, del orden de 10 % [115].

Para poder calcular la porosidad es necesario conocer la densidad del sustrato, se asumió por tanto que la densidad de silicio cristalino es de $\rho = 2329 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$, que es la densidad del silicio en bulto. Dado un radio r_{PSi} conocido (de la sección anterior) y una profundidad de ataque d_{PSi} , la masa de la estructura con un 0% de porosidad m_{ps} , es:

$$m_{ps} = \rho d_{PSi} \pi r_{PSi}^2. \quad (5.2.1)$$

La masa de la estructura 100% porosa es de 0. El cambio de masa de una muestra con un 1 % de porosidad es:

$$\delta m_{PSi} = \frac{m_{ps}}{100} = 819ng. \quad (5.2.2)$$

Siempre que se pueda medir la masa con mayor certeza que 819ng se determinará la porosidad con una certeza mayor a la mencionada anteriormente.

Una vez determinada la porosidad lo siguiente es medir el índice de refracción. La función de índices de refracción (obtenidas por métodos distintos) se hizo comparando el ajuste de los espectros de reflectancia, de muestras experimentales y modeladas. En éste estudio se hizo mediante la caracterización por elipsometría de capas simples, medición hecha por Zeus Montiel [116], figura 5.3.

Para hacer estimaciones rápidas del índice de refracción ocupamos los mínimos (o máximos) del espectro de reflectancia de una capa simple, el modelo se basa en la localización de los mínimos (máximos) de reflectancia en una cavidad simple de Fabry-Perot cuando el índice de refracción es constante. Lo que es aproximadamente válido en la región infrarroja

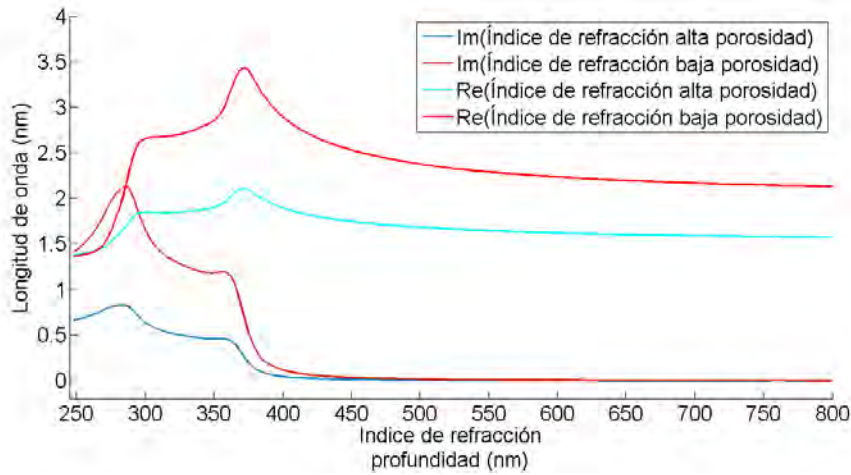


Figura 5.3: Curva de índices de refracción obtenida por elipsometría, observe el crecimiento de la dispersión al reducir la longitud de onda, por otra parte en esa región es también donde el material suele absorber la radiación.

y parte del visible.

En una estructura de Fabry-Perot, los máximos suceden cuando el cambio de fase es múltiplo de $m\pi$. Si el índice de refracción para dos máximos sucesivos (en longitudes de onda distintas) son n_1 y n_2 , entonces el máximo se encuentra cuando el cambio de fase de un haz luminoso que se propaga a incidencia normal es:

$$\frac{2dn_i}{\lambda_i} = m\pi. \quad (5.2.3)$$

donde $m = 0, 1, 2, \dots$ y $i = 1, 2$. Dos máximos sucesivos cumplen la misma ecuación pero con $\delta m = 1$, en ese caso para incidencia normal y si el índice de refracción es el mismo para ambos valores extremales:

$$\frac{2dn_1}{\lambda_1} - \frac{2dn_2}{\lambda_2} = 1 \implies n \approx \frac{1}{2d\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)}. \quad (5.2.4)$$

donde n es el índice de refracción promedio en el intervalo entre los mínimos o máximos, d la distancia entre las interfaces y λ_i las longitudes de onda de dos puntos extremales contiguos de mismo tipo [33]. Los mínimos son localizados por un programa de computadora que genera la curva de índices aproximada. Con los resultados se hizo una primer estimación de los índices de la estructura que sirve para comparar las porosidades. Respecto al programa de cálculo numérico, antes de localizar los mínimos es necesario aplicar un algoritmo para suavizar la curva, localizar los puntos donde hay discontinuidades en el espectro debido al cambio de lámpara del espectrofotómetro. Note que no es necesario saber el orden de los mínimos.

Las dos desventajas de ésta técnica son: primero se asume que el índice de refracción es constante en el intervalo de longitudes de onda analizadas, en general el índice de refracción no es constante y segundo no es inmediata la asociación a la longitud de onda a la que corresponde ese índice (punto de menor o mayor longitud de onda).

Respecto al primer problema se puede hacer una mejor estimación al aumentar el camino óptico, mientras más ancha sea la muestra menor es la separación espectral entre los mínimos.

Se realizaron diversas mediciones mediante SEM, algunas consideraciones importantes al respecto son: el voltaje para la generación de imágenes es un parámetro importante, pues

experimentalmente observamos que voltajes de aceleración superiores a los 10 KV pueden degradar las muestras, además el efecto de carga dificulta la determinación de la posición de la superficie del sustrato atacado. Para una buena nitidez y sin generar daño se ocupó un voltaje de 3 KV y una distancia de análisis de 10 mm, para una microscopio electrónico de barrido Jeol jsm 7800 f. La amplificación dependerá de las propiedades a observar.

Después del ataque electroquímico la superficie del silicio poroso queda saturada de átomos de hidrógeno que forman enlaces débiles con el Si, y suelen fácilmente reemplazarse por enlaces con oxígeno al entrar en contacto con el aire de la atmósfera. El proceso de oxidación a temperatura ambiente es muy lento, puede tomar hasta varios meses. Para acelerar la oxidación (pasivación), las muestras se someten a un tratamiento térmico a 350°C durante 40 minutos en una atmósfera rica en oxígeno. El cambio de moléculas de hidrógeno por moléculas de oxígeno provoca una reducción en el índice de refracción del silicio poroso, por lo se debe esperar un corrimiento de las bandas. La pasivación del silicio poroso es necesaria para evitar corrimiento en el espectro de reflectancia y poder acoplar la emisión de los puntos cuánticos a los bordes de la banda de la estructura fotónica. Por esta razón, se suele medir el espectro de reflectancia antes y después de introducir las partículas [117]. El argumento opuesto también es un indicativo, es decir, si al dar tratamiento a la muestra hay un corrimiento en el espectro que no se explique por contaminación u oxidación se puede considerar como indicativo de que se han introducido las nanopartículas.

Se probaron tres formas distintas para el cálculo de los índices de refracción el ajuste por mínimos de reflectancia, un modelo numérico y el ajuste por elipsometría en muestras de capas simples de silicio poroso. En los otros casos en la reflectancia calculada desaparecían brechas o la resonancia no era evidente. El ajuste espectral para la selección se hizo al identificar la resonancia y hacer un ajuste en esta región al 100%, ajuste que decrece conforme la longitud de onda tiende al infrarrojo, aunque la presencia de todos los máximos y mínimos del modelo se conservan. Asumir una función de índices implica cambios en el camino óptico, que dependen de la longitud de onda, del tamaño de la capa y del índice de refracción. Los índices obtenidos serán válidos mientras se reproduzcan íntegramente las condiciones de síntesis aquí mencionadas.

5.3. Estudio de la respuesta fotónica

Estudiar la propagación de la luz en una estructura fabricada de materiales con un índice de refracción que solo depende de λ y con parte compleja nula equivale al estudio de la reflectancia. Todos los espectros de reflectancia especular medidos se hicieron con un espectrofotómetro UV-Vis Cary 5000 equipado con una esfera de integración. La esfera tiene una ventana para colocar la muestra sólida a la que se medirá la reflectancia. La ventana es en general más grande que la superficie porosa fabricada tanto en el CCADET como en IER, al medir la reflectancia el dispositivo tomará en cuenta la luz reflejada no solamente por la región porosa sino que considerará la luz reflejada por la región no porosa o si el sustrato es más pequeño que la ventana también la luz que escape (luz transmitida), por lo tanto habrá una reducción aparente del contraste de índices de refracción. Este efecto se observa al comparar la reflectancia de una muestra completa que cubre casi por completo la ranura y una mitad de la misma muestra (donde una parte de la luz escapa). Sin embargo las regiones de localización de campo no cambian. Para comparar el corrimiento las muestras se partían por la mitad, una de las mitades se usó como referencia y la otra recibió los tratamientos, por esa razón toda comparación entre las reflectancias se hacía con los espectros normalizados. En el espectro normalizado el contraste no dependerá del tamaño relativo de la muestra

respecto a la ventana de la esfera de integración.

Se fabricaron muestras multicapa de silicio poroso en sucesión de Fibonacci tales que el borde de la banda y la longitud de onda de máxima emisión de los puntos cuánticos en una solución de tolueno coincidieran, teniendo en cuenta puntos importantes:

- A fin de que el haz de excitación pueda transmitirse en la estructura fotónica se debe buscar la coincidencia de la longitud de onda del pulso que excita con un mínimo de reflectancia. Cuando se estudio una muestra de Fibonacci, por ejemplo en la generación 7, con la condición de camino óptico de cada capa igual a: $\frac{\lambda}{4} = 405 \text{ nm}$, la reflectancia obtenida por el método de la matriz de transferencia, figura 5.4, tiene una mínima reflectancia en la región 500 nm a 540 nm. Si queremos que el pulso excite los puntos cuánticos que se introducirán en la estructura se debe ocupar una longitud de onda dentro del intervalo de alta transmitancia, marcado con el rectángulo rojo en la imagen 5.4, este punto es más importante conforme se aumenta la generación.

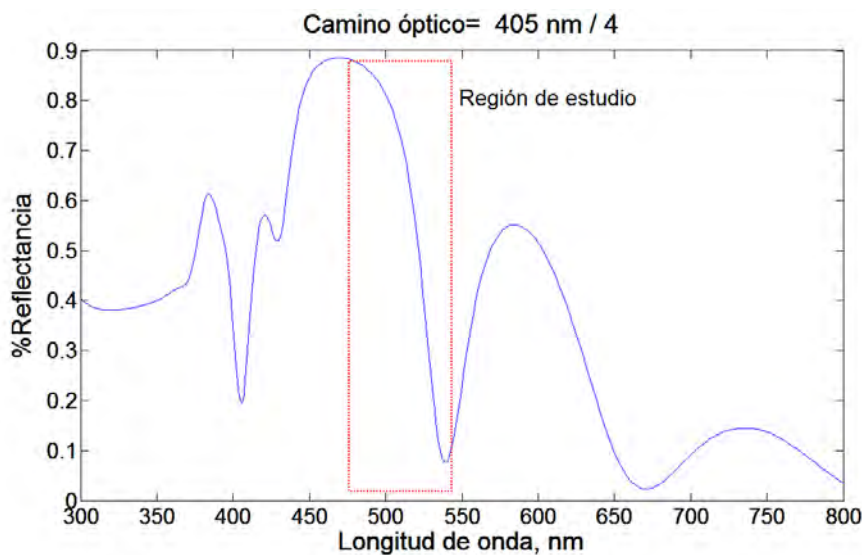


Figura 5.4: Espectro de reflectancia de muestra de Fibonacci generación 7 calculado por el método de la matriz de transferencia. Se observa la región donde es posible excitar un cristal activo con efectos mínimos para el pulso incidente. Ya que está sobre un borde de la pseudo brecha, habrá menor velocidad de viaje, ensanchamiento temporal y mayor densidad de estados, batimiento de la luz (envolvente de baja frecuencia).

- Los elementos de la base recíproca en Fibonacci generados a partir de la transformada de Fourier, aumentarán su número al incrementar la generación, entonces cada elemento tendrá una menor contribución en la solución, las pseudo-brechas tienen una anchura proporcional a la amplitud del elemento asociado [84], por lo tanto las oscilaciones de Fibonacci en el espectro de reflectancia serán más pequeñas.
- Al incrementar la generación es necesario fabricar muchas más capas, en técnicas de formación de capas con ataque electroquímico aumentar las capas equivale a hacer capas con distintos grosores, debido al cambio que sufre el electrolito conforme se disuelve el Si y se evapora el alcohol, este efecto es más importante en muestras de alta resistividad [110].
- Los bordes de las brechas asociados a la localización de campo electromagnético en los cuasicristales son sensibles a pequeños cambios en las condiciones de camino óptico,

por otro lado al aumentar el número de capas se definen mejor (la localización aumenta, como se verá más adelante). El gradiente de porosidades en la síntesis de silicio poroso hace más difícil la reproducción de los espectros teóricos conforme se aumenta de generación.

Cambios en la composición del electrolito durante el ataque electroquímico puede producir variaciones en el índice de refracción (porosidad) afectando la condición de un cuarto de longitud de onda de camino óptico para cada capa. Por ese motivo es necesario ir añadiendo electrolito nuevo a la celda durante la síntesis de muestras. Para mejorar la definición de las pseudobrechas hay que aumentar el contraste, es decir el contraste de porosidades entre capas.

Acabada la caracterización del ataque, para continuar con el estudio del comportamiento de la luminiscencia de puntos cuánticos (PC) de SeCd/ZnS con un tamaño promedio de 7 nm, en las estructuras de Fibonacci de generación 8 se hicieron pruebas para introducir los puntos cuánticos en muestras de generación 7. Las muestras utilizadas fueron las que exhibían espectros de reflectancia cuya zona de interés se encontrara en la longitud de onda en la que se presenta la luminiscencia de los puntos cuánticos.

De las diversas técnicas ocupadas para introducir partículas en sustratos porosos elegimos sumergir las estructuras en una suspensión de 5 mg de puntos cuánticos en 10 ml de tolueno [57], por un tiempo de 24 horas. El tiempo había sido ocupado anteriormente para introducir partículas en sustratos poroso por Girija, et al [118]. Según Girija el corrimiento del espectro dependerá de la profundidad de la superficie modificada por la introducción de puntos cuánticos y de la cantidad de partículas que se adhieran a la superficie. Otro de los resultados del estudio de las propiedades de infiltración de PC en matrices de PSi hecho por Girija Gaur, et al. [119], establece una relación entre el tamaño promedio de los poros y de los PC para la infiltración uniforme. Según Girija la relación de tamaños para una infiltración eficiente y con una distribución uniforme requiere que el tamaño promedio del radio del poro sea de 3 a 10 veces el tamaño de la partícula.

El estudio de Girija incluye una análisis de la distribución de PCs en la superficie de las columnas de silicio poroso al infiltrarlos, el análisis se hizo a través de imágenes de SEM, mostrando que la distribución de partículas en las columnas de silicio es más homogénea cuando la superficie del sustrato está funcionalizada, sin embargo durante este trabajo no se hizo ningún tratamiento químico anterior a la infiltración, pues no es una condición necesaria [120].

El estudio de las muestras se hizo en tres etapas: primero referente al cálculo teórico, el segundo a la síntesis de la estructura y el tercero al estudio de la respuesta óptica.

El objetivo de los modelos numéricos escritos en Matlab® es identificar las características ópticas a fin de garantizar la sintonía de las regiones con mayor densidad de estados o regiones de localización del campo (borde de las pseudobrechas) y el máximo de emisión de los puntos cuánticos disueltos en Tolueno.

El programa ocupado para calcular la intensidad del campo eléctrico dentro de las estructuras, se basó en el método de la matriz de transferencia de ondas planas, el código tiene como variable de entrada la frecuencia de resonancia, condición $\frac{\lambda}{4}$. Un segundo programa calcula el espectro de reflectancia de una estructura de Fibonacci al considerar como variable la longitud de onda de resonancia.

Nótese que los espectros de reflectancia están centrados para una longitud de onda central λ_0 . Esta longitud de onda se tuvo que ajustar para que un borde de la banda coincidiera con

la longitud de emisión de los puntos cuánticos. Además, debido a que la absorción de silicio poroso aumenta conforme disminuye la longitud de onda, se eligió el borde de la banda de mayor longitud de onda. Con los resultados teóricos del espectro de reflectancia se identificó la pseudobrecha donde el campo se localiza con mayor amplificación, después se hizo una iteración de los espectros de reflectancia de las muestras con condiciones de resonancia desde 500 nm hasta 1500 nm, para seguir la brecha de mayor localización y seleccionar la longitud de onda con que se fabricará la estructura que localice el campo en la longitud de onda de emisión de los puntos cuánticos, 668 nm.

Se compararon el espectro de reflectancia medido y el espectro de reflectancia modelado hasta tener un error menor a 5 nm en la región de sintonización del borde de la banda con la emisión de los puntos cuánticos. Las estructuras fueron horneadas para pasivar la superficie y evitar que las bandas de los PC cambien al introducir los puntos cuánticos en los poros. Se midió el corrimiento del espectro de la muestra con puntos cuánticos y se fabricaron nuevas estructuras hasta encontrar la que mejor se sintoniza al borde de las brechas de la estructura activa con la emisión de los PC.

5.4. Elección de tamaño de capa de estructura

La función de intensidad de campo magnético en función de la longitud de onda depende del espesor de las capas o camino óptico de la luz. La intensidad del campo fué calculada con un modelo numérico basado en el método de la matriz de transferencia de ondas planas (sección 3.0.2). Las longitudes de onda donde la intensidad del campo es máxima o mayor al promedio corresponden a las longitudes onda de localización del campo, en general el intervalo de longitudes de onda donde se localiza el campo está en los bordes de una pseudobrecha. Comparando la gráfica de intensidades de campo y de reflectancia de una muestra en sucesión de Fibonacci de generación 8, se localizó experimentalmente la pseudobrecha asociada a la mayor localización. Por las propiedades de escala mencionadas en la sección de cristales fotónicos se puede inferir que la pseudobrecha seleccionada estará en función del espesor de las capas, por esa razón se graficó la función de reflectancia en función del espesor de las capas. El espesor experimental de la muestra será el espesor donde la emisión de los puntos cuánticos se intersecta con la pseudobrecha resaltada, como se verá posteriormente.

En el caso de que la brecha esté en una región superior a los 1500 nm, es decir con la resonancia en el infrarrojo, bastaría con extrapolar la gráfica de reflectancias vs espesores ocupando el índice de refracción correspondiente a la mayor longitud de onda disponible, ya que los índices de refracción en el infrarrojo son aproximadamente constantes para el PSi, lo que no es válido para la región ultravioleta cercana, donde la estructura porosa no es un medio aproximadamente homogéneo.

5.5. Fabricación de estructuras

Con la información de camino óptico que deben tener las capas, $nd = \frac{\lambda_0}{4}$, donde n es el índice de refracción, d el grosor de las capas y λ la longitud de onda central igual a 510 nm, se hizo la síntesis mediante el ajuste de los parámetros experimentales, velocidades de ataque, hasta obtener un buen ajuste entre el espectro de reflectancia experimental y teórico.

Se observó que el ajuste es mejor mientras menor sea el número de capas y mayor el contraste

de índices de refracción entre capas, además, cuando las capas son muy pocas (primeras seis generaciones de fibonacci) la localización de la luz también es débil. La figura 5.5 muestra el ajuste final entre el espectro de reflectancia experimental de una estructura en sucesión de fibonacci generación 8 y el modelo, ambas reflectancias están normalizadas.

La muestra fue hecha con una condición experimental de $\lambda = 510$ nm, pero resultó ser de $\lambda = 515$ nm, los 5 nm de error se pueden adjudicar a errores experimentales no completamente predecibles. La muestra fabricada es razonablemente reproducible dentro de los errores asociados a pequeñas alteraciones en la fabricación, por ejemplo un cambio en la temperatura ambiente, o bien la resistividad sustrato, que está dentro de un intervalo conocido, (0,001 \rightarrow 0,005 Ω). Al cambiar la resistividad cambia el número de huecos y entre otras cosas la tasa de disolución de silicio en HF. En las síntesis de las últimas muestras, fabricadas en intervalos menores a los dos meses, se tenía una variación de la longitud de onda de resonancia para las muestras sin tratamiento térmico menor a 10 nm, el tratamiento térmico, al hacerse en distintos laboratorios, hacía crecer esa variación hasta valores de 20 nm del valor esperado, lo que significa fabricar muestras con diferencias en la longitud de onda de resonancia de hasta 40, el número de muestras fabricadas en estas circunstancias no permite hacer un análisis claro de dicha variación. En el presente trabajo se ocuparon las muestras que reprodujeron con mayor certeza los resultados esperados en los modelos.

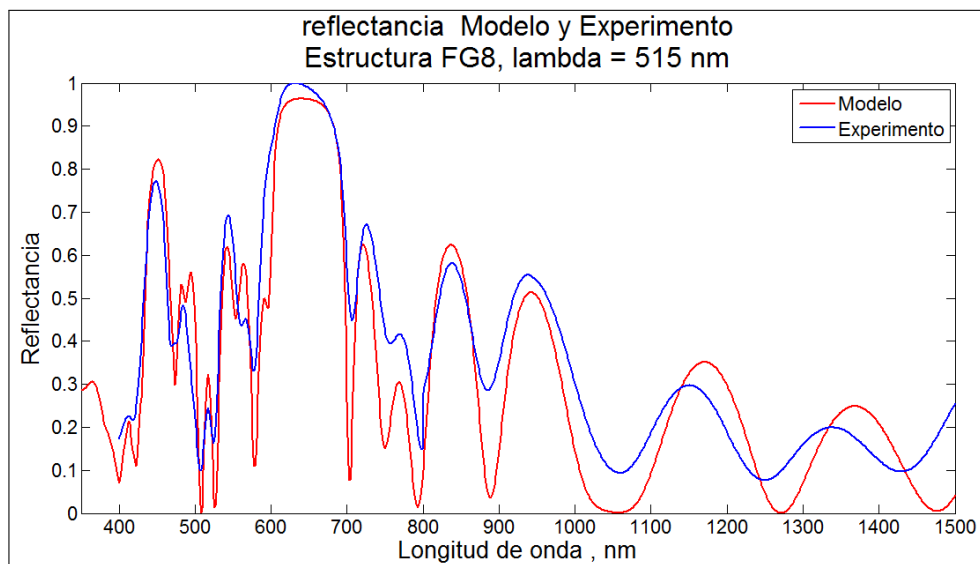


Figura 5.5: Ajuste de las curvas experimentales normalizadas con las curvas modeladas, las muestras fueron fabricadas para tener un camino óptico con longitud de onda de 510 nm, resultando en 515 nm. El corrimiento es razonable para las observaciones que deseamos realizar.

5.6. Análisis de la respuesta óptica de los Puntos Cuánticos en la estructura fotónica

Una vez que se ha determinado la condición de camino óptico se fabricaron las muestras y se midió experimentalmente su espectro de reflectancia, antes y después del tratamiento térmico. Si después del tratamiento los bordes de las brechas coinciden con el máximo de emisión se sumergen en una solución de puntos cuánticos en tolueno durante 24 hrs, una vez pasado ese lapso de tiempo las muestras se sacan de la solución y se exponen libremente

al ambiente durante 5 minutos para que el tolueno dentro de la estructura se evapore y se vuelve a medir el espectro de reflectancia.

Durante el tratamiento térmico se espera un corrimiento al azul del espectro debido a la reducción del índice de refracción, en cambio al introducir los puntos cuánticos se observa un corrimiento al rojo. Otro indicio de que el espectro de emisión de los puntos se modificó debido a la estructura es el espectro de excitación. Para medirlo se ocupó un espectroscopio FSP920, marca Edinburgh Instruments. En un primer momento como referencia se toma la el espectro de excitación de los puntos cuánticos en una celda transparente desechable, se compara la intensidad emitida a 45 grados en el máximo de emisión respecto al rayo de incidencia, posteriormente se cambia la celda por el cristal activo y se repite el procedimiento también a 45 grados. La intensidad de la luminiscencia en tolueno medida en cuentas es varios órdenes de magnitud superior a la respuesta del cristal, por esa razón para poder comparar los espectros se deben normalizar. En general todos los cristales mostraron el mismo comportamiento. En el cuasicristal activo el espectro de excitación es distinto al compararlo con el de la solución en tolueno.

Se observó la modulación del espectro (ver sección siguiente). Para descartar un depósito superficial de las partículas se consideró que en el caso de partículas depositadas únicamente en la superficie de la estructura fotónica, la excitación debería aumentar al reflejarse en el cuasicristal, pues cada fotón tendría una probabilidad mayor de ceder su energía al PC, durante la incidencia y su reflexión. En cambio si la partícula está dentro de la estructura las regiones de mayor excitación no son las de mayor reflectancia, ya que en esas regiones la luz no puede ser transmitida dentro estructura de silicio poroso. Una modulación como el en primer caso es fácil de reconocer al comparar los espectros de excitación de las partículas y el espectro de reflectancia de las muestras (ver sección siguiente).

Una vez que se tienen indicios de la introducción de los PC en la estructura activa, se estudió la respuesta en la emisión. La muestra fue excitada con una fuente de luz láser de longitud de onda de emisión de 355, para evitar confundir la emisión con la luz reflejada, la luz emitida pasaba por un filtro que eliminaba la respuesta del láser y era dirigida y recolectada en un espectrometro SpectraPro 2500i, marca Princeton Instruments. La distribución de poros y por ende la distribución de PC es irregular, lo que hace necesario medir varias veces la luminiscencia cambiando únicamente la región de incidencia del láser.

El cambio en el espectro de emisión se puede considerar también un indicativo de la introducción de los puntos en la estructura. La respuesta medida depende de la relación entre la pseudobrecha estudiada y el máximo de emisión, para observar la relación se elaboraron 5 muestras diferentes, cambiando la frecuencia del eje de la brecha y se repitió el procedimiento anterior en cada una de ellas. Durante todas las etapas del trabajo, desde la caracterización de velocidades de ataque hasta el estudio de la luminiscencia, se ocuparon equipos disponibles en distintos laboratorios: para medir la reflectancia un espectrómetro UV-Vis Cary 5000, disponible en el laboratorio de espectroscopia del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET). Para sintetizar las muestras se ocupó el laboratorio de Termociencia del Instituto de Energías Renovables (IER) y el laboratorio de Películas Delgadas del CCADET. Para aluminizar las muestras se recibió ayuda del laboratorio de películas delgadas del IER. Los tratamientos térmicos se hicieron tanto en los laboratorios del CCADET como el IER antes nombrados. Las imágenes de microscopía se obtuvieron en el laboratorio de Microscopía del Instituto de Física. Las mediciones de luminiscencia se hicieron tanto en las instalaciones del laboratorio a cargo del Dr. Federico González de la UAM Iztapalapa, como los laboratorios de Óptica de Superficies del IF y el laboratorio de óptica a cargo del Dr. Santana del Instituto de Investigaciones en Materiales.

Capítulo 6

Resultados

Para la medición de la regularidad de las interfaces y la velocidad de ataque de estructuras multicapas de silicio poroso fueron tomadas diferentes micrografías mediante SEM. Una de las imágenes características de estas estructuras se muestra en la figura 6.1 . Con el software imageJ[®] se realizó la aproximación de los valores relacionados con la profundidad o espesor de cada capa. Las velocidades de ataque obtenidas de la caracterización de capas sencilla están en concordancia con los valores de espesor esperados en las estructuras. Las velocidades con una certeza mayor al 95% y la banda que contiene todas las irregularidades de la interfaz tiene un ancho menor a los 10 nm

Luego de hacer los ajustes experimentales necesarios se llegó a una velocidad de ataque

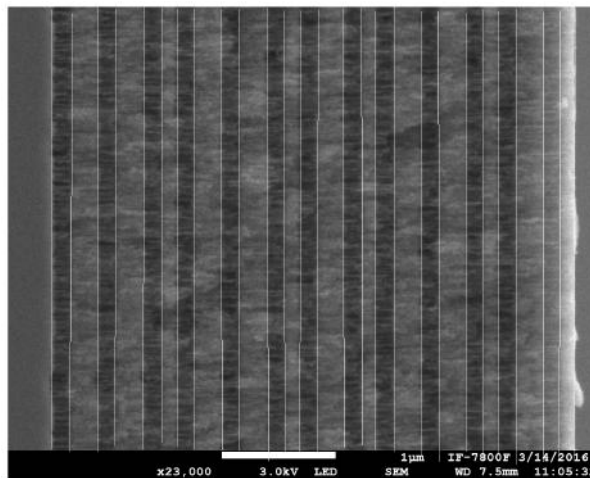


Figura 6.1: Determinación del error comparando el ancho de capas esperado de las capas con el medido por imagen de SEM. Las capas son las regiones con distintas porosidades, limitadas aproximadamente por la línea gris dibujada con imageJ[®]. Además se verificó que la irregularidad de las interfaces entre las regiones de distintas densidades sean pequeñas en comparación con los espesores, es decir interfaces aproximadamente planas

promedio de $v_{1,5mA} = 1,57 \pm 0,005 \frac{nm}{s}$ y $v_{40mA} = 13,41 \pm 0,005 \frac{nm}{s}$, donde los subíndices se refieren a la corriente equivalente medida en el multímetro y no a la densidad de corriente. Para determinar la densidad de corriente se midió un radio de la región de ataque circular de $1,45 \pm 0,003$ cm, la figura 6.2 muestra la región de ataque medida, por lo tanto las densidades de corriente ocupadas fueron $6,05 \pm 0,005 \frac{mA}{cm^2}$ para la corriente de 40 mA y $0,22 \pm 0,005 \frac{mA}{cm^2}$ para la corriente de 1.5 mA.

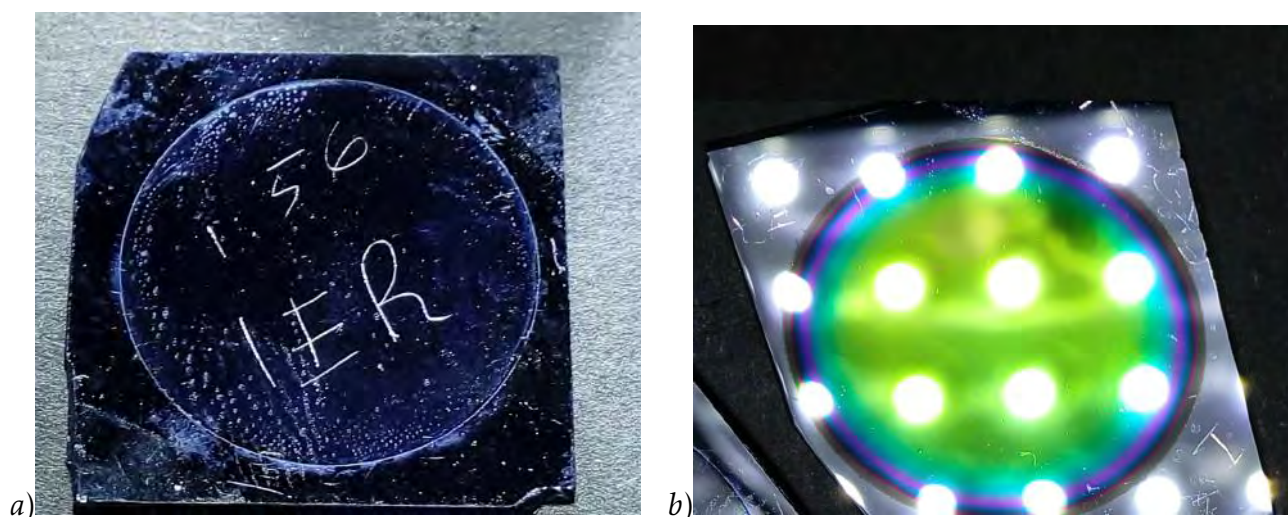


Figura 6.2: Región de ataque de la celda ocupada para la síntesis de muestras de PSi en el IER de la UNAM, a) muestra diluida, b) muestra sin diluir, estructura en arreglo de Fibonacci.

Para las primeras aproximaciones de índice de refracción se ocuparon los espectros de reflectancia experimentales medidos en el CCADET con un espectrometro UV-Vis Cari 5000, de capas simples de PSi de $1,5 \mu\text{m}$. Los mínimos fueron localizados por un programa de computadora teniendo en cuenta las discontinuidades introducidas por el cambio de lámpara en el espectro, figura 6.3.

Para conocer la profundidad del ataque en el sustrato, se obtuvieron imágenes de SEM, la

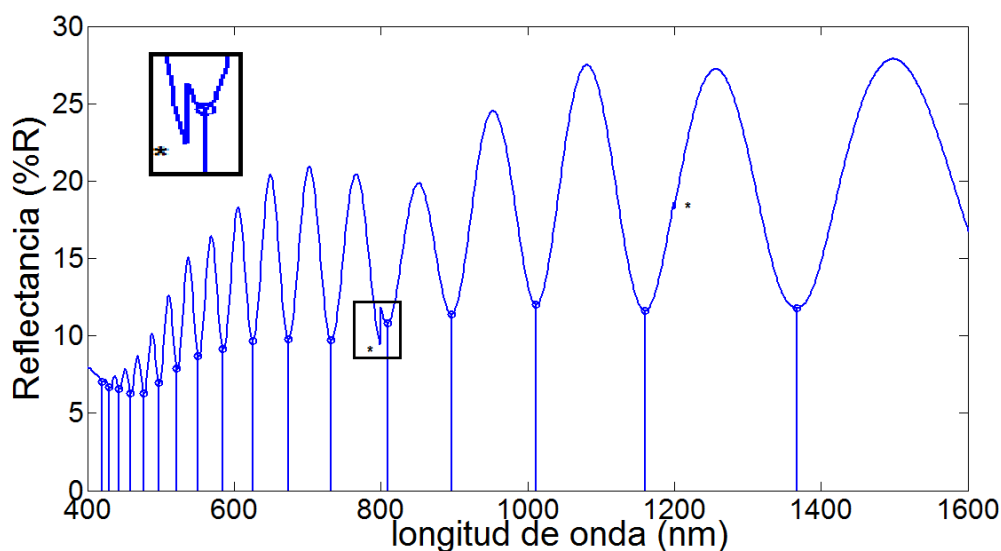


Figura 6.3: Localización de mínimos para el cálculo de los índices de refracción para una muestra de PSi de $1,5 \mu\text{m}$. El procedimiento de aproximación es válido tanto para parejas de mínimos como para parejas de máximos. El programa debe ignorar los puntos de discontinuidades debidas cambios de espejos o lámparas del dispositivo experimental, regiones marcadas con un asterisco.

figura 6.4 muestra los perfiles obtenidos para las distintas densidades de corriente, la figura a es el perfil generado por una densidad de corriente de $0,22 \pm 0,005 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ y la imagen b para una densidad de corriente de $6,05 \pm 0,005 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Se fabricaron varias muestras con diferente índice de refracción, con una incertidumbre en la profundidad relativa del orden del 1%.

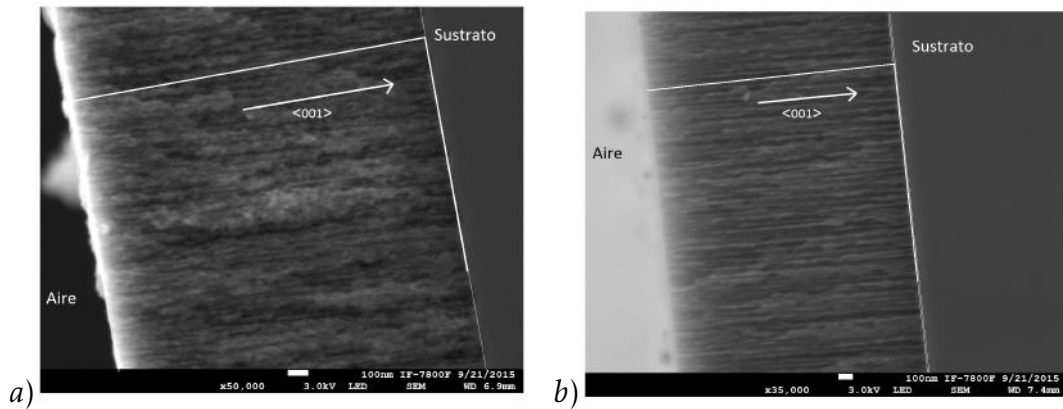


Figura 6.4: Perfiles de muestras de PSi generadas con diferentes densidades de corriente para determinar si hemos calculado correctamente las velocidades de ataque y calcular los índices de refracción. a) muestra fabricada con una densidad de corriente baja: $0,22 \pm 0,005 \frac{mA}{cm^2}$, b) muestra fabricada con una densidad de corriente alta: $6,05 \pm 0,005 \frac{mA}{cm^2}$.

6.1. Respuesta fotónica

Para hacer el ajuste de la reflectancia se caracterizó el corrimiento producido tanto por el tratamiento térmico como por la introducción de puntos cuánticos. Se calculó el corrimiento del espectro tomando como referencia la longitud de onda de la frecuencia central de la multicapa cuasiperiódica fabricando varias muestras (recuerde que al no ser constante el índice de refracción el corrimiento puede variar ligeramente para cada longitud de onda de resonancia), y se estimó cuál debería ser el espesor de las capas para obtener el eje de las brechas en la longitud de emisión de los puntos cuánticos (665 nm). En general el corrimiento depende de las características de síntesis y por lo tanto debe caracterizarse en cada laboratorio antes de fabricar muestras. La figura 6.5 muestra los espectros de una multicapa de Fibonacci de generación 8 sin ningún tratamiento (línea azul) y después del tratamiento térmico (línea roja), podemos observar un corrimiento de 30 nm resultado de un tratamiento térmico.

En las secciones anteriores se han mostrado imágenes que es necesario describir y resaltar pues forman parte de los resultados, se hará la descripción de dichas imágenes en el orden de aparición en el texto, y posteriormente se mencionan los resultados relativos a las estructuras en arreglo de Fibonacci.

- La figura 3.11 muestra la transformada de Fourier de la estructura fotónica en sucesión de Fibonacci generación 8. La figura verifica a partir de los picos bien definidos la existencia de una simetría de largo alcance y por lo tanto la formación de pseudo-brechas. La Transformada Rápida de Fourier (FFT) fue calculada en el ambiente de Matlab®. La estructura fue modelada con una condición de camino óptico de $\lambda = 510$ nm, los respectivos índices de refracción para la capa A y B, son: $n_A = 2,3596$ y $n_B = 1,6752$. La incertidumbre en el índice de refracción se considerarán como la mitad de la mínima escala debido a que fueron conseguidos de los trabajos realizados por Zeus Montiel et al. [116]. Observe que los índices de refracción son resultado de un modelo matemático

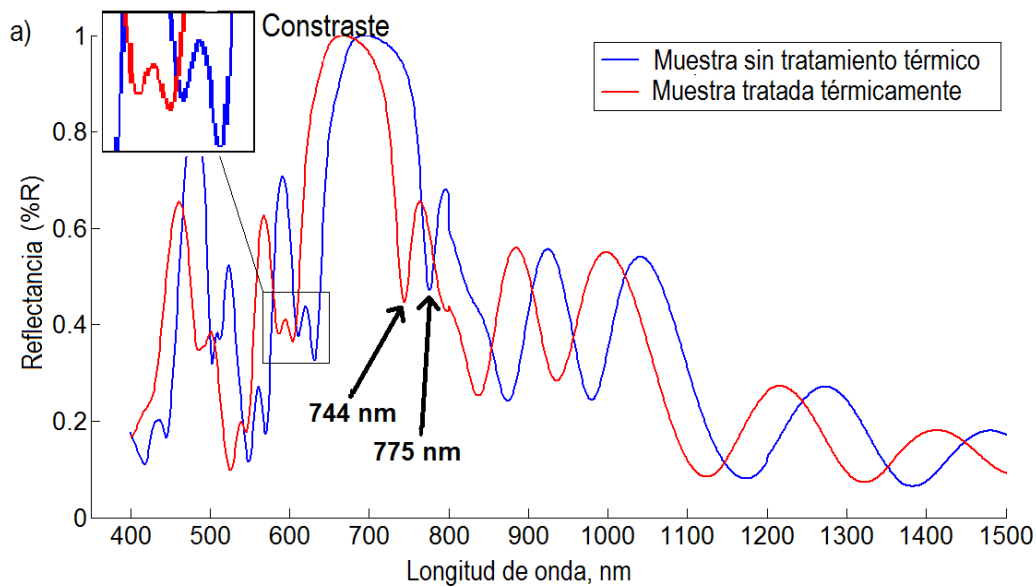


Figura 6.5: Corrimiento de 30 nm del espectro de reflectancia generado por el tratamiento térmico de 350°C por 40 minutos, dado a una muestra recién fabricada.

aplicado a mediciones directas de elipsometría, el autor no reporta los errores asociados a tales resultados.

La función $\epsilon(z)$ que simula el arreglo cuasiperiódico es una sucesión de barreras, las alturas serán iguales a los índices de refracción de la capa correspondiente de silicio poroso, es importante notar que si hacemos una curva suave, es decir, si en lugar de colocar los puntos únicamente con valores n_A y n_B , interpolamos en la interface con índices intermedios, se pierde la definición en los factores de estructura y la transformada pasa a ser la de una distribución aleatoria. Desde el punto de vista de la transformada, la existencia de regiones con índices de refracción aleatorios, aunque solo sea en la interfaz, equivale a perder la simetría de largo alcance.

- La figura 3.12 a) muestra la relación entre las energías y el vector de onda de un arreglo de Fibonacci generación 8 unidimensional, las brechas se calcularon con el método de onda plana, con las mismas condiciones que la transformada de Fourier. El algoritmo fue escrito en Matlab®, el número de puntos para el cálculo de brechas es igual al de la transformada, esto para hacer corresponder los vectores en el espacio recíproco con los de la transformada. Observamos que la simetría de largo alcance de Fibonacci generaba pseudo brechas bien definidas en la energía de la luz incidente. Estas brechas no tienen en realidad una reflectancia del 100%, la discrepancia se debe a que el método de ondas planas se basa en un algoritmo para cristales, es decir en sucesiones infinitas de capas, lo que no se cumple en las estructuras estudiadas. Se asumió un valor constante del índice de refracción como una primera aproximación.
- La figura 4.3 es una imagen de SEM de una vista superior de una muestra porosa, ocupada para asegurar que el radio promedio de los poros es mayor a 20 nm. Se trata de una capa de PSi generada con una corriente de 40 mA en una región circular diámetro $1,45 \pm 0,003 \text{ mm}$.
- El primer cálculo de la velocidad de ataque electroquímico se hizo a partir de capas simples. En las figuras: 6.4 a) se muestra el perfil de una estructura de PSi generada con una densidad de corriente de $0,22 \pm 0,005 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, y en la figura 6.4 b) el perfil corres-

ponde a una muestra sintetizada con una densidad de corriente de $6,05 \pm 0,005 \frac{mA}{cm^2}$. Se fabricaron 3 muestras para cada densidad de corriente con espesores de: $1,5 \mu m$, $1 \mu m$ y $0,5 \mu m$. El valor inicial se tomo del registro existente en el IER para que son: $v_{>} = 14,3 \frac{nm}{s}$ y $v_{<} = 1,7 \frac{nm}{s}$.

- Para obtener el mejor ajuste de los espectros de reflectancia de las multicapas en secuencia de Fibonacci experimentales y los espectro modelados, que además son los comparados en la sección de fabricación de estructuras, figura 5.5, se hizo necesario ajustar las velocidades de ataque electroquímico con ayuda de los espectros de Fibonacci y no unicamente con las muestras de capa simple. Note que en la muestra experimental los mínimos locales del espectro están mucho menos definidos que en el modelo, además longitudes de onda cortas la respuesta no se parece al espectro modelado. Esto se debe a que el medio no es homogéneo, a que las capas presentan un grado de rugosidad, al cambio en el índice de refracción del medio cuando la longitud de onda disminuye por debajo de 510 nm y a que la parte imaginaria del índice de refracción aumenta.

En la figura 6.1 se observa la sección transversal de una multicapa de silicio poroso en secuencia de Fibonacci generación 8. En las primeras muestras fabricadas los espectros de reflectancia calculados y experimentales presentaban un corrimiento del orden de 30 nm debido a una mayor incertidumbre en la determinación del camino óptico de las capas, producto del índice de refracción por el espesor. Se tuvieron que realizar ajustes en las condiciones electroquímicas hasta reproducir experimentalmente los espectros calculados con la mejor aproximación posible.

El ajuste consistió en asumir que el índice de refracción es correcto y ajustar el grosor de la capa, con ayuda de imageJ® se midieron los espesores de cada capa. Se hizo una corrección a la velocidad de ataque para cada capa, dando como resultado una velocidad dependiente de la profundidad. El resultado para las velocidades de ataque fue: $v_{>} = 11,66 \pm 0,18 \frac{nm}{s}$ y $v_{<} = 1,38 \pm 0,001 \frac{nm}{s}$. Donde $v_{>}$ es la velocidad para la densidad de corriente mayor y $v_{<}$ es la velocidad para la densidad de corriente menor. La figura 6.6, muestra una imagen de SEM de la sección transversal de una muestra después de hacer el ajuste de velocidades. Las regiones oscuras corresponden a capas de alta porosidad (bajo índice de refracción) y las regiones claras a capas de baja porosidad.

- La existencia de pseudo brechas debidas a la simetrías de largo alcance deben haber estados localizados. La figura 6.7 ejemplifica la localización del campo en las regiones del borde de la brecha para una muestra de Fibonacci generación 8 tomando en cuenta la absorción. La frecuencia de la onda incidente es de 660 nm y la estructura con condición $\frac{\lambda}{4} = \frac{490}{4}$, los índices de refracción para esa frecuencia son $n_A = 2,4036$ y $n_B = 1,6937$. El campo fue calculado con el método de Matriz de Transferencia de Ondas Planas. Al considerando que el campo incidente es una onda plana de amplitud 1, se puede observar que la estructura aumenta más de 5 veces su amplitud inicial en la región de mayor localización. En la figura observamos que las máximas amplitudes del campo están en las interfaces, en el caso de los dos picos principales la acumulación es en las regiones de menor índice de refracción. El cálculo se hizo considerando que la estructura porosa permanecerá sujeta al sustrato, es decir, no se trata de muestras autosoportadas.

Para la elección del tamaño de capa de estructuras se usó un programa para calcular el campo eléctrico en función de la longitud de onda y de la profundidad en la muestra. La figura 6.8 muestra en una escala de colores la intensidad del campo. Las líneas verticales son las

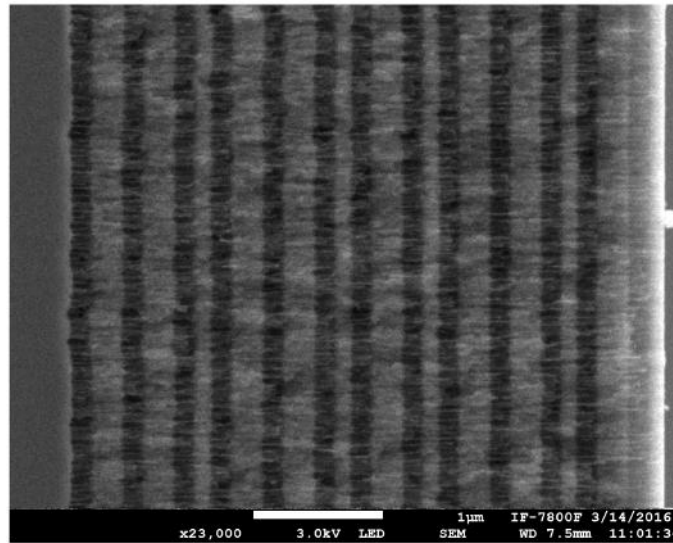


Figura 6.6: Estructura de Fibonacci Generación 8 con condición $\lambda = 510$ nm después de hacer las correcciones en las velocidades de ataque.

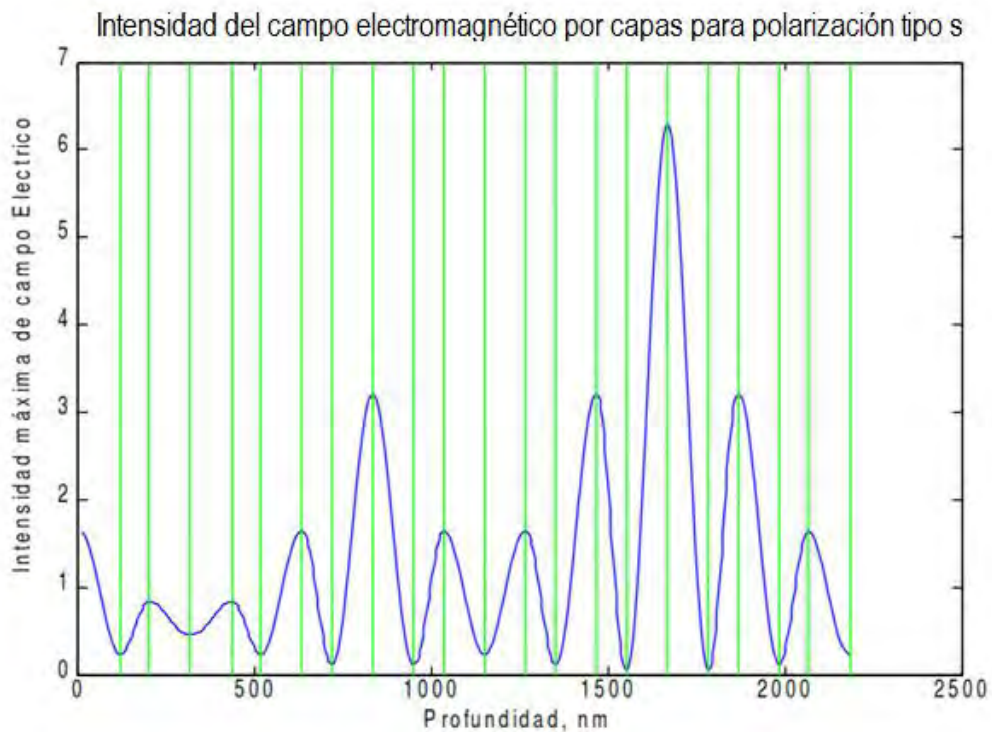


Figura 6.7: Localización del campo dentro de una estructura de Fibonacci, calculada por el método de la matriz de transferencia para una onda incidente con amplitud 1.

interfaces o cambios de porosidad, las regiones entre líneas son regiones de porosidad constante, las capas con índice n_1 tendrán anchura A y las capas con índice n_2 anchura B, en ese caso, las capas más anchas corresponden a las capas AA, las más delgadas a las capas A y las intermedias a las capas B. La escala de colores indica que mientras más corre el color al rojo mayor es la intensidad del campo y por lo tanto es un estado localizado. El incremento máximo de la amplitud del perfil se muestra en la barra lateral, donde se observa la relación creciente entre la generación y la intensidad máxima del campo.

La amplitud del perfil de las ondas dependerá tanto de la generación como del contraste. Los índices de las capas modeladas fueron los correspondientes a las capas caracterizadas experimentalmente para densidades de ataque de: $0,22 \pm 0,005 \frac{mA}{cm^2}$, para la capa de alto índice de refracción y $6,05 \pm 0,005 \frac{mA}{cm^2}$, para la de bajo índice de refracción. La figura muestra los campos modelados para muestras de generación 7 (a) y generación 8 (b), con una condición de ancho de capas de $\frac{\lambda}{4n(\lambda)} = 490$ nm. En ese caso el campo está localizado en las longitudes de onda de 669 para la generación 7 y de 664 para la generación 8. En la figura 6.8 se muestra la amplificación máxima como valor máximo de la barra lateral, es decir, la intensidad máxima es 5 veces la intensidad del campo incidente para la estructura de generación 8, en cambio en la muestra de generación 7 la amplificación es menor a tres veces.

La figura 6.9 muestra los espectros de reflectancia las multicapas de Fibonacci de generación 8 con un camino óptico de capas referente a longitudes de onda de entre 300 nm y 1400 nm. En la figura se destaca el eje de la brecha donde el campo se localizaba. Para elegir el espesor de las capas de la estructura a sintetizar, basta con hacer la intersección de una recta horizontal que representa la longitud de onda que la luz que se quiere localizar y la brecha resaltada, la longitud de onda en el eje vertical será la longitud de onda ocupada para calcular el camino óptico. Por ejemplo, si deseamos ahora una estructura que localice la luz en la longitud de onda en el vacío de 630 nm ocuparemos una longitud de onda de resonancia de 475 nm.

6.2. Fabricación de estructuras

Dado que las muestras de silicio poroso cambian su índice de refracción al recibir un tratamiento térmico y al introducir partículas en ellas. Hay un corrimiento de la reflectancia hacia el azul, el efecto es resultado de la reducción del índice, esto es resultado de que el índice de refracción del óxido de silicio es menor al índice de refracción del silicio [121].

En la figura 6.10 es posible observar ambos corrimientos, el primero por tratamiento térmico de 21 nm hacia el azul, y el segundo de 3 nm, generado por los puntos cuánticos en la superficie. Se nota además que la diferencia porcentual de los picos de reflectancia se reduce, es decir, la diferencia de reflectancia entre un punto de máxima reflectancia y uno inmediato de mínima reflectancia disminuye, esto se debe a que el contraste del índice de refracción en la estructura multicapas se ha reducido, así además de un corrimiento hay una reducción de contraste, lo que implica una disminución en la localización del campo.

En las curvas normalizadas la reducción del contraste se observa en la región de resonancia, que prácticamente desaparece en la última etapa. Disminuir el contraste tiene como consecuencia la presencia de pseudo brechas de energía menos definidas, por lo tanto podemos saber en qué momento de fabricación se encuentra la muestra activa, en otras palabras, comparando las tres curvas debido al corrimiento y al contraste podemos saber si se le ha dado tratamiento térmico o si se han introducido las partículas.

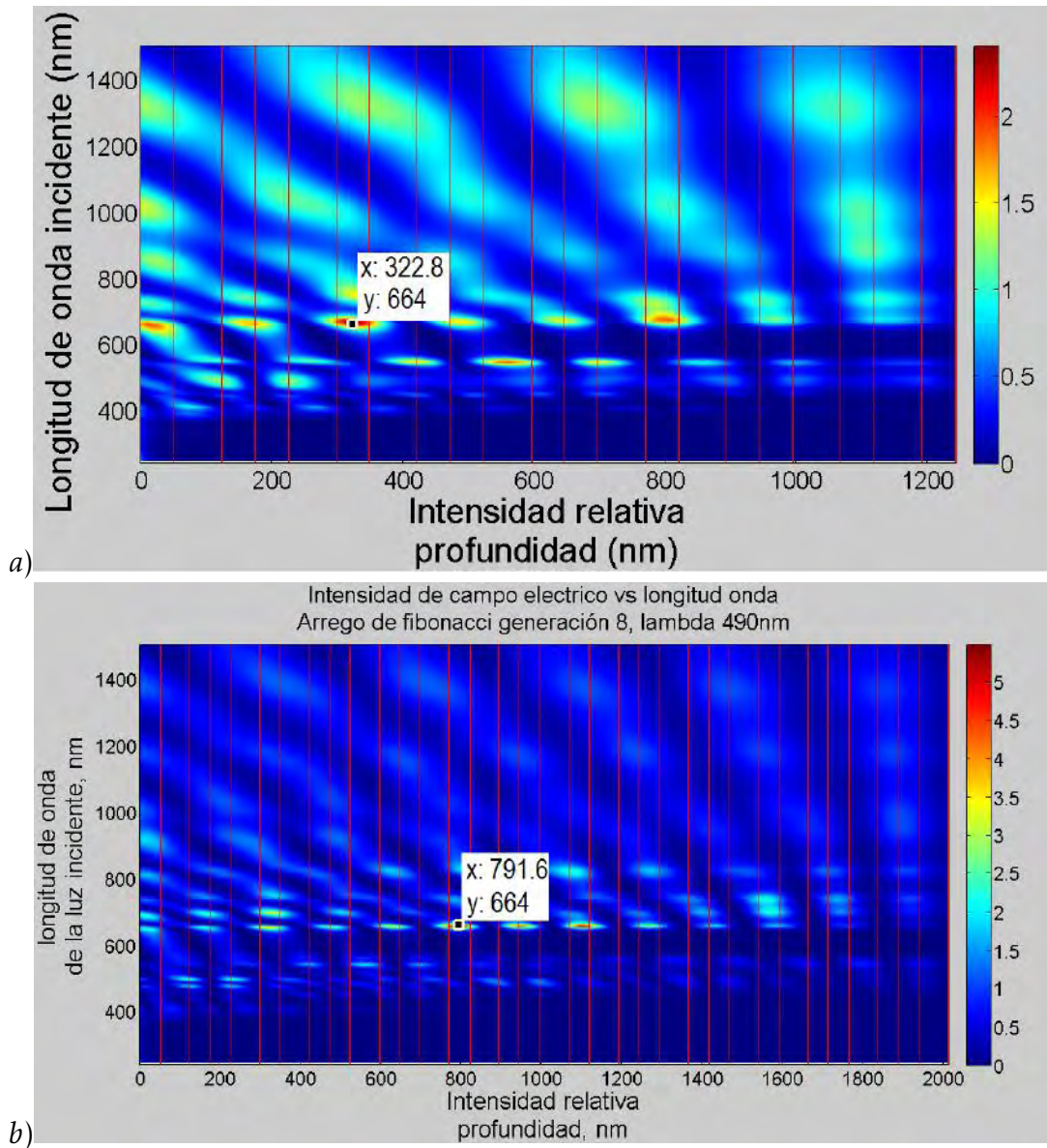


Figura 6.8: Intensidad del campo electromagnético dentro de la estructura en función de la longitud de onda de la luz incidente, calculada por el método de matriz de transferencia de ondas planas. a) FG7 y b)FG8.

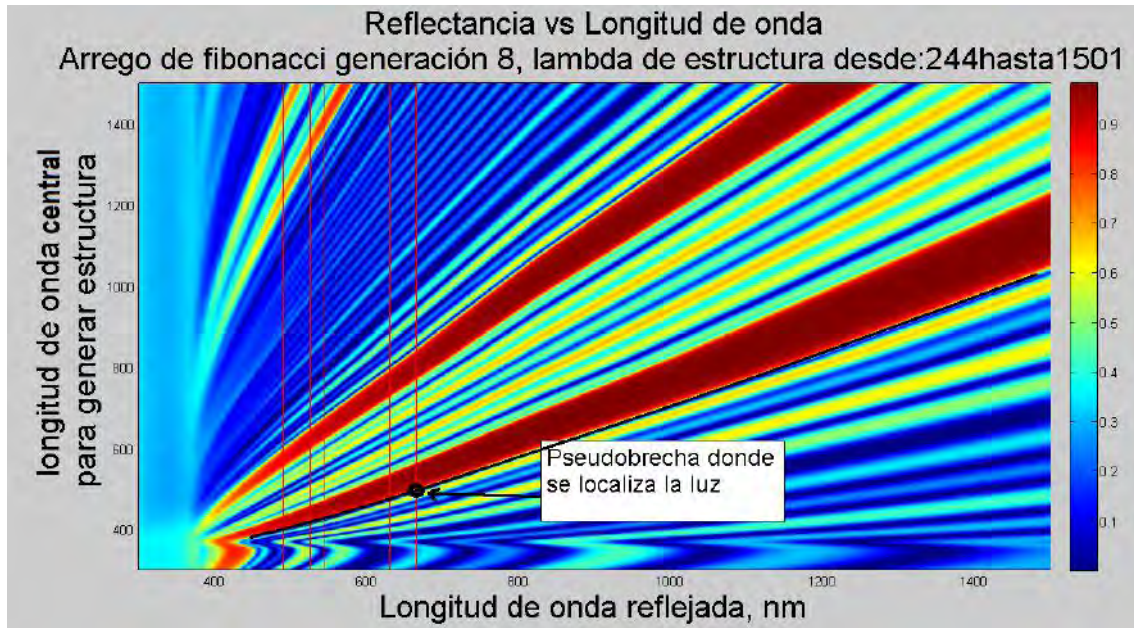


Figura 6.9: Espectros de reflectancia de las muestras FG8. La línea roja indica la banda de localización y el punto negro la región de localización de la imagen 6.8.

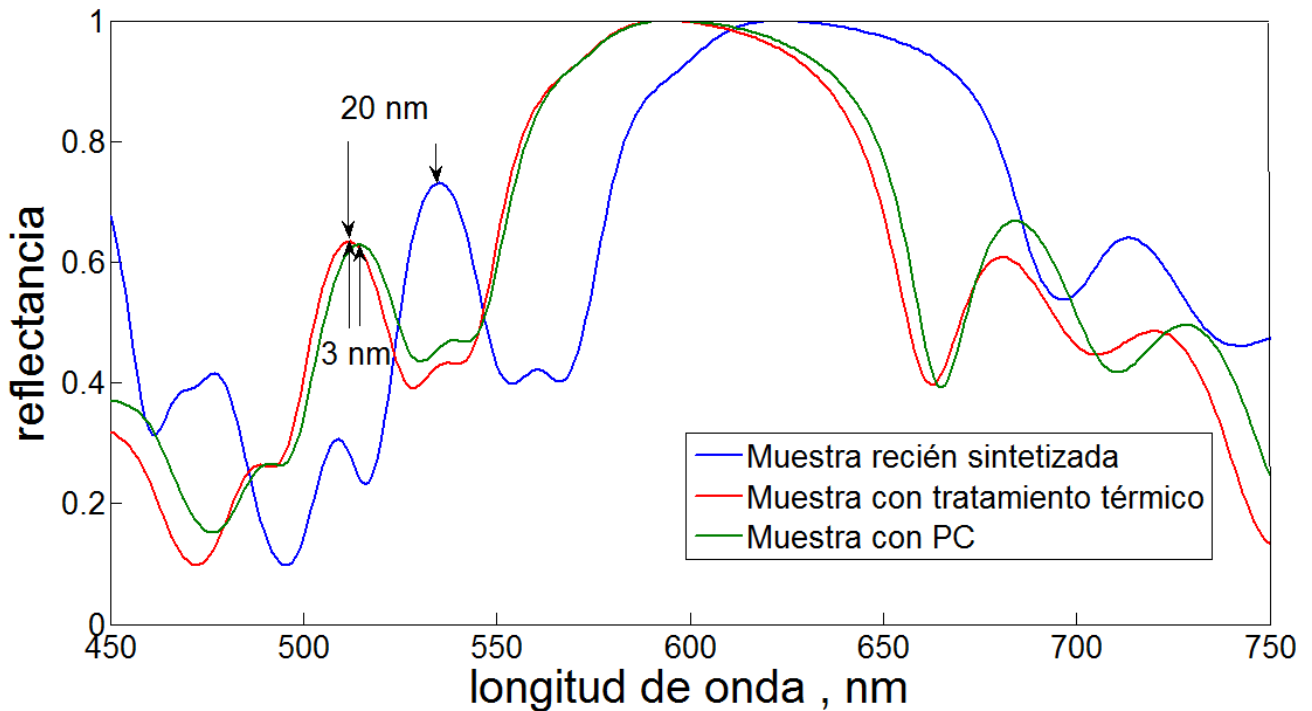


Figura 6.10: Espectro de reflectancia normalizado para muestras FG8, la línea azul corresponde a la muestra recién sintetizada, la línea verde es la muestra que ha recibido tratamiento térmico, y la línea roja en la que se han introducido los puntos cuánticos después del tratamiento. Se observa un corrimiento en el espectro y la disminución del contraste

6.3. Análisis de la respuesta óptica de los Puntos Cuánticos

Como se mencionó anteriormente para verificar que los puntos cuánticos no se han depositado únicamente en la superficie sino que se han introducido en los poros se caracterizó el espectro de excitación de los puntos en la estructura, figura 6.11. Ahí se observa que el espectro de excitación está modulado por la reflectancia o lo que es equivalente por la densidad de estados, sin embargo la excitación no crece únicamente en las regiones donde la reflectancia es máxima, lo que debería esperarse en caso de haber sido depositados únicamente en la superficie.

Las reflectancias de las muestras ocupadas durante este trabajo y su relación con el máxi-

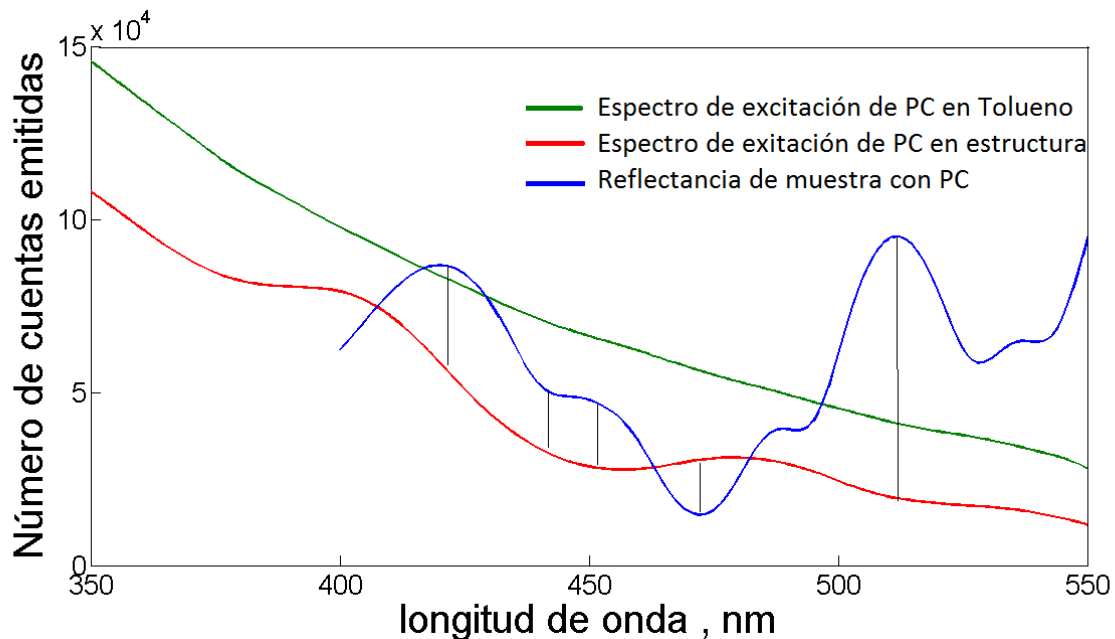


Figura 6.11: Espectro de excitación de puntos cuánticos dentro de la estructura fotónica, la línea verde es el número de cuentas de emisión de los puntos cuánticos disueltos en tolueno, la línea roja es el número de cuentas generados dentro de la estructura conservado la intensidad de luz incidente, la línea azul es la reflectancia de la estructura FG8. La reflectancia fue normalizada y después multiplicada por el valor promedio del número de cuentas solo con fines ilustrativos.

mo de emisión se muestran en la figura 6.12, donde la línea vertical indica la emisión de los puntos cuánticos en tolueno. Los espectros mostrados corresponden a las reflectancias experimentales de estructuras que han recibido un tratamiento térmico previo y sumergido en la solución de PC, la diferencia entre cada una de ellas es la condición de camino óptico o la posición del borde de las brechas, por ejemplo en la curva roja el borde de la brecha está justamente en la posición de emisión de los puntos cuánticos y en la curva negra está en una región de máxima reflectancia. Están normalizadas, pues únicamente nos interesa conocer la posición de las brechas. Las curvas normalizadas tienen la ventaja de la reproducibilidad, ya que las muestras de P*Si* que se sintetizaron, tienen tamaños pequeños y no siempre cubren la superficie de estudio en el equipo comercial, es decir, si no normalizamos las reflectancias podremos obtener una %*R* distinta aunque se midan dos muestras idénticas, ya que la proporción de la luz reflejada cambia si se deja descubierta alguna parte de la región de análisis.

Al introducir los puntos cuánticos en las estructuras hubo dos cambios importantes, el pri-

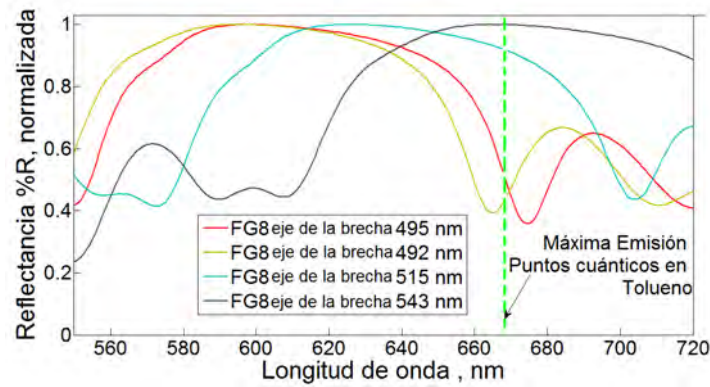


Figura 6.12: Acoplamientos estudiados de las brechas y la emisión de los puntos cuánticos, las reflectancias normalizadas fueron medidas experimentalmente con un espectrofotómetro comercial UV-Vis Cary 5000, y son de muestras que han recibido tratamiento térmico y dentro de las cuales ya están depositados los puntos cuánticos.

mero ya reportado para estructuras de Fibonacci, [6] la modificación del espectro de emisión (reducción del ancho y generación de al menos un segundo máximo) y el segundo, el corrimiento del máximo de emisión, la figura 6.13 a muestra la reducción del ancho medio de la emisión, los dos máximos locales (M_a y M_b) y el corrimiento del máximo de emisión. La anchura espectral de la luminiscencia de los puntos cuánticos en tolueno es de 32 nm, en la curva corrida al azul es de 23 nm y en el caso del corrimiento al infrarrojo es de 17 nm. La figura 6.13 b ilustra como se modificaron las curvas de la figura 6.13 a.

Los siguientes cuadros muestran las anchuras medias y los corrimientos espectrales en relación a la distancia del mínimo de reflectancia y la máxima emisión del punto cuántico en una suspensión de tolueno.

Posición Máximo de Transmitancia	Máximo de Emisión	Desviación Estándar
749	666.3	1.7
701	659.5	3.2
693	658.0	0.4
674	662.0	1.8
664	659.0	4.0

Cuadro 6.1: Tabla de valores de cambio de posición espectral del máximo de emisión dependiendo de la posición del máximo de transmitancia más cercano a la emisión de los puntos cuánticos en tolueno, 665 nm.

6.4. Discusión

Después de obtener evidencias de infiltración de PC en la estructura: corrimiento de la reflectancia (que incluye la reducción del contraste) y modulación del espectro de excitación, se estudió una de las características más mencionadas en los cristales fotónicos activos, la

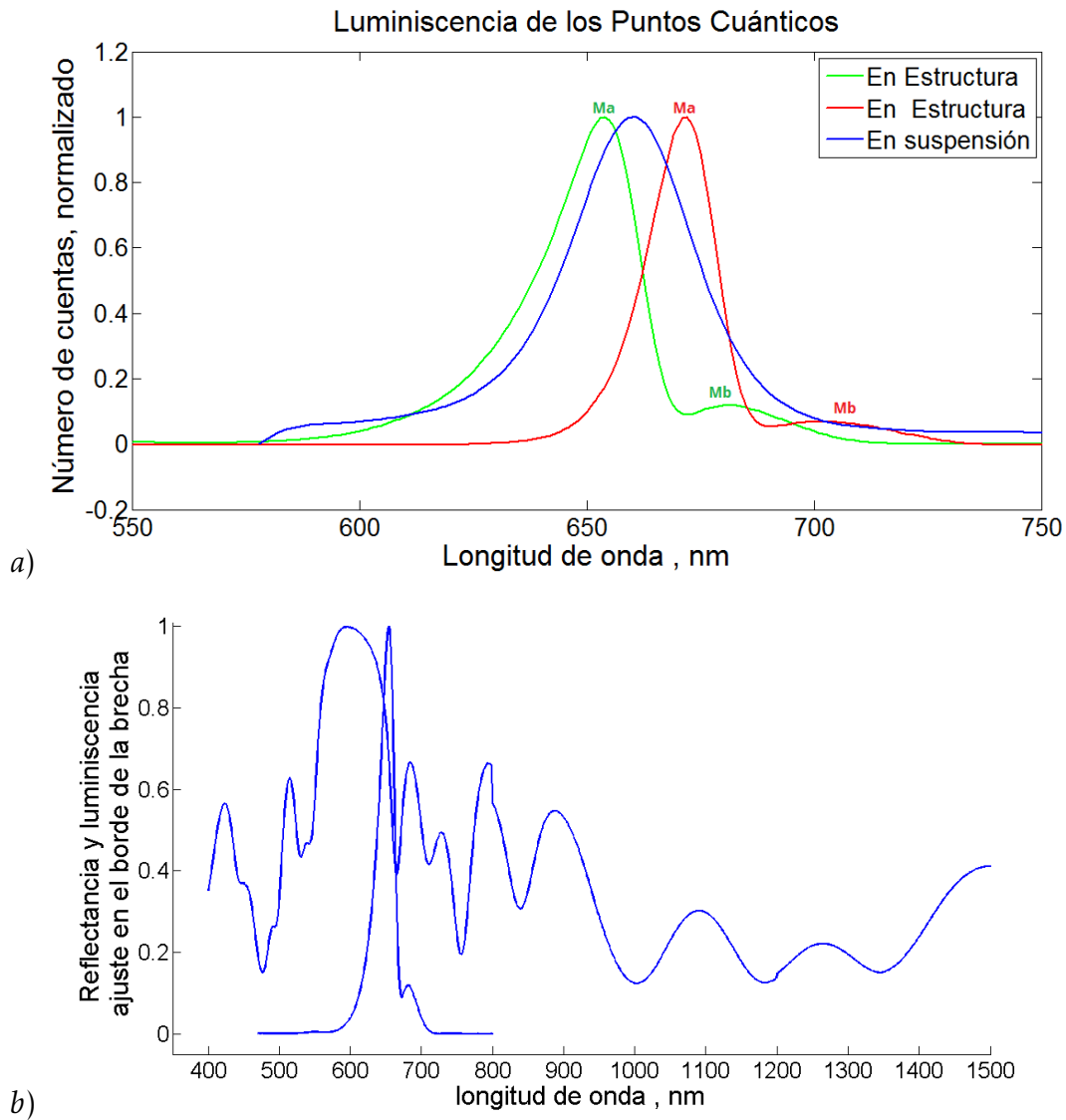


Figura 6.13: a) Espectros de emisión normalizados de los puntos cuánticos en tolueno (línea azul), y en las diferentes estructuras (líneas verde y roja). Se notan 3 cambios, la anchura de la emisión, la posición del máximo y el número de máximo locales, note que los espectros de emisión dentro de la estructura nunca se extienden en una región mayor a la de emisión del punto cuántico en tolueno. b) Acoplamiento de la luminiscencia de los espectros de a) con la estructura, se observa directamente como se modifica la emisión por la localización del borde de la brecha

Posición máximo de Transmitancia	Anchura a Media Altura	Desviación Estándar
749	31	1.8
701	28	0.7
693	26	1.6
674	19	1.2
665	24	0.8

Cuadro 6.2: Tabla de valores del cambio anchura media dependiendo de la posición del máximo de transmitancia más cercano a la emisión de los puntos cuánticos en tolueno, 665 nm.

mejora de la emisión, es decir, la reducción del ancho medio de la emisión debido a que algunas longitudes de onda no pueden viajar en el material.

En el caso de Fibonacci, a diferencia de las microcavidades aparece un segundo pico aunque más pequeño, ya que las regiones de máxima transmisión no están a la mitad de una brecha, sino de una pseudobrecha que permite que la luz se transmita parcialmente, sin embargo ambos máximos están dentro de la región de emisión de los puntos cuánticos disueltos en tolueno, como se ve en la figura 6.13. La reducción de la emisión en las pseudobrechas provoca que la emisión no sea realmente gaussiana, sin embargo también podemos medir su anchura media, la que aparentemente depende del acoplamiento de la estructura. Esto es importante por que la reducción del movimiento de los puntos cuánticos en la estructura no es el único factor que reduce la emisión, ensanchamiento Doppler [33], en ese caso la reducción del ancho espectral sería independiente de la posición de la emisión con la brecha. La reducción del ancho de emisión es indicativo de un aumento en la vida media, ya que el tiempo de transición y la dispersión energética están relacionadas por el principio de incertidumbre. Aunque no se pudieron medir los tiempos de vida media, el resultado verifica el incremento de la densidad de estados dentro de la estructura fotónica, así como la reducción de energías disponibles de emisión, vectores \vec{k} en la pseudobrecha.

La distribución de las posiciones del máximo de emisión respecto a la posición del máximo de transmitancia, figura 6.14, no es una relación lineal, lo que se corrobora con la baja correlación. Esto se debe en parte a que la densidad de estados no cambia linealmente con la distancia al borde de la brecha, y en parte a las propiedades de escalamiento mencionadas en las secciones anteriores. El error se calculó midiendo más de una vez la respuesta luminiscente en distintos puntos de la muestra.

El segundo resultado, es el cambio de la posición del máximo de emisión, la facilidad de

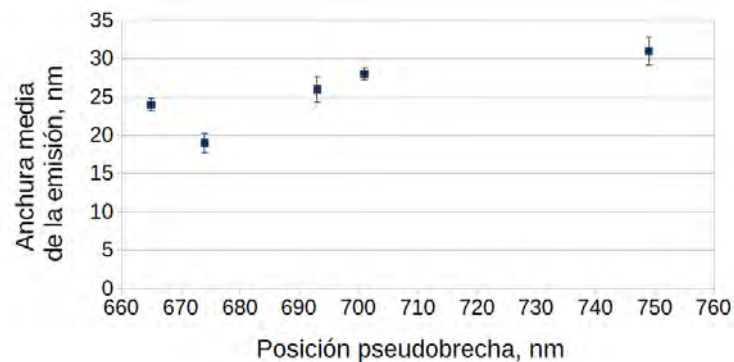


Figura 6.14: Cambio del ancho de emisión en relación al máximo de transmitancia, la distribución depende del cambio del ancho de la brecha con la frecuencia de resonancia y la densidad de estados.

fabricar muestras distintas antes de introducir las partículas permitió explorar este efecto, que tiene más que ver con la densidad de estados que con la posición de las pseudobrechas. La figura 6.15 muestra la dispersión de la relación entre la posición del máximo de emisión y el máximo de transmitancia, note que los puntos están mucho más dispersos. Esto se debe a que el arreglo fotónico de Fibonacci es muy sensible a la dirección de incidencia del haz de luz que excita (observación experimental).

Queda como trabajo a futuro: reproducir estos resultados con un mayor número de muestras aunque esto implique reducir la concentración de PC en la solución donde se sumergen y la cantidad de líquido usado. Así como estudiar la relación entre los máximos de densidad de estados y los máximos de emisión. Además de explorar la relación ya no con las brechas si no con la densidad de estados.

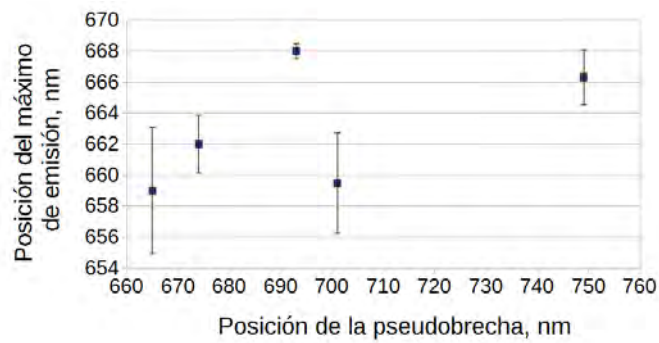


Figura 6.15: Cambio del máximo de emisión en relación al máximo de transmitancia, la imagen muestra la gran desviación estándar. Experimentalmente se observó que la medición del máximo es mucho más sensible a las condiciones de incidencia del haz luminoso, en particular al área iluminada, al punto de incidencia y a la inclinación del haz de incidencia respecto a la normal de la muestra. Eso se debe a que los puntos cuánticos no se depositan necesariamente de forma homogénea.

Capítulo 7

Conclusiones

1. Se lograron sintetizar muestras con un error experimental, en condiciones de fabricación bien caracterizadas, de 5 nm respecto a la longitud de onda de resonancia esperada y la observada, sin embargo cuando la anchura de altura media de la emisión es del orden de 30 nm, 5 nm representan la tercera parte, por lo que se debe incrementar la reproducibilidad de los espectros hasta donde sea posible.
2. Poder fabricar muestras con antelación al estudio de luminiscencia, nos permite tener una nueva variable de control: la posición de los bordes de las brechas. Esto es favorable para hacer un estudio más detallado de los efectos de la estructura en las emisiones de los puntos cuánticos, como ejemplo obtuvimos la observación del corrimiento del máximo.
3. Incrementar el contraste y la generación permite aumentar la localización del campo. Si se aumentan ambos parámetros los cambios en intensidad serán más notorios. Esto implica una mayor diferencia de porosidad entre las capas, lo que posiblemente dificulte la infiltración de puntos cuánticos.
4. Se verificó la flexibilidad de los cuasicristales para modificar la emisión de partículas en su interior y la posibilidad de introducir puntos cuánticos dentro de los poros del PSi, la reducción del ancho tiene que ver con las regiones prohibidas de propagación de la luz que coinciden con la emisión de los PC.
5. Se observó el corrimiento de los máximos de emisión de los puntos cuánticos y queda como trabajo futuro un modelo para predecir el desplazamiento respecto a la posición de los bordes de las pseudobrechas o la correlación entre la distribución de la densidad de estados con la emisión de los PC.
6. La no dependencia de la reducción del ancho espectral con la distancia a la pseudobrecha, implica que el ancho no se modifica únicamente debido a la distribución de las ondas (soluciones) prohibidas en el cuasicristal.
7. Al generar el acoplamiento correcto podemos cambiar tanto el ancho espectral como la posición del máximo y los espectros de excitación de las muestras con un método sencillo y barato.
8. Los factores de escala juegan una función importante, pues si se quiere mover la brecha de un punto a otro, habrá que considerar que el cambio de la función de densidad de estados dependerá del tamaño de las capas y por lo tanto de los factores de escala.

Bibliografía

- [1] John D Joannopoulos, Steven G Johnson, Joshua N Winn, and Robert D Meade. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Princeton university press, 2011.
- [2] Sajeev John and Tran Quang. Spontaneous emission near the edge of a photonic band gap. *Physical Review A*, 50(2):1764, 1994.
- [3] P St J Russell. Optics of floquet-bloch waves in dielectric gratings. *Applied Physics B*, 39(4):231–246, 1986.
- [4] Costas M Soukoulis. Photonic band gap materials: the "semiconductors" of the future? *Physica Scripta*, 1996(T66):146, 1996.
- [5] Shawn-Yu Lin, JG Fleming, E Chow, Jim Bur, KK Choi, and A Goldberg. Enhancement and suppression of thermal emission by a three-dimensional photonic crystal. *Physical Review B*, 62(4):R2243, 2000.
- [6] Vasilios Passias, NV Valappil, Zhou Shi, Lev Deych, AA Lisyansky, and Vinod M Menon. Luminescence properties of a fibonacci photonic quasicrystal. *Optics express*, 17(8):6636–6642, 2009.
- [7] Dmitriy S Dovzhenko, Igor L Martynov, Pavel S Samokhvalov, Igor S Eremin, Genadii E Kotkovskii, Igor P Sipailo, and Alexander A Chistyakov. Photoluminescence of cdse/zns quantum dots in a porous silicon microcavity. In *SPIE Photonics Europe*, pages 91263O–91263O. International Society for Optics and Photonics, 2014.
- [8] Michael J Serpe, Youngjong Kang, and Qiang Matthew Zhang. *Photonic Materials for Sensing, Biosensing and Display Devices*. Springer, 2016.
- [9] Yuto Moritake, Kazuyuki Nakayama, Toshihiro Suzuki, Hiroyuki Kurosawa, Toshiyuki Kodama, Satoshi Tomita, Hisao Yanagi, and Teruya Ishihara. Lifetime reduction of a quantum emitter with quasiperiodic metamaterials. *Physical Review B*, 90(7):075146, 2014.
- [10] Mahito Kohmoto, Bill Sutherland, and K Iguchi. Localization of optics: Quasiperiodic media. *Physical Review Letters*, 58(23):2436, 1987.
- [11] Kazuaki Sakoda. Enhanced light amplification due to group-velocity anomaly peculiar to two- and three-dimensional photonic crystals. *Optics express*, 4(5):167–176, 1999.
- [12] Enrique Macia. Exploiting aperiodic designs in nanophotonic devices. *Reports on Progress in Physics*, 75(3):036502, 2012.

- [13] Dov Levine and Paul J Steinhardt. Quasicrystals. i. definition and structure. *Physical Review B*, 34(2):596, 1986.
- [14] Adam Rudzinski, Anna Tyszka-Zawadzka, and Pawel Szczepanski. Simple model of the density of states in 1d photonic crystal. In *Congress on Optics and Optoelectronics*, pages 59501A–59501A. International Society for Optics and Photonics, 2005.
- [15] WJ Hsueh, SJ Wun, and CW Tsao. Branching features of photonic bandgaps in fibonacci dielectric heterostructures. *Optics Communications*, 284(7):1880–1886, 2011.
- [16] AN Poddubny and EL Ivchenko. Photonic quasicrystalline and aperiodic structures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(7):1871–1895, 2010.
- [17] E Lotfi, K Jamshidi-Ghaleh, F Moslemi, and H Masalehdan. Optical multistability in 1d photonic crystals with nonlinear thue–morse structure. *Applied Physics A*, 103(3):669–672, 2011.
- [18] Mher Ghulinyan. One-dimensional photonic quasicrystals. *arXiv preprint arXiv:1505.02400*, 2015.
- [19] D Paquet, MC Joncour, B Jusserand, F Laruelle, F Molloy, and B Etienne. Structural and optical properties of periodic fibonacci superlattices. In *Spectroscopy of Semiconductor Microstructures*, pages 223–234. Springer, 1989.
- [20] Toshimitsu Asakura. *International Trends in Optics and Photonics: ICO IV*, volume 74. Springer, 2013.
- [21] AN Poddubny and EL Ivchenko. Photonic quasicrystalline and aperiodic structures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(7):1871–1895, 2010.
- [22] Enrique Maciá and Francisco Domínguez-Adame. Physical nature of critical wave functions in fibonacci systems. *Physical review letters*, 76(16):2957, 1996.
- [23] Enrique Macia. Optical engineering with fibonacci dielectric multilayers. *Applied Physics Letters*, 73(23):3330–3332, 1998.
- [24] Godfrey Gumbs and MK Ali. Dynamical maps, cantor spectra, and localization for fibonacci and related quasiperiodic lattices. *Physical review letters*, 60(11):1081, 1988.
- [25] L Dal Negro, JH Yi, V Nguyen, Y Yi, J Michel, and LC Kimerling. Spectrally enhanced light emission from aperiodic photonic structures. *Applied Physics Letters*, 86(26):261905–261905, 2005.
- [26] Luca Dal Negro, Claudio J Oton, Zeno Gaburro, Lorenzo Pavesi, Patrick Johnson, Ad Lagendijk, Roberto Righini, Marcello Colocci, and Diederik S Wiersma. Light transport through the band-edge states of fibonacci quasicrystals. *Physical review letters*, 90(5):055501, 2003.
- [27] WJ Hsueh, CT Chen, and CH Chen. Omnidirectional band gap in fibonacci photonic crystals with metamaterials using a band-edge formalism. *Physical Review A*, 78(1):013836, 2008.
- [28] R Nava, J Tagüeña-Martínez, JA Del Rio, and GG Naumis. Perfect light transmission in fibonacci arrays of dielectric multilayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(15):155901, 2009.

- [29] Sergei V Zhukovsky. Perfect transmission and highly asymmetric light localization in photonic multilayers. *Physical Review A*, 81(5):053808, 2010.
- [30] Dan Shechtman, Ilan Blech, Denis Gratias, and John W Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters*, 53(20):1951, 1984.
- [31] Michael Baake. A guide to mathematical quasicrystals. In *Quasicrystals*, pages 17–48. Springer, 2002.
- [32] Jens-Boie Suck, Michael Schreiber, and Peter Häussler. *Quasicrystals: An introduction to structure, physical properties and applications*, volume 55. Springer Science & Business Media, 2013.
- [33] William T Silfvast. *Laser fundamentals*. Cambridge University Press, 2004.
- [34] John D Joannopoulos, Pierre R Villeneuve, Shanhui Fan, et al. Photonic crystals: putting a new twist on light. *Nature*, 386(6621):143–149, 1997.
- [35] Enrique Macia. Exploiting aperiodic designs in nanophotonic devices. *Reports on Progress in Physics*, 75(3):036502, 2012.
- [36] T Baba and T Matsuzaki. Gainasp/inp 2-dimensional photonic crystals. In *Microcavities and Photonic Bandgaps: Physics and Applications*, pages 193–202. Springer, 1996.
- [37] Peter Lodahl, A Floris Van Driel, Ivan S Nikolaev, Arie Irman, Karin Overgaag, Daniël Vanmaekelbergh, and Willem L Vos. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature*, 430(7000):654–657, 2004.
- [38] Luana Persano, Andrea Camposeo, Pompilio Del Carro, Elisa Mele, Roberto Cingolani, and Dario Pisignano. Very high-quality distributed bragg reflectors for organic lasing applications by reactive electron-beam deposition. *Optics express*, 14(5):1951–1956, 2006.
- [39] TD Happ, II Tartakovskii, VD Kulakovskii, J-P Reithmaier, M Kamp, and A Forchel. Enhanced light emission of in x ga 1- x as quantum dots in a two-dimensional photonic-crystal defect microcavity. *Physical Review B*, 66(4):041303, 2002.
- [40] Daniele Bajoni, Dario Gerace, Matteo Galli, Jacqueline Bloch, Remy Braive, Isabelle Sagnes, Audrey Miard, Aristide Lemaître, Maddalena Patrini, and Lucio Claudio Andreani. Exciton polaritons in two-dimensional photonic crystals. *Physical Review B*, 80(20):201308, 2009.
- [41] Marko Lončar, Axel Scherer, and Yueming Qiu. Photonic crystal laser sources for chemical detection. *Applied Physics Letters*, 82(26):4648–4650, 2003.
- [42] Qiye Zheng, Honggyu Kim, Runyu Zhang, Mauro Sardela, Jianmin Zuo, Manavaimaran Balaji, Sebastian Lourduoss, Yan-Ting Sun, and Paul V Braun. Epitaxial growth of three dimensionally structured iii-v photonic crystal via hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 118(22):224303, 2015.
- [43] H Wang, KP Yan, J Xie, and M Duan. Fabrication of zno colloidal photonic crystal by spin-coating method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 11(2):44–47, 2008.

- [44] Olga Ordeig, Pedro Ortiz, Xavier Munoz-Berbel, Stefanie Demming, Stephanus Buttgenbach, Cesar Fernandez-Sanchez, and Andreu Llobera. Dual photonic-electrochemical lab on a chip for online simultaneous absorbance and amperometric measurements. *Analytical chemistry*, 84(8):3546,3553, 2012.
- [45] Dieter K Schroder, R Noel Thomas, and John C Swartz. Free carrier absorption in silicon. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 13(1):180–187, 1978.
- [46] Nalin H Maniya, Sanjaykumar R Patel, and ZVP Murthy. Simulation and fabrication study of porous silicon photonic crystal. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 125(2):828–831, 2014.
- [47] Kazuaki Sakoda. *Optical properties of photonic crystals*, volume 80. Springer Science & Business Media, 2004.
- [48] Ertugrul Cubukcu, Koray Aydin, Ekmel Ozbay, Stavroula Foteinopoulou, and Costas M Soukoulis. Electromagnetic waves: Negative refraction by photonic crystals. *Nature*, 423(6940):604–605, 2003.
- [49] Toshihiko Baba. Slow light in photonic crystals. *Nature photonics*, 2(8):465–473, 2008.
- [50] J Schilling, F Müller, S Matthias, RB Wehrspohn, U Gösele, and K Busch. Three-dimensional photonic crystals based on macroporous silicon with modulated pore diameter. *Applied Physics Letters*, 78(9):1180–1182, 2001.
- [51] A Chelnokov, K Wang, S Rowson, P Garoche, and J-M Lourtioz. Near-infrared yablonovite-like photonic crystals by focused-ion-beam etching of macroporous silicon. *Applied Physics Letters*, 77(19):2943–2945, 2000.
- [52] MTHRGDM Campbell, DN Sharp, MT Harrison, RG Denning, and AJ Turberfield. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature*, 404(6773):53–56, 2000.
- [53] Susumu Noda, Masayuki Fujita, and Takashi Asano. Spontaneous-emission control by photonic crystals and nanocavities. *Nature photonics*, 1(8):449–458, 2007.
- [54] Peter Lodahl, A Floris Van Driel, Ivan S Nikolaev, Arie Irman, Karin Overgaag, Daniël Vanmaekelbergh, and Willem L Vos. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature*, 430(7000):654–657, 2004.
- [55] Dirk Englund, David Fattal, Edo Waks, Glenn Solomon, Bingyang Zhang, Toshihiro Nakaoka, Yasuhiko Arakawa, Yoshihisa Yamamoto, and Jelena Vučković. Controlling the spontaneous emission rate of single quantum dots in a two-dimensional photonic crystal. *Physical review letters*, 95(1):013904, 2005.
- [56] Shanhui Fan, Pierre R Villeneuve, JD Joannopoulos, and EF Schubert. High extraction efficiency of spontaneous emission from slabs of photonic crystals. *Physical Review Letters*, 78(17):3294, 1997.
- [57] Chao Liu, Zhenhong Jia, Xiaoyi Lv, Changwu Lv, and Fugui Shi. Enhancement of qds' fluorescence based on porous silicon bragg mirror. *Physica B: Condensed Matter*, 457:263–268, 2015.
- [58] Ulrike Woggon. *Optical properties of semiconductor quantum dots*. Springer, 1997.

- [59] Natalya A Tokranova, Steven W Novak, James Castracane, and Igor A Levitsky. Deep infiltration of emissive polymers into mesoporous silicon microcavities: nanoscale confinement and advanced vapor sensing. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(44):22667–22676, 2013.
- [60] Claudia Pacholski, Marta Sartor, Michael J Sailor, Frédérique Cunin, and Gordon M Miskelly. Biosensing using porous silicon double-layer interferometers: reflective interferometric fourier transform spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 127(33):11636–11645, 2005.
- [61] N Valappil, M Luberto, VM Menon, I Zeylikovich, TK Gayen, J Franco, BB Das, and RR Alfano. Solution processed microcavity structures with embedded quantum dots. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 5(4):184–188, 2007.
- [62] Vasilios Passias, NV Valappil, Zhou Shi, Lev Deych, AA Lisyansky, and Vinod M Menon. Luminescence properties of a fibonacci photonic quasicrystal. *Optics express*, 17(8):6636–6642, 2009.
- [63] Carlos Rios, Matthias Stegmaier, Peiman Hosseini, Di Wang, Torsten Scherer, C David Wright, Harish Bhaskaran, and Wolfram HP Pernice. Integrated all-photonic non-volatile multi-level memory. *Nature Photonics*, 9(11):725–732, 2015.
- [64] Y Chassagneux, R Colombelli, W Maineult, S Barbieri, HE Beere, DA Ritchie, SP Khanna, EH Linfield, and AG Davies. Electrically pumped photonic-crystal terahertz lasers controlled by boundary conditions. *Nature*, 457(7226):174–178, 2009.
- [65] KT Posani, V Tripathi, S Annamalai, NR Weisse-Bernstein, Sanjay Krishna, R Perahia, O Crisafulli, and OJ Painter. Nanoscale quantum dot infrared sensors with photonic crystal cavity. *Applied physics letters*, 88(15):151104, 2006.
- [66] Harald Ibach and Hans Lüth. Solid-state physics: an introduction to principles of material science. *Advanced Texts in Physics, Springer-Verlag berlin Heidelberg New York*, 2003.
- [67] Jesús Maza, Jesús Mosqueira, and José Antonio Viera. *Física del estado sólido*. Universidade. Servizo de Publiacións e Intercambio Científico, 2008.
- [68] Jenő Sólyom. *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume 1: Structure and Dynamics*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2007.
- [69] Adrian P Sutton. *Electronic structure of materials*. Clarendon Press, 1993.
- [70] Raymond C. Rumpf. *Lecture 14 (EM21) Photonic crystals (band gap materials)*. CEM lab, 2014.
- [71] Charles Kittel. Introduction to solid state physics. *University of Pennsylvania Law Review*, 154(3):477, 2005.
- [72] Leonard I Schiff. Quantum mechanics 3rd. *New York: M cGraw-Hill*, pages 61–62, 1968.
- [73] Paul Harrison and Alex Valavanis. *Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures*. John Wiley & Sons, 2016.
- [74] Philip St J Russell. Photonic band gaps. *Physics world*, 5(8):37, 1992.

- [75] Eli Yablonovitch, TJ Gmitter, and KM Leung. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Physical review letters*, 67(17):2295, 1991.
- [76] RF Cregan, BJ Mangan, JC Knight, TA Birks, P St J Russell, PJ Roberts, and DC Allan. Single-mode photonic band gap guidance of light in air. *science*, 285(5433):1537–1539, 1999.
- [77] Oskar Painter, RK Lee, Axel Scherer, A Yariv, JD O’Brien, PD Dapkus, and I Kim. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser. *Science*, 284(5421):1819–1821, 1999.
- [78] Shangping Guo. Plane wave expansion method for photonic band-gap calculation using matlab. *Manual Version*, 1, 2001.
- [79] F Graham Smith and Terry A King. Optics and photonics: an introduction, 2001.
- [80] Spectral reflectance of alas/gaas-bragg mirror. *BATOP optoelectronics*, 2016.
- [81] Thomas F Krauss, Oskar Painter, Axel Scherer, John S Roberts, and MDLR Richard. Photonic microstructures as laser mirrors. *Optical Engineering*, 37(4):1143–1148, 1998.
- [82] Yeh Pochi. Optical waves in layered media. *J. Wiley & Sons*, 1988.
- [83] Igor A Sukhoivanov and Igor V Guryev. *Photonic crystals: physics and practical modeling*, volume 152. Springer, 2009.
- [84] Z Valy Vardeny, Ajay Nahata, and Amit Agrawal. Optics of photonic quasicrystals. *Nature Photonics*, 7(3):177–187, 2013.
- [85] Steven G Johnson and John D Joannopoulos. Introduction to photonic crystals: Bloch’s theorem, band diagrams, and gaps (but no defects). *Photonic Crystal Tutorial*, pages 1–16, 2003.
- [86] Kuen-Hsien Wu, Chong-Wei Li, and Jung-Hsuan Liu. Large enhancement of ultraviolet photoresponse of silicon-nanoparticle-embedded porous silicon thin films by rapid-thermal-oxidation treatment. *Microelectronic Engineering*, 148:70–73, 2015.
- [87] SN Aisyiyah Jenie, Beatriz Prieto-Simon, and Nicolas H Voelcker. Development of l-lactate dehydrogenase biosensor based on porous silicon resonant microcavities as fluorescence enhancers. *Biosensors and Bioelectronics*, 74:637–643, 2015.
- [88] Jens U Nöckel and Franco Laeri. Hexagonal microlasers based on organic dyes in nonporous crystals. In *APS Meeting Abstracts*, volume 1, page 32007, 2000.
- [89] Hyeok-Gi Kim and Ki-Won Lee. Electrostatic gas sensor with a porous silicon diaphragm. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 219:10–16, 2015.
- [90] L Dal Negro, JH Yi, V Nguyen, Y Yi, J Michel, and LC Kimerling. Spectrally enhanced light emission from aperiodic photonic structures. *Applied Physics Letters*, 86(26):261905–261905, 2005.
- [91] M Kaliteevski, I Iorsh, S Brand, RA Abram, JM Chamberlain, AV Kavokin, and IA Shelykh. Tamm plasmon-polaritons: Possible electromagnetic states at the interface of a metal and a dielectric bragg mirror. *Physical Review B*, 76(16):165415, 2007.

- [92] W Gellermann, Mahito Kohmoto, B Sutherland, and PC Taylor. Localization of light waves in fibonacci dielectric multilayers. *Physical review letters*, 72(5):633, 1994.
- [93] Max Born et al. E. wolf principles of optics. *Pergamon Press*, 6:188–189, 1980.
- [94] RB Capaz, Belita Koiller, and SLA de Queiroz. Gap states and localization properties of one-dimensional fibonacci quasicrystals. *Physical Review B*, 42(10):6402, 1990.
- [95] Jazael Gómez. *Tesis Maestría: Efectos de la Dispersión y la Absorción en los Cálculos Numéricos de la Matriz de Transferencia y su Aplicación en Multicapas de Silicio Poroso*. Springer, 2015.
- [96] WJ Hsueh, CT Chen, and CH Chen. Omnidirectional band gap in fibonacci photonic crystals with metamaterials using a band-edge formalism. *Physical Review A*, 78(1):013836, 2008.
- [97] Mher Ghulinyan. One-dimensional photonic quasicrystals. *arXiv preprint arXiv:1505.02400*, 2015.
- [98] Marin Soljačić, Elefterios Lidorikis, Lene Vestergaard Hau, and John D Joannopoulos. Enhancement of microcavity lifetimes using highly dispersive materials. *Physical Review E*, 71(2):026602, 2005.
- [99] Elizabeth Noble, Rajesh V Nair, and BN Jagatap. Interaction between dual cavity modes in a planar photonic microcavity. *Journal of Modern Optics*, pages 1–11, 2016.
- [100] Marin Soljačić, Elefterios Lidorikis, John D Joannopoulos, and Lene Vestergaard Hau. Ultralow-power all-optical switching. *Applied Physics Letters*, 86(17):171101, 2005.
- [101] Z Valy Vardeny, Ajay Nahata, and Amit Agrawal. Optics of photonic quasicrystals. *Nature Photonics*, 7(3):177–187, 2013.
- [102] Rolf Riklund, Mattias Severin, and Youyan Liu. The thue-morse aperiodic crystal, a link between the fibonacci quasicrystal and the periodic crystal. *International Journal of Modern Physics B*, 1(01):121–132, 1987.
- [103] R Nava, V Agarwal, JA del Ri, C Wang, et al. Light transmission in quasiperiodic multilayers of porous silicon. *Journal of non-crystalline solids*, 329(1):140–143, 2003.
- [104] MS Vasconcelos, EL Albuquerque, and AM Mariz. Optical localization in quasiperiodic multilayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(26):5839, 1998.
- [105] Jingjing Zhang, Martijn Wubs, Pavel Ginzburg, Gregory Wurtz, and Anatoly V Zayats. Transformation quantum optics: designing spontaneous emission using coordinate transformations. *Journal of Optics*, 18(4):044029, 2016.
- [106] Yuto Moritake, Kazuyuki Nakayama, Toshihiro Suzuki, Hiroyuki Kurosawa, Toshiyuki Kodama, Satoshi Tomita, Hisao Yanagi, and Teruya Ishihara. Lifetime reduction of a quantum emitter with quasiperiodic metamaterials. *Physical Review B*, 90(7):075146, 2014.
- [107] George L Fischer, Robert W Boyd, Russell J Gehr, Samson A Jenekhe, John A Osaheni, John E Sipe, and Laura A Weller-Brophy. Enhanced nonlinear optical response of composite materials. *Physical review letters*, 74(10):1871, 1995.

- [108] Xiaoyong Hu, Ping Jiang, Chengyuan Ding, Hong Yang, and Qihuang Gong. Pico-second and low-power all-optical switching based on an organic photonic-bandgap microcavity. *Nature Photonics*, 2(3):185–189, 2008.
- [109] Michael J Sailor. *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [110] Olmes Bisi, Stefano Ossicini, and Lorenzo Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface science reports*, 38(1):1–126, 2000.
- [111] L Pavesi and R Guardini. Porous silicon: silicon quantum dots for photonic applications. *Brazilian Journal of physics*, 26:151–162, 1996.
- [112] Zhiya Dang, Agnieszka Banas, Sara Azimi, Jiao Song, Mark Breese, Yong Yao, Shuvan Prashant Turaga, Gonzalo Recio-Sánchez, Andrew Bettiol, and Jeroen Van Kan. Silicon and porous silicon mid-infrared photonic crystals. *Applied Physics A*, 112(3):517–523, 2013.
- [113] Jian-Ren Lai, Jen-Kuei Wu, Minh-Hang Nguyen, and Fan-Gang Tseng. Porous silicon based infrared photonic-sensor for high sensitive heavy metal ion detection. In *2015 Transducers-2015 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)*, pages 1476–1478. IEEE, 2015.
- [114] Ji-Ho Park, Luo Gu, Geoffrey Von Maltzahn, Erkki Ruoslahti, Sangeeta N Bhatia, and Michael J Sailor. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications. *Nature materials*, 8(4):331–336, 2009.
- [115] Matthew Schubert. *Tesis: Gravimetric Determination of the porosity of Porous Silicon*. The University of Western Australia, 2010.
- [116] Zeuz Montiel-González, Salvador Escobar, Rocío Nava, J Antonio Del Río, and Julia Tagüeña-Martínez. Role of an oxidant mixture as surface modifier of porous silicon microstructures evaluated by spectroscopic ellipsometry. *Scientific reports*, 6, 2016.
- [117] N Abbasirad, AA Kordbacheh, and SM Hamidi. Photonic band gap and defect mode characterization in two dimensional plasmonic and dielectric photonic crystal. 2014.
- [118] Girija Gaur, Dmitry Koktysh, and Sharon M Weiss. Porous silicon biosensors using quantum dot signal amplifiers. In *SPIE BiOS*, pages 859408–859408. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [119] Girija Gaur, Dmitry S Koktysh, and Sharon M Weiss. Immobilization of quantum dots in nanostructured porous silicon films: Characterizations and signal amplification for dual-mode optical biosensing. *Advanced Functional Materials*, 23(29):3604–3614, 2013.
- [120] Chia-Man Chou, Hsing-Tzu Cho, Vincent KS Hsiao, Ken-Tye Yong, and Wing-Cheung Law. Quantum dot-doped porous silicon metal–semiconductor metal photodetector. *Nanoscale research letters*, 7(1):1, 2012.
- [121] Joakim Riikonen, Mikko Salomaki, Jessica van Wonderen, Marianna Kemell, Wujun Xu, Ossi Korhonen, Mikko Ritala, Fraser MacMillan, Jarno Salonen, and Vesa-Pekka Lehto. Surface chemistry, reactivity, and pore structure of porous silicon oxidized by various methods. *Langmuir*, 28(28):10573–10583, 2012.