



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**Diseño multiescala y validación experimental de dispositivos  
fotónicos basados en silicio poroso.**

**T E S I S**

que para optar por el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

presenta:

**ALESSIO PALAVICINI CRUZ**

Tutor principal:

Dr. Chumin Wang Chen  
Instituto de Investigaciones en Materiales

Comité tutor:

Dra. Vicenta Sánchez Morales  
Facultad de Ciencias

Dra. Monserrat Bizarro Sordo  
Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad Universitaria, Cd. de México.

Marzo 2020



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.

Dedicada mi familia:

Araceli Cruz Rueda

Héctor Alfredo Palavicini Urzáis

Nadia Palavicini Cruz

## **Agradecimientos**

Agradezco al Dr. Chumin Wang Chen por su tutoría durante mi Doctorado.

A la Dra. Vicenta Sánchez Morales y a la Dra. Monserrat Bizarro Sordo por su guía como miembros del Comité Tutor.

A los miembros del jurado Dra. Renela María Valladares McNelis, Dr. Miguel Cruz Irisson, Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón y Dr. Luis Rodríguez Fernández por sus comentarios sobre esta tesis.

A los Técnicos Académicos del IIM: Dr. Omar Novelo Peralta por la obtención de imágenes de microscopía electrónica, Mtro. Alberto López Vivas, Lic. Omar Alejandro Pompa García y Cain González Sánchez por mantener en perfecto funcionamiento del equipo de cómputo y software.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por mi beca de posgrado y por el apoyo otorgado a través del proyecto CONACyT-252943.

A la Coordinación General de Estudios de Posgrado de la UNAM por el financiamiento otorgado a través del PAEP para presentar mis trabajos de investigación en congresos nacionales e internacionales.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM por su apoyo para la adquisición de consumibles y equipo de laboratorio, a través de los proyectos PAPIIT-106317 y PAPIIT-110020.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) por permitir el uso de la supercomputadora Miztli. En especial, a la M. en I. Lourdes Yolanda Flores Salgado y a la Ing. Silvia Elizabeth Frausto del Río de la DGTIC por su ayuda.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la UNAM.

## **RESUMEN**

En esta tesis presentamos un diseño híbrido de dispositivos fotónicos que combina cálculos cuánticos *ab initio* con teoría clásica de electromagnetismo y predice las propiedades electrónicas y fotónicas de heteroestructuras basadas en silicio poroso. Este diseño multiescala tiene la virtud de establecer una relación entre propiedades macroscópicas medibles en el laboratorio y el ordenamiento atómico en una estructura no periódica. Por otro lado, verificamos el diseño mediante la síntesis de muestras de multicapas de silicio poroso y su caracterización con microscopía electrónica de barrido y espectrofotometría infrarroja. Los resultados revelan una buena concordancia entre la predicción teórica y las mediciones obtenidas en reflectores omnidireccionales y cavidades resonantes de Fabry-Pérot. Creemos que el método presentado en esta tesis podría ser útil en el diseño de dispositivos fotónicos más complejos.

## **ABSTRACT**

We present in this thesis a hybrid design of photonic devices which combines *ab initio* quantum calculations with classical electromagnetic theory and predicts the electronic and photonic properties of porous silicon-based heterostructures. This multiscale design has the advantage of relating measurable, macroscopic properties with the atomic ordering of a non-periodic structure. We also verified the design by synthesizing porous silicon multilayer samples and characterizing them with scanning electron microscopy and infrared spectrophotometry. The results revealed good agreement between theoretical prediction and the measurements obtained from omnidirectional reflectors and Fabry-Pérot resonant cavities. We believe the method presented here might be useful for designing more complex photonic devices.

# Contenido

Agradecimientos	1
<b>RESUMEN .....</b>	<b>2</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>2</b>
<b>CONTENIDO .....</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 1 TEORÍA MICROSCÓPICA DE SÓLIDOS .....</b>	<b>6</b>
<i>1.1 Bandas electrónicas y fotónicas .....</i>	<i>6</i>
<i>1.2 Cálculos a primeros principios.....</i>	<i>11</i>
<i>1.3 Método de matriz de transferencia.....</i>	<i>17</i>
<b>CAPÍTULO 2 SEMICONDUCTORES POROSOS.....</b>	<b>23</b>
<i>2.1 Síntesis de silicio poroso.....</i>	<i>23</i>
<i>2.2 Métodos de caracterización.....</i>	<i>43</i>
<i>2.3 Estudio teórico-experimental de su oxidación .....</i>	<i>46</i>
<b>CAPÍTULO 3 DISPOSITIVOS FOTÓNICOS .....</b>	<b>51</b>
<i>3.1 Diseño ab initio de reflectores dieléctricos .....</i>	<i>51</i>
<i>3.2 Construcción de heteroestructuras fotónicas .....</i>	<i>57</i>
<i>3.3 Cavidades resonantes de Fabry-Pérot .....</i>	<i>64</i>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>68</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>70</b>

# Introducción

En la ciencia de materiales uno de los grandes retos ha sido el de crear nuevos materiales a partir de un diseño ab initio. Hoy en día, aun con el vertiginoso desarrollo del cómputo, el diseño de materiales y dispositivos a escala atómica sigue y seguirá siendo un sueño al menos por las próximas 7 décadas, si la ley de Moore sigue siendo válida y usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) con escalamiento lineal. Cabe mencionar que dicha teoría es el método ab initio más rápido conocido hoy día para abordar sistemas de aproximadamente un millón de átomos con la capacidad de cómputo actual. Una alternativa es desarrollar el diseño empezando con cálculos ab initio para obtener propiedades de los diferentes componentes del dispositivo y esa información servirá para alimentar el diseño macroscópico de dicho dispositivo.

El estudio de los sólidos ha mostrado que existe una estrecha relación entre el ordenamiento de los átomos en un sólido y sus propiedades macroscópicas. Por ejemplo, los sólidos cristalinos han sido la base de la microelectrónica actual y de muchos dispositivos semiconductores. En otro extremo, los semiconductores amorfos se han utilizado por ejemplo en la elaboración de celdas solares, ya que la absorción de fotones en estos materiales no está limitada por las reglas de selección debido a la ausencia del espacio recíproco. Entre estos dos extremos se encuentran los materiales aperiódicos cuyas características están comenzando a ser exploradas con el objeto de diseñar nuevos dispositivos.

Entre los semiconductores más utilizados hoy en día se encuentra el silicio, debido a que su brecha energética es suficientemente grande como para mantener sus propiedades electrónicas semiconductoras aún a temperaturas relativamente elevadas. Más aún, el óxido de silicio es uno de los mejores aislantes, lo cual facilita la fabricación de transistores de efecto de campo basados en la estructura metal-óxido-semiconductor (MOSFET). Se encontró que es posible producir silicio poroso a partir del silicio cristalino mediante ataque electroquímico [Uhlir 1956] y que éste tiene propiedades cualitativamente diferentes a las de su contraparte cristalina [Goesele 1992], por ejemplo, el silicio poroso tiene una foto y electroluminiscencia de varios órdenes de magnitud mayor que la del silicio cristalino [Canham 1990].

El silicio poroso tiene aplicaciones en distintos rubros tecnológicos; en primer lugar, como emisor de luz cuya longitud de onda va desde el amarillo hasta la del azul, dependiendo de la morfología de sus poros. En segundo lugar, como sensores de gases o moléculas biológicas aprovechando la extensa área superficial, del orden de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Además, se pueden integrar fácilmente dichos sensores de silicio poroso con dispositivos de procesamiento de señales mediante las técnicas de producción existentes hoy en día. En general, la adsorción de gases o líquidos por parte del silicio poroso modifica sus propiedades ópticas y/o eléctricas, las cuales pueden ser detectadas por un pequeño circuito adyacente. Además, el silicio poroso tiene la virtud de provenir de un material abundante en la corteza terrestre, de ser compatible con la microelectrónica actual y con tejido biológico, así como la de tener un índice de refracción variable por construcción.

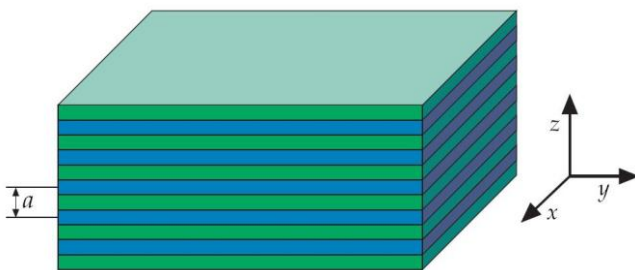
Uno de los objetivos de esta investigación fue diseñar dispositivos ópticos basándose en un modelado multiescala, combinando la teoría del funcional de la densidad con la teoría electromagnética clásica. Este diseño se verificó experimentalmente sintetizando muestras de multicapas de silicio poroso por medio del ataque químico y midiendo sus propiedades para comprobar experimentalmente las predicciones teóricas. Los dispositivos ópticos diseñados y elaborados para esta tesis fueron un reflector omnidireccional de amplio espectro y una cavidad resonante de Fabry-Pérot. El diseño ab initio de dispositivos presentado aquí ejemplifica el proceder deseado por generaciones de investigadores en el área de la Ciencia de Materiales.

# Capítulo 1 Teoría Microscópica de Sólidos

Los materiales sólidos son estructuras formadas por átomos que se encuentran alrededor de posiciones de equilibrio bien definidas. En el caso de los sólidos cristalinos, dichas estructuras tienen periodicidad espacial y, en consecuencia, las energías permitidas de sus excitaciones, tales como electrones, fotones, fonones, etc. forman bandas que veremos en la primera sección del capítulo. Además, para estudiar el comportamiento fotónico en superestructuras formadas por secciones de distintos materiales cuyo tamaño característico es del orden de micras, es necesario un enfoque macroscópico en el cual dichas estructuras se modelan usando teoría electromagnética clásica considerándolas como cristales fotónicos y en nuestro caso usaremos el método de la matriz de transferencia que se detallará en la segunda sección del capítulo. Más adelante, veremos que la permitividad eléctrica de cada uno de los materiales que forman la heteroestructura se estudia desde una perspectiva microscópica, ya que por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) podemos obtener dicha cantidad.

## 1.1 Bandas electrónicas y fotónicas

Un cristal fotónico unidimensional es una estructura formada por múltiples capas, apiladas una sobre otra, donde cada capa de espesor  $d$  tiene una longitud óptica ( $\ell = \eta d$ ) distinta y se repiten en forma periódica, como se muestra en la Figura 1.1 donde la función dieléctrica de la estructura varía sólo a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie de la multicapa. Lord Rayleigh publicó el primer estudio óptico de una estructura como ésta en 1887 usando ondas planas y considerando la suma de las múltiples reflexiones y refracciones en cada interfase. Esta estructura llamada multicapa está hecha con dos tipos de capas que se alternan. El comportamiento óptico de la multicapa se puede modificar de modo que se comporte como espejo dieléctrico o filtro para un cierto rango de frecuencias [Hecht 2002].



**Figura 1.1** Multicapa dieléctrica que se puede considerar como cristal fotónico unidimensional, puesto que la función dieléctrica que la describe varía en la dirección  $z$ .

La multicapa es un cristal fotónico de una dimensión, porque el índice de refracción, o más específicamente la función dieléctrica de la estructura, varía sólo a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie de la multicapa. Los cristales fotónicos poseen características análogas a los sólidos cristalinos. Los electrones en las estructuras cristalinas se mueven a través del potencial eléctrico de los núcleos ordenados periódicamente mientras que los fotones en los cristales fotónicos se desplazan a través de un material que tiene periodicidad mesoscópica,



específicamente en la función dieléctrica. Esto da lugar a bandas de energía permitidas y prohibidas para los fotones, en similitud con las bandas electrónicas en los cristales [Joannopoulos 2008].

### • Cristales fotónicos

Consideremos un haz de luz que se propaga a través de un cristal fotónico unidimensional como el de la Figura 1.1 cuya función dieléctrica  $\varepsilon(\mathbf{r})$  varía a lo largo del eje  $z$ , manteniendo su valor en el plano XY. En cada capa se tiene que el índice de refracción es  $\eta(\mathbf{r}) = \sqrt{\varepsilon(\mathbf{r})\mu(\mathbf{r})} \approx \sqrt{\varepsilon(\mathbf{r})}$  para materiales no magnéticos.

Ahora consideremos una onda electromagnética linealmente polarizada que se propaga en la dirección perpendicular a la superficie del cristal. El campo eléctrico de dicha onda está dado por la parte real de la función compleja  $E(z,t)$  y a partir de las ecuaciones de Maxwell se puede obtener una ecuación de onda dada por

$$\frac{c^2}{\varepsilon(z)} \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}. \quad (1.1.1)$$

En el caso de un cristal fotónico unidimensional, la función dieléctrica cumple la condición  $\varepsilon(z) = \varepsilon(z+a)$ , donde  $a$  es la distancia entre capas iguales y entonces  $1/\varepsilon(z)$  es también periódica con el mismo periodo  $a$ , por lo que se puede expandir en series de Fourier, con coeficientes  $\kappa_m$

$$\frac{1}{\varepsilon(z)} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \kappa_m \exp\left(i \frac{2\pi m}{a} z\right). \quad (1.1.2)$$

Las ondas electromagnéticas dentro de un cristal fotónico obedecen el teorema de Bloch, al igual que las funciones de onda de electrones que se mueven en un potencial periódico, de modo que sus modos propios se pueden expresar como

$$E_k(z,t) = \exp(ikz) u_k(z) \exp(-i\omega_k t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_m \exp\left[i\left(k + \frac{2\pi m}{a}\right)z - i\omega_k t\right] \quad (1.1.3)$$

donde  $u_k(z+ma) = u_k(z)$  está expandida con coeficientes de Fourier  $E_m$  en el lado derecho de la Ecuación (1.1.3). Como primera aproximación, nos quedamos sólo con los términos  $m=0, \pm 1$  en la Ecuación (1.1.2),

$$\frac{1}{\varepsilon(z)} \approx \kappa_0 + \kappa_1 e^{i\frac{2\pi}{a}z} + \kappa_{-1} e^{-i\frac{2\pi}{a}z}, \quad (1.1.4)$$

y sustituyendo (1.1.3) y (1.1.4) en la ecuación (1.1.1) se obtiene

$$\kappa_1 \left[ k + \frac{2(m-1)\pi}{a} \right]^2 E_{m-1} + \kappa_{-1} \left[ k + \frac{2(m+1)\pi}{a} \right]^2 E_{m+1} \approx \left[ \frac{\omega_k^2}{c^2} - \kappa_0 \left( k + \frac{2m\pi}{a} \right)^2 \right] E_m. \quad (1.1.5)$$

Tomemos  $m=0$

$$E_0 \approx \frac{c^2}{\omega_k^2 - \kappa_0 c^2 k^2} \left[ \kappa_1 \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 E_{-1} + \kappa_{-1} \left( k + \frac{2\pi}{a} \right)^2 E_1 \right], \quad (1.1.6)$$

y  $m=-1$

$$E_{-1} \approx \frac{c^2}{\omega_k^2 - \kappa_0 c^2 (k - 2\pi/a)^2} \left[ \kappa_1 \left( k - \frac{4\pi}{a} \right)^2 E_{-2} + \kappa_{-1} k^2 E_0 \right]. \quad (1.1.7)$$

De la Ecuación (1.1.6) vemos que, si  $\omega_k^2 \approx \kappa_0 c^2 k^2$ , el término  $E_0$  es dominante y si además  $k \approx |k - 2\pi/a|$ , es decir  $k \approx \pi/a$ , de la Ecuación (1.1.7) se observa que  $E_{-1}$  predomina en la expansión (1.1.4). En este caso, podemos despreciar  $E_1$  y  $E_{-2}$  en las ecuaciones (1.1.6) y (1.1.7), obteniendo las ecuaciones acopladas

$$(\omega_k^2 - \kappa_0 c^2 k^2) E_0 - \kappa_1 c^2 \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 E_{-1} \approx 0 \quad (1.1.8)$$

y

$$-\kappa_{-1} c^2 k^2 E_0 + \left[ \omega_k^2 - \kappa_0 c^2 \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right] E_{-1} \approx 0. \quad (1.1.9)$$

Las ecuaciones (1.1.8) y (1.1.9) tienen solución no trivial si su determinante es cero,

$$\begin{vmatrix} \omega_k^2 - \kappa_0 c^2 k^2 & -\kappa_1 c^2 (k - 2\pi/a)^2 \\ -\kappa_{-1} c^2 k^2 & \omega_k^2 - \kappa_0 c^2 (k - 2\pi/a)^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (1.1.10)$$

Haciendo el cambio de variable  $h \equiv k - \pi/a$ , se tiene

$$\begin{vmatrix} \omega_k^2 - \kappa_0 c^2 (h + \pi/a)^2 & -\kappa_1 c^2 (h - \pi/a)^2 \\ -\kappa_{-1} c^2 (h + \pi/a)^2 & \omega_k^2 - \kappa_0 c^2 (h - \pi/a)^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (1.1.11)$$

$$\Rightarrow [\omega_k^2 - \kappa_0 c^2 (\xi + \pi/a)^2][\omega_k^2 - \kappa_0 c^2 (h - \pi/a)^2] - [\kappa_1 c^2 (h - \pi/a)^2][\kappa_{-1} c^2 (h + \pi/a)^2] = 0, \quad (1.1.12)$$

$$\Rightarrow \omega_k^4 - \kappa_0 c^2 \left[ \left( h + \frac{\pi}{a} \right)^2 + \left( h - \frac{\pi}{a} \right)^2 \right] \omega_k^2 + c^4 (\kappa_0^2 - |\kappa_1|^2) \left( h^2 - \frac{\pi^2}{a^2} \right)^2 = 0, \quad (1.1.13)$$

$$\Rightarrow \omega_k^4 - 2\kappa_0 c^2 \left( h^2 + \frac{\pi^2}{a^2} \right) \omega_k^2 - c^4 (\kappa_0^2 - |\kappa_1|^2) \left( h^2 - \frac{\pi^2}{a^2} \right)^2 = 0, \quad (1.1.14)$$

donde  $\kappa_{-1} = \kappa_1^*$  ya que  $\varepsilon(z)$  es real. Resolviendo la ecuación de segundo grado (1.1.14) para  $\omega_k^2$  se obtiene

$$\omega_k^2 = \kappa_0 c^2 (h^2 + \pi^2/a^2) \pm \sqrt{\kappa_0^2 c^4 (h^2 + \pi^2/a^2)^2 - c^4 (\kappa_0^2 - |\kappa_1|^2) (h^2 - \pi^2/a^2)^2} . \quad (1.1.15)$$

Como  $k \approx \pi/a$ , es decir  $|h| \ll \pi/a$ , entonces

$$\omega_k^2 = \kappa_0 c^2 \frac{\pi^2}{a^2} \pm \sqrt{4\kappa_0^2 c^4 h^2 \frac{\pi^2}{a^2} + c^4 |\kappa_1|^2 \frac{\pi^4}{a^4}} , \quad (1.1.16)$$

$$\Rightarrow \omega_k^2 = \kappa_0 c^2 \frac{\pi^2}{a^2} \pm c^2 \frac{\pi^2}{a^2} |\kappa_1| \sqrt{1 + \frac{4\kappa_0^2 h^2}{|\kappa_1|^2 \pi^2/a^2}} . \quad (1.1.17)$$

Expandiendo la raíz cuadrada en la ecuación (1.1.17) en series de Taylor y tomando sólo los primeros términos, se tiene

$$\omega_k^2 \approx c^2 \frac{\pi^2}{a^2} \left[ \kappa_0 \pm |\kappa_1| \left( 1 + \frac{2\kappa_0^2 h^2}{|\kappa_1|^2 \pi^2/a^2} \right) \right] = c^2 \frac{\pi^2}{a^2} \left[ \kappa_0 \pm |\kappa_1| \pm \frac{2\kappa_0^2 h^2}{|\kappa_1| \pi^2/a^2} \right] , \quad (1.1.18)$$

$$\Rightarrow \omega_k^2 \approx c^2 \frac{\pi^2}{a^2} (\kappa_0 \pm |\kappa_1|) \left[ 1 \pm \frac{2\kappa_0^2 h^2}{(\kappa_0 \pm |\kappa_1|) |\kappa_1| \pi^2/a^2} \right] , \quad (1.1.19)$$

$$\therefore \omega_k \approx c \frac{\pi}{a} \sqrt{\kappa_0 \pm |\kappa_1|} \sqrt{1 \pm \frac{2\kappa_0^2 h^2}{(\kappa_0 \pm |\kappa_1|) |\kappa_1| \pi^2/a^2}} . \quad (1.1.20)$$

Expandiendo nuevamente la segunda raíz cuadrada de la ecuación (1.1.20) en series de Taylor y teniendo en cuenta  $h \equiv k - \pi/a$ , se tiene

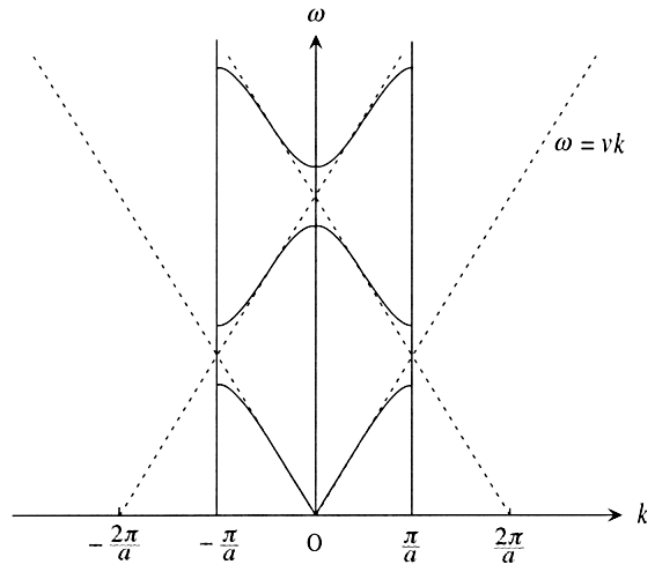
$$\omega_k \approx c \frac{\pi}{a} \sqrt{\kappa_0 \pm |\kappa_1|} \pm \frac{\kappa_0^2 \sqrt{\kappa_0 \pm |\kappa_1|}}{(\kappa_0 \pm |\kappa_1|) |\kappa_1|} \frac{ac}{\pi} \frac{(k - \pi/a)^2}{|\kappa_1|} . \quad (1.1.21)$$

Esta última ecuación (1.1.21) establece que no existen soluciones en el intervalo dado por

$$\frac{\pi c}{a} \sqrt{\kappa_0 - |\kappa_1|} < \omega < \frac{\pi c}{a} \sqrt{\kappa_0 + |\kappa_1|} , \quad (1.1.22)$$

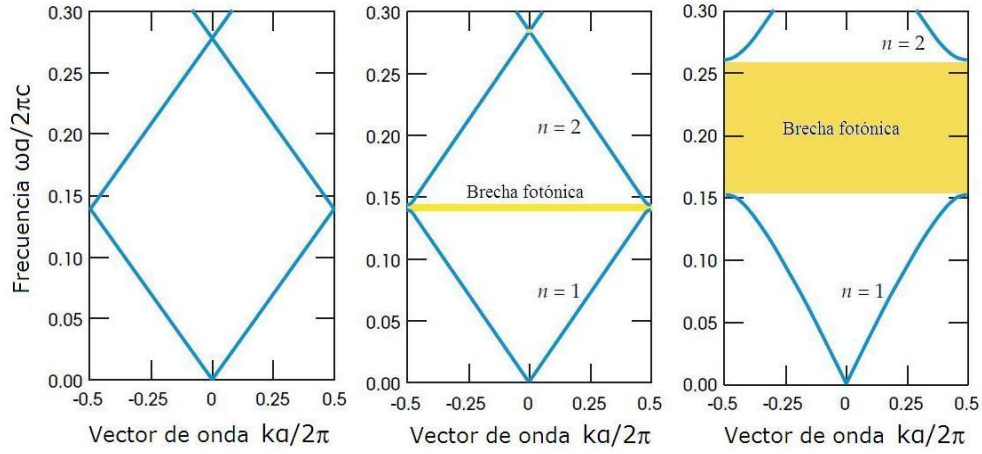
por lo que hay una banda prohibida en analogía con las brechas electrónicas [Sakoda 2001]. La Figura 1.2 muestra la relación de dispersión, también llamadas líneas de luz, para un cristal fotónico unidimensional, donde se aprecian las bandas de frecuencia permitidas y prohibidas, así como la solución analítica (1.1.21) alrededor de  $k \approx \pi/a$ . Las líneas punteadas corresponden a la relación de dispersión  $\omega(k) = ck/\eta = \nu k$  para un medio homogéneo, mientras que en un material

con variación periódica de  $\varepsilon$ , las líneas sólidas adquieren una curvatura en los bordes de las zonas de Brillouin, en las que la velocidad de grupo igual a cero.



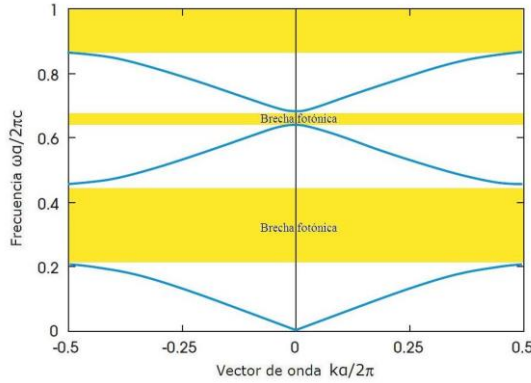
**Figura 1.2** Bandas de frecuencia ( $\omega$ ) permitida representada por líneas sólidas para un cristal fotónico unidimensional y las líneas punteadas corresponden a la relación de dispersión fotónica en una estructura efectiva uniforme [Sakoda, 2001].

Como  $k$  se repite después de la zona de Brillouin, las líneas se doblan hacia dentro cuando llegan a la orilla de la zona, como se observa en la Figura 1.3, lado izquierdo. En el centro de la misma figura se encuentra la estructura de bandas para una multicapa con dos subcapas alternadas con índices de refracción muy parecidos. Tiene una diferencia con respecto al caso homogéneo: existe una brecha en la frecuencia entre las ramas superiores e inferiores de las líneas de luz. No existen modos permitidos en el cristal que tengan una frecuencia que esté en la brecha, para ninguna  $k$ . Esto es lo que se llama brecha fotónica y la figura de la derecha muestra que la brecha se ensancha cuando el contraste entre los índices de refracción de las capas aumenta. Los modos permitidos corresponden a los estados extendidos mencionados en el capítulo anterior, mientras que los estados electrónicos localizados corresponden a ondas evanescentes que decaen exponencialmente dentro del cristal fotónico.



**Figura 1.3** Estructura de bandas fotónicas para transmisión normal en tres diferentes multicapas. *Izquierda:* Todas las capas tienen la misma constante dieléctrica  $\epsilon=13$ , se trata de GaAs en volumen. *Centro:* Capas con  $\epsilon$  de 13 y 12, alternadas, que corresponden a GaAs y GaAlAs, respectivamente. *Derecha:* Multicapa de GaAs y aire, con  $\epsilon$  alternadas de 13 y 1.

La Figura 1.4 muestra la estructura de bandas de una multicapa en la que las subcapas no sólo alternan su índice de refracción, sino también su espesor  $d$ . El máximo ancho de banda para este tipo de multicapas binarias se da cuando se cumple  $\eta_1 d_1 = \eta_2 d_2$ .



**Figura 1.4** Estructura de bandas fotónicas para transmisión normal de una multicapa con constante de red  $a$  y subcapas alternadas de constantes dieléctricas y espesores distintos. Unas capas tienen  $\epsilon=13$  con  $d=0.2a$  y las otras tienen  $\epsilon=1$  con  $d=0.8a$ .

Hasta aquí hemos visto la formación de bandas fotónicas. Para cuantificar la transmitancia óptica en multicapas, emplearemos el método de matriz de transferencia descrito en la siguiente sección.

## 1.2 Cálculos a primeros principios

El cálculo mecano-cuántico de las propiedades de un sólido implica la solución del hamiltoniano de muchos cuerpos dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \mathbf{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \mathbf{r}_i}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (1.2.1)$$

donde los primeros dos términos son la energía cinética de los núcleos y la de los electrones mientras que los siguientes tres términos son la interacción electrones-núcleos, electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente. Utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer es posible calcular por separado la energía cinética de los electrones considerando a los núcleos en una posición fija, ya que estos últimos tienen una masa 1840 veces mayor. De tal forma que el hamiltoniano de la Ecuación (1.2.1) se puede reescribir como

$$\hat{H} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + E(\{\mathbf{R}\}), \quad (1.2.2)$$

donde  $\mathbf{R}_I$  y  $M_I$  son las coordenadas y la masa del  $I$ -ésimo núcleo,  $\{\mathbf{R}\}$  es el conjunto de todas las coordenadas nucleares y  $E(\{\mathbf{R}\})$  es la energía de estado base del hamiltoniano correspondiente a un sistema de  $N$  electrones interactuantes dentro del campo producido por núcleos fijos con coordenadas  $\{\mathbf{R}\}$ ,

$$\hat{H}_{(\mathbf{R})} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,I} v_I(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) + E_N(\{\mathbf{R}\}), \quad (1.2.3)$$

siendo  $v_I(\mathbf{r}) = -Z_I e^2 / r$ ,  $\mathbf{r}_i$  la coordenada del  $i$ -ésimo electrón,  $m$  la masa del electrón,  $-e$  la carga del electrón y  $E_N(\{\mathbf{R}\})$  la energía electrostática nuclear dada por

$$E_N(\{\mathbf{R}\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (1.2.4)$$

siendo  $Z_I$  la carga del  $I$ -ésimo núcleo. Cabe mencionar que la interacción electrón-núcleo de la Ecuación (1.2.3) es comúnmente representada por un pseudopotencial que incluye la carga del núcleo y de los electrones de las capas internas.

Aun así, este problema es irresoluble y hay que recurrir a otras aproximaciones. Una de las más utilizadas es la de Hartree, cuya esencia es la suposición de que la función de onda de  $N$  electrones es el producto de  $N$  funciones de onda de un solo electrón:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) \dots \psi(\mathbf{r}_N). \quad (1.2.5)$$

Este producto debe escribirse más correctamente como un determinante de Slater, que tiene en cuenta la antisimetría de las funciones de onda electrónicas y como consecuencia, la energía de intercambio. Con esta aproximación el problema se reduce a resolver  $n$  ecuaciones de Schrödinger acopladas.

El método más deseado para abordar el hamiltoniano (1.2.3) es el de la interacción de configuraciones, el cual consiste en escribir la función de onda multielectrónica como una combinación lineal de determinantes de Slater correspondientes a diferentes estados base y excitados. Este método requiere una gran cantidad de recursos computacionales y es particularmente útil para determinar los estados excitados.

## • Teoría del Funcional de la Densidad

Un método ampliamente utilizado es el de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Dentro del formalismo de la DFT, la energía  $E(\{\mathbf{R}\})$  se puede determinar como el mínimo de un funcional de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ ,

$$E(\{\mathbf{R}\}) = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_N(\{\mathbf{R}\}), \quad (1.2.6)$$

con la restricción de que la integral de la densidad de carga sea igual al número de electrones en el sistema ( $N$ ). En la Ecuación (1.2.6),  $V_{\{\mathbf{R}\}}$  indica el potencial externo que actúa sobre los electrones  $V_{\{\mathbf{R}\}} = \sum_I v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$ ,

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = -2 \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^{N/2} \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}^2} d\mathbf{r} \quad (1.2.7)$$

es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes cuya densidad de estado base es

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (1.2.8)$$

y  $E_{xc}$  es la llamada energía de intercambio y correlación. Una de las maneras más utilizadas de determinar la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  es a través de las ecuaciones auto consistentes de Kohn-Sham (KS) dadas por

$$\hat{H}_{SCF} \psi_n(\mathbf{r}) \equiv \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{SCF}(\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r}), \quad (1.2.9)$$

donde  $H_{SCF}$  es el hamiltoniano de un electrón dentro del potencial efectivo auto consistente

$$V_{SCF}(\mathbf{r}) = V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.2.10)$$

El potencial de intercambio y correlación ( $v_{xc}$ ) es la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación  $v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \delta E_{xc} / \delta \rho(\mathbf{r})$ , donde la forma explícita de  $E_{xc}$  no se conoce a priori. La precisión de este procedimiento depende de una expresión adecuada para  $E_{xc}$ . Entre las expresiones más simples y generales se encuentra la aproximación de densidad local (LDA), que es sorprendentemente buena para determinar las propiedades electrónicas y estructurales del estado base en muchos materiales. Existen funcionales más allá de la LDA para resolver las ecuaciones de KS tanto en sistemas finitos (moléculas y cúmulos) como infinitos (sólidos); por ejemplo, la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Hoy en día, el uso de funcionales más

sofisticados y de mejor desempeño se encuentra los llamados híbridos que contienen un número de parámetros derivados de resultados experimentales [Hasnip 2014].

Para determinar las propiedades vibracionales de un material se requiere conocer la matriz dinámica, cuya obtención se detalla a continuación. Las posiciones de los átomos en equilibrio termodinámico se determinan anulando las fuerzas sobre cada uno de ellos. Para calcular estas fuerzas, se recurre al teorema de Hellmann-Feynman dado por

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi_{\{\mathbf{R}\}} \left| \frac{\partial H_{\{\mathbf{R}\}}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi_{\{\mathbf{R}\}} \right\rangle, \quad (1.2.11)$$

donde  $\Psi_{\{\mathbf{R}\}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  es la función de onda de estado base del hamiltoniano electrónico  $H_{\{\mathbf{R}\}}$ . La Ecuación (1.2.11) puede reescribirse como

$$\mathbf{F}_I = -\int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (1.2.12)$$

donde  $\rho(\mathbf{r})$  es la densidad de carga electrónica para la configuración nuclear  $\{\mathbf{R}\}$  y está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.2.13)$$

Para un sistema cercano a su geometría de equilibrio, se puede aplicar la aproximación armónica y el Hamiltoniano nuclear de la Ecuación (1.2.13) se reduce al de un sistema de osciladores armónicos independientes, llamados modos normales. Las frecuencias normales ( $\omega$ ) y los desplazamientos ( $U_I^\alpha$ ) para la  $\alpha$ -ésima componente cartesiana del  $I$ -ésimo átomo están determinadas por la ecuación secular

$$\sum_{J,\beta} (C_{I,J}^{\alpha,\beta} - M_I \omega^2 \delta_{I,J} \delta_{\alpha,\beta}) U_J^\beta = 0, \quad (1.2.14)$$

donde se define la matriz de constantes de fuerza interatómica o matriz dinámica expresada en el espacio real como

$$C_{I,J}^{\alpha,\beta} \equiv \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} = -\frac{\partial F_I^\alpha}{\partial R_J^\beta}. \quad (1.2.15)$$

Se pueden usar varios modelos dinámicos basados en potenciales interatómicos empíricos o semi-empíricos para calcular la matriz de la Ecuación (1.2.15). En la mayoría de los casos, los parámetros del modelo se obtienen ajustando datos experimentales, tales como un conjunto de frecuencias. Sin embargo, es deseable recurrir a métodos ab-initio, como la DFT, los cuales tienen mayor poder predictivo sin necesidad de usar datos experimentales.

Una consecuencia importante del carácter variacional de la DFT es que la forma de Hellmann-Feynman para las fuerzas, Ecuación (1.2.11), sigue siendo válida dentro del formalismo de la DFT.



De hecho, la expresión para las fuerzas contiene un término que tiene origen en la derivación explícita del funcional de la energía  $E(\{\mathbf{R}\})$  con respecto a las posiciones atómicas, más un término que viene de una dependencia implícita a través de la derivada de la densidad de carga:

$$\mathbf{F}_I^{DFT} = -\int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} - \int \frac{\delta E(\{\mathbf{R}\})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} \quad (1.2.16)$$

El último término en la Ecuación (1.2.16) se hace cero para la densidad de carga del estado base: la condición de minimización implica que la derivada funcional de  $E(\{\mathbf{R}\})$  es una constante –el multiplicador de Lagrange que impone la restricción en el número total de electrones– y la integral de la derivada de la densidad de electrones es cero por la conservación de carga. Como consecuencia,  $\mathbf{F}_I^{DFT} = \mathbf{F}_I$ , como en la Ecuación (1.2.12). Así que, dentro de la DFT las fuerzas pueden ser calculadas si se conoce la densidad de carga electrónica. Las constantes de fuerza interatómica se pueden calcular como diferencias finitas de las fuerzas en la forma de Hellmann-Feynman para pequeños desplazamientos de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio.

### • Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad

Una técnica alternativa es el cálculo directo de las constantes de fuerza usando la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT), también llamada formalismo de respuesta lineal, cuya aplicabilidad se extiende más allá del estudio de las propiedades vibracionales, ya que provee una forma analítica de calcular segundas derivadas de la energía total con respecto a una perturbación dada. Por ejemplo, perturbaciones en el campo magnético en los vectores de la celda unitaria o en el campo eléctrico dan como resultado, respectivamente, las respuestas en la resonancia magnética nuclear, las constantes elásticas y el tensor dieléctrico. En nuestro caso, una perturbación en las posiciones de los iones da como resultado la matriz dinámica. Derivando la expresión (1.2.16) para las fuerzas con respecto a las coordenadas nucleares se obtienen los coeficientes de la matriz dinámica, como en la Ecuación (1.2.15), de la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \delta_{IJ} \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}. \quad (1.2.17)$$

Esto requiere conocer la densidad de carga de estado base  $n(\mathbf{r})$  y su respuesta lineal a una distorsión en la posición de los núcleos  $\partial \rho(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_I$ . Esta última se puede obtener aproximando linealmente la Ecuación (1.2.13), obteniendo

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = 4 \text{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (1.2.18)$$

y las derivadas de los orbitales KS se obtienen de la aproximación lineal de las ecuaciones (1.2.9) y (1.2.10) con respecto a las derivadas de la densidad de carga y el potencial, respectivamente:

$$(\hat{H}_{SCF} - \varepsilon_n) \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = - \left( \frac{\partial V_{SCF}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \mathbf{R}_I} \right) \psi_n(\mathbf{r}), \quad (1.2.19)$$

donde

$$\frac{\partial V_{SCF}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} + e^2 \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta V_{xc}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r}' \quad (1.2.20)$$

es la derivada de primer orden del potencial autoconsistente y

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \mathbf{R}_I} = \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial V_{SCF}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \psi_n \right\rangle \quad (1.2.21)$$

es la derivada del eigenvalor de KS ( $\varepsilon_n$ ).

La teoría de perturbaciones a primer orden se utiliza al expresar la Ecuación (1.2.19) como una suma sobre el espectro del hamiltoniano sin perturbación:

$$\frac{\partial \psi_n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = \sum_{m \neq n} \psi_m(\mathbf{r}) \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left\langle \psi_m \left| \frac{\partial V_{SCF}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \psi_n \right\rangle \quad (1.2.22)$$

sobre todos los estados del sistema y con esta ecuación, la Ecuación (1.2.18) se puede escribir como

$$\frac{\partial \psi_n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left\langle \psi_m \left| \frac{\partial V_{SCF}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \psi_n \right\rangle. \quad (1.2.23)$$

Las ecuaciones (1.2.18)-(1.2.20) forman un sistema de ecuaciones lineales auto consistentes, en el que se resuelven por separado las  $N/2$  derivadas  $\partial \psi_n(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_I$ , con la respuesta lineal del potencial que se obtiene de la Ecuación (1.2.20), la cual a su vez utiliza la respuesta lineal de la densidad de carga de la Ecuación (1.2.18). De esta forma se puede conocer la respuesta fonónica de la estructura a la perturbación provocada por el campo electromagnético, tal como sucede en los experimentos de espectrofotometría infrarroja y dispersión Raman.

### 1.3 Método de matriz de transferencia

En esta sección presentaremos un modelo teórico capaz de predecir los espectros de transmisión óptica de las estructuras con múltiples capas dieléctricas. En general, existen dos tipos de modelos que son los cuánticos y los clásicos. En este protocolo elegimos una combinación de ambos, que inicia con cálculos cuánticos cuyos resultados sirven como entrada para cálculos clásicos, debido a que el tamaño de las capas es excesivo para efectuar cálculos cuánticos con la capacidad de cómputo actual. Además, las longitudes de onda de dichos espectros son mucho mayores que la distancia interatómica, por lo que los fotones se ven poco afectados por la discretización atómica.

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

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0^{(1)} \exp[i(\mathbf{k}_0^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_0^{(2)} \exp[i(\mathbf{k}_0^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]. \quad (1.3.1)$$

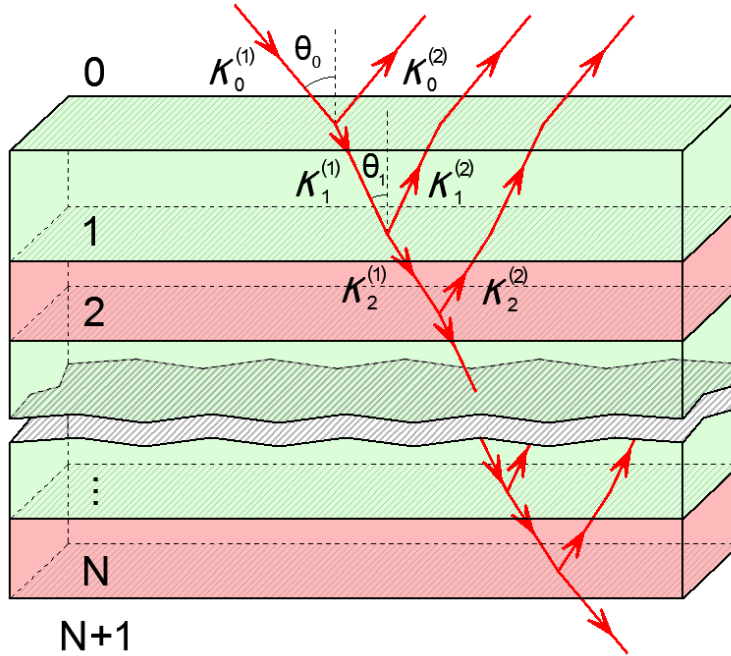
Para la capa 1, el campo eléctrico total es

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1^{(1)} \exp[i(\mathbf{k}_1^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_1^{(2)} \exp[i(\mathbf{k}_1^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (1.3.2)$$

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

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{E}_n^{(1)} \exp[i(\mathbf{k}_n^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_n^{(2)} \exp[i(\mathbf{k}_n^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)], \quad (1.3.3)$$

como se muestra en la Figura 1.5.



**Figura 1.5**  
Transmisión de una onda electromagnética plana a través de una estructura de multicapas dieléctricas. Los subíndices indican el número de capa. Los superíndices en paréntesis indican: (1) Incidente y (2) Reflejado.

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

$$E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = E_{n-1}^{(1)} + E_{n-1}^{(2)}, \quad (1.3.4)$$

la cual debe cumplirse en todos los puntos de la interfase y en todo tiempo [Jackson 1998], en otras palabras, la frecuencia de la onda se conserva y

$$\mathbf{k}_0^{(1)} \cdot \mathbf{r} \Big|_{z=0} = \mathbf{k}_0^{(2)} \cdot \mathbf{r} \Big|_{z=0} = \mathbf{k}_1^{(1)} \cdot \mathbf{r} \Big|_{z=0}. \quad (1.3.5)$$

La ecuación (1.3.5) se puede reescribir como

$$k_0 \sin \theta_0 = k_1 \sin \theta_1. \quad (1.3.6)$$

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

$$\eta_1 \lambda_1 = \eta_0 \lambda_0 \Rightarrow \eta_n \lambda_n = \dots = \eta_0 \lambda_0, \quad (1.3.7)$$

donde  $\eta_n$  y  $\lambda_n$  son respectivamente el índice de refracción y la longitud de onda de la capa  $n$ .

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

$$H_n^{(1)} \cos \theta_n - H_n^{(2)} \cos \theta_n = -H_{n-1}^{(2)} \cos \theta_{n-1} + H_{n-1}^{(1)} \cos \theta_{n-1}, \quad (1.3.8)$$

y como  $B = \mu H$  entonces

$$\frac{B_n^{(1)}}{\mu_n} \cos \theta_n - \frac{B_n^{(2)}}{\mu_n} \cos \theta_n = -\frac{B_{n-1}^{(2)}}{\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} + \frac{B_{n-1}^{(1)}}{\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1}. \quad (1.3.9)$$

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

$$\frac{\eta_n E_n^{(1)}}{c\mu_n} \cos \theta_n - \frac{\eta_n E_n^{(2)}}{c\mu_n} \cos \theta_n = -\frac{\eta_{n-1} E_{n-1}^{(2)}}{c\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} + \frac{\eta_{n-1} E_{n-1}^{(1)}}{c\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} \quad (1.3.10)$$

y reescribiendo se obtiene

$$\frac{\eta_n}{c\mu_n} \cos \theta_n (E_n^{(1)} - E_n^{(2)}) = \frac{\eta_{n-1}}{c\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} (E_{n-1}^{(1)} - E_{n-1}^{(2)}). \quad (1.3.11)$$

Sean

$$E_n^+ \equiv E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \quad (1.3.12)$$

y

$$iE_n^- \equiv E_n^{(1)} - E_n^{(2)}. \quad (1.3.13)$$

Sustituyendo la ecuación (1.3.12) en la (1.3.4) se tiene

$$E_n^+ = E_{n-1}^+, \quad (1.3.14)$$

y sustituyendo la (1.3.13) en la (1.3.11) obtenemos

$$\frac{\eta_n}{\mu_n} E_n^- \cos \theta_n = \frac{\eta_{n-1}}{\mu_{n-1}} E_{n-1}^- \cos \theta_{n-1}, \quad (1.3.15)$$

por lo que

$$\frac{\mu_{n-1}}{\mu_n} \frac{\eta_n \cos \theta_n}{\eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}} E_n^- = E_{n-1}^-. \quad (1.3.16)$$

Las ecuaciones (1.3.14) y (1.3.16) se pueden reescribir en forma matricial como

$$\begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\mu_n \eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}}{\mu_{n-1} \eta_n \cos \theta_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{n-1}^+ \\ E_{n-1}^- \end{pmatrix}. \quad (1.3.17)$$

Sea

$$T_{n-1|n} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\mu_n \eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}}{\mu_{n-1} \eta_n \cos \theta_n} \end{pmatrix} \quad (1.3.18)$$

la matriz de transferencia correspondiente a la interfase  $n-1|n$ . Usando el mismo razonamiento se puede encontrar, para el caso en el que la polarización (orientación de  $\mathbf{E}$ ) de la onda incidente es paralelo al plano de incidencia, también llamada polarización TM (Transversal Magnético), la matriz

$$T_{n-1|n} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\mu_{n-1} \eta_n \cos \theta_{n-1}}{\mu_n \eta_{n-1} \cos \theta_n} \end{pmatrix} \quad (1.3.19)$$

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

$$E_{n,d}^{(1)} = E_n^{(1)} e^{i\delta_n}. \quad (1.3.20)$$

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

$$E_{n,d}^{(2)} = E_n^{(2)} e^{-i\delta_n}, \quad (1.3.21)$$

donde

$$\delta_n = 2\pi \frac{l_n}{\lambda_n} = \frac{2\pi\eta_n d_n}{\lambda} \cos \theta_n \quad (1.3.22)$$

es el cambio de fase de la onda. En la ecuación (1.3.22)  $l_n \equiv d_n / \cos \theta_n$  es la distancia recorrida por la onda en la capa  $n$ ,  $\lambda_n$  está dada por la ecuación (1.3.7) y  $\lambda$  es su longitud de onda en el aire [Yeh 2005]. Asimismo, sumando las ecuaciones (1.3.12) y (1.3.13) se tiene

$$E_n^{(1)} = \frac{iE_n^- + E_n^+}{2}. \quad (1.3.23)$$

Análogamente, restando las ecuaciones (1.3.12) de (1.3.13) se tiene

$$E_n^{(2)} = \frac{E_n^+ - iE_n^-}{2}. \quad (1.3.24)$$

Aplicando las definiciones (1.3.12) y (1.3.13) a  $E_{n,d}^{(1)}$  y  $E_{n,d}^{(2)}$  se tienen

$$E_{n,d}^+ = E_{n,d}^{(1)} + E_{n,d}^{(2)} \quad (1.3.25)$$

y

$$iE_{n,d}^- = E_{n,d}^{(1)} - E_{n,d}^{(2)}. \quad (1.3.26)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.3.20) y (1.3.21) en (1.3.25) queda

$$E_{n,d}^+ = E_n^{(1)} e^{i\delta_n} + E_n^{(2)} e^{-i\delta_n}. \quad (1.3.27)$$

Análogamente, la ecuación (1.3.26) se convierte en

$$iE_{n,d}^- = E_n^{(1)} e^{i\delta_n} - E_n^{(2)} e^{-i\delta_n}. \quad (1.3.28)$$

Ahora empleando las ecuaciones (1.3.23) y (1.3.24) en (1.3.27) se obtiene

$$E_{n,d}^+ = \frac{E_n^+ + iE_n^-}{2} e^{i\delta_n} + \frac{E_n^+ - iE_n^-}{2} e^{-i\delta_n} = E_n^+ \left( \frac{e^{i\delta_n} + e^{-i\delta_n}}{2} \right) - E_n^- \left( \frac{e^{i\delta_n} - e^{-i\delta_n}}{2i} \right), \quad (1.3.29)$$

es decir,

$$E_{n,d}^+ = E_n^+ \cos \delta_n - E_n^- \sin \delta_n. \quad (1.3.30)$$

Análogamente, la ecuación (1.3.28) puede reescribirse como

$$E_{n,d}^- = \frac{E_n^+ + iE_n^-}{2i} e^{i\delta_n} - \frac{E_n^+ - iE_n^-}{2i} e^{-i\delta_n} = E_n^+ \left( \frac{e^{i\delta_n} - e^{-i\delta_n}}{2i} \right) + E_n^- \left( \frac{e^{i\delta_n} + e^{-i\delta_n}}{2} \right) \quad (1.3.31)$$

que es

$$E_{n,d}^- = E_n^+ \sin \delta_n + E_n^- \cos \delta_n. \quad (1.3.32)$$

Las ecuaciones (1.3.30) y (1.3.32) se pueden expresar en forma matricial como

$$\begin{pmatrix} E_{n,d}^+ \\ E_{n,d}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_n & -\sin \delta_n \\ \sin \delta_n & \cos \delta_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix}, \quad (1.3.33)$$

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

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

$$M \equiv \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \prod_{n=1}^{N+1} T_n T_{n-1|n}. \quad (1.3.34)$$

Por lo tanto,

$$\begin{pmatrix} E_{N+1}^+ \\ E_{N+1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix}. \quad (1.3.35)$$

Si reemplazamos los  $E_n^+$  y  $E_n^-$  de la ecuación anterior usando las definiciones (1.3.12) y (1.3.13) obtenemos

$$E_{N+1}^{(1)} + E_{N+1}^{(2)} = m_{11} (E_0^{(1)} + E_0^{(2)}) - im_{12} (E_0^{(1)} - E_0^{(2)}) \quad (1.3.36)$$

y

$$E_{N+1}^{(1)} - E_{N+1}^{(2)} = im_{21} (E_0^{(1)} + E_0^{(2)}) + m_{22} (E_0^{(1)} - E_0^{(2)}). \quad (1.3.37)$$

Dado que las capas 0 y  $N+1$  son de aire y tienen extensión infinita, el campo  $E_{N+1}^{(2)}$  es cero. Las ecuaciones (1.3.36) y (1.3.37) conducen a

$$(m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}) E_0^{(2)} = (-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}) E_0^{(1)}. \quad (1.3.38)$$

Sustituyendo la ecuación (1.3.38) en la (1.3.36) se tiene

$$\begin{aligned}
 E_{N+1}^{(1)} &= m_{11} \left[ E_0^{(1)} + \frac{-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}} E_0^{(1)} \right] - im_{12} \left[ E_0^{(1)} - \frac{-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}} E_0^{(1)} \right] \\
 &= \frac{2(m_{11}m_{22} - m_{12}m_{21})}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}} E_0^{(1)}
 \end{aligned}
 \tag{1.3.39}$$

Entonces el coeficiente de transmisión ( $\tau$ ) para una estructura con  $N$  capas dieléctricas es

$$\tau \equiv \frac{E_{N+1}^{(1)}}{E_0^{(1)}} = \frac{2(m_{11}m_{22} - m_{12}m_{21})}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}} = \frac{2}{m_{11} + m_{22} + i(m_{12} - m_{21})}, \tag{1.3.40}$$

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

$$\prod_{n=1}^{N+1} \det(T_{n-1|n}) = \prod_{n=1}^{N+1} \frac{-\mu_n \eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}}{\mu_{n-1} \eta_n \cos \theta_n} = 1. \tag{1.3.41}$$

Por lo que la transmitancia

$$T \equiv \tau \tau^* = \frac{4}{(m_{11} + m_{22})^2 + (m_{12} - m_{21})^2}. \tag{1.3.42}$$

Por otro lado, usando la ecuación (1.3.38) el coeficiente de reflectancia se puede escribir como

$$r \equiv \frac{E_0^{(2)}}{E_0^{(1)}} = \frac{-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}}, \tag{1.3.43}$$

y la reflectancia se define como

$$R \equiv r r^* = \frac{(m_{11} - m_{22})^2 + (m_{12} + m_{21})^2}{(m_{11} + m_{22})^2 + (m_{12} - m_{21})^2}. \tag{1.3.44}$$

Cabe mencionar que  $T + R = 1$ , es decir, suponemos que no hay absorción de radiación por parte del sólido para las longitudes de onda estudiadas.



## Capítulo 2 Semiconductores porosos

El trabajo de investigación presentado en esta tesis se realizó en el Laboratorio de Semiconductores Porosos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, el cual cuenta con estaciones de trabajo para realizar cálculo numérico, área de síntesis y equipos de caracterización adaptados para el estudio de estos materiales.

### 2.1 Síntesis de silicio poroso

Los materiales porosos son de gran interés para la ciencia de materiales y en particular los semiconductores porosos por sus propiedades electrónicas presentan características que pueden ser de gran utilidad. El primero de los semiconductores porosos que se reconoció como tal fue el silicio, al que le siguió el germanio unos años después y actualmente se han encontrado mecanismos de porosificación para varios semiconductores de tipo III-V. En este proyecto nos enfocaremos en el silicio poroso y a continuación presentamos detalles de este material.

- **Silicio**

El silicio, con número atómico 14 es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre [Mosby 2008]. En la naturaleza se encuentra generalmente en forma de compuestos - conocidos como silicatos- principalmente con oxígeno, como el sílice o dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Estos compuestos se hallan en minerales tales como el cuarzo -una forma cristalina de  $\text{SiO}_2$ - y a su vez es el principal constituyente de arenas, arcillas y gravas.

Para los seres humanos, los compuestos de silicio tienen gran relevancia tanto en la vida cotidiana como en la industria y la tecnología moderna, siendo componentes fundamentales de vidrios, cementos, cerámicas, lubricantes, selladores, cosméticos, y en su forma cristalina son uno de los principales elementos utilizados para la fabricación de dispositivos electrónicos tales como teléfonos celulares, pantallas con transistores de películas delgadas (TFT) y procesadores de computadoras. Además, se ha encontrado que el silicio es biocompatible y sus propiedades pueden variar desde bio-inerte hasta bio-activo. En particular, es soluble en ácido silícico ( $\text{SiOH}_4$ ), el cual se encuentra en el plasma sanguíneo humano y es fácilmente desechado [Canham 2001].

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

- **Formas alotrópicas del Silicio**

Los sólidos son los objetos físicos que percibimos con mayor facilidad estando todo el tiempo en contacto con nosotros. Éstos exhiben una amplia variedad de propiedades que los hace tan útiles e indispensables para la humanidad. Desde la antigüedad, el filósofo griego Demócrito postuló que la materia está formada por partículas minúsculas e indivisibles llamadas átomos y fue en el siglo

XX cuando se estableció científicamente la existencia de éstos, no como los imaginó Demócrito, sino por partículas divisibles de tamaño típico de  $10^{-10}$  metros.

Actualmente, con el desarrollo de la mecánica cuántica se sabe que los átomos están formados por un núcleo positivo de protones y neutrones, así como una nube de electrones alrededor de éste. Con la ecuación de Schrödinger se puede calcular la probabilidad de que un electrón se encuentre en cierta zona alrededor del núcleo y cada electrón puede ocupar sólo un estado cuántico caracterizado por cuatro parámetros que están relacionados con la energía, el momento angular orbital total, su proyección y el espín de cada uno.

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

#### • Silicio cristalino

Los cristales se pueden representar como una red de puntos más una base. La base es un conjunto de átomos que se repite periódicamente, mientras que la red de puntos es un conjunto de puntos matemáticos que representan la ubicación espacial de la base. La red de puntos se representa por medio de vectores de posición  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ , donde  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  son tres vectores no coplanares y los  $n_i$  son números enteros. Se puede demostrar que en un espacio tridimensional sólo existen 14 redes de puntos distintas, llamadas redes de Bravais, al exigir simultáneamente las simetrías traslacional y rotacional.

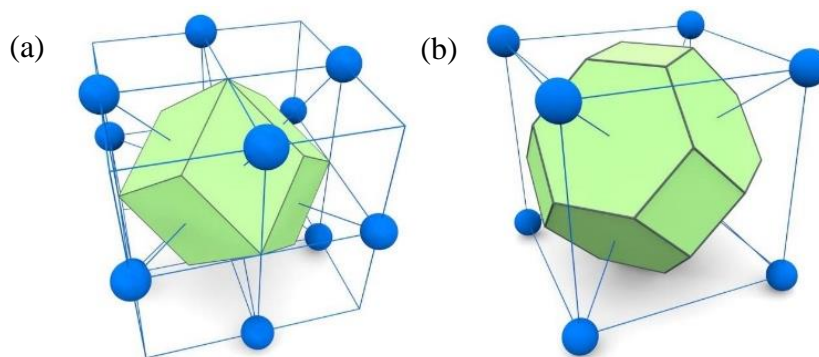
Además, para cada red de Bravais se puede definir una red recíproca con vectores

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (2.1.1)$$

donde

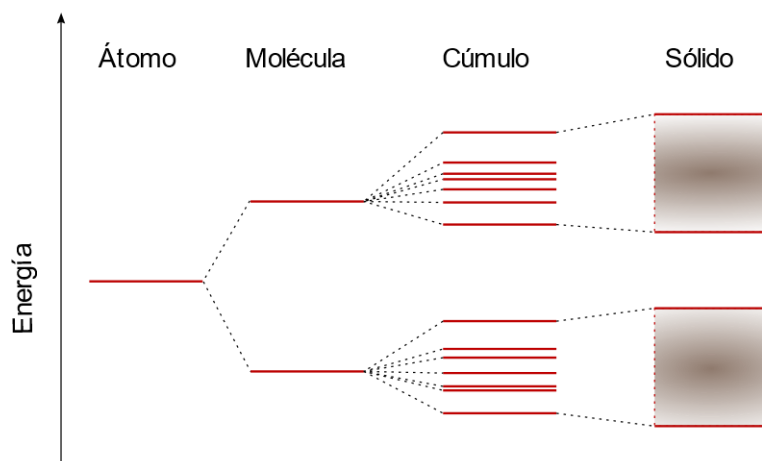
$$\mathbf{A} \equiv 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{B} \equiv 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \text{y} \quad \mathbf{C} \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad (2.1.2)$$

son los vectores base de dicha red. Se define la primera zona de Brillouin a partir de la llamada celda de Wigner-Seitz, la cual se construye de la siguiente manera: en la red recíproca se dibujan rectas uniendo un punto con sus vecinos cercanos. Ahora se traza un plano perpendicular a cada recta y que pase por el punto medio de la recta, como se muestra en la Figura 2.1(a) para una red de Bravais cúbica centrada en las caras (*fcc*, por sus siglas en inglés) cuya red recíproca es una red cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*), así como en la Figura 2.1(b) para una red de Bravais *bcc* cuya red recíproca es una *fcc* [Kittel 2005].



**Figura 2.1** Celdas de Wigner-Seitz en el espacio recíproco de una red de Bravais (a) cúbica centrada en las caras (fcc) y (b) cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

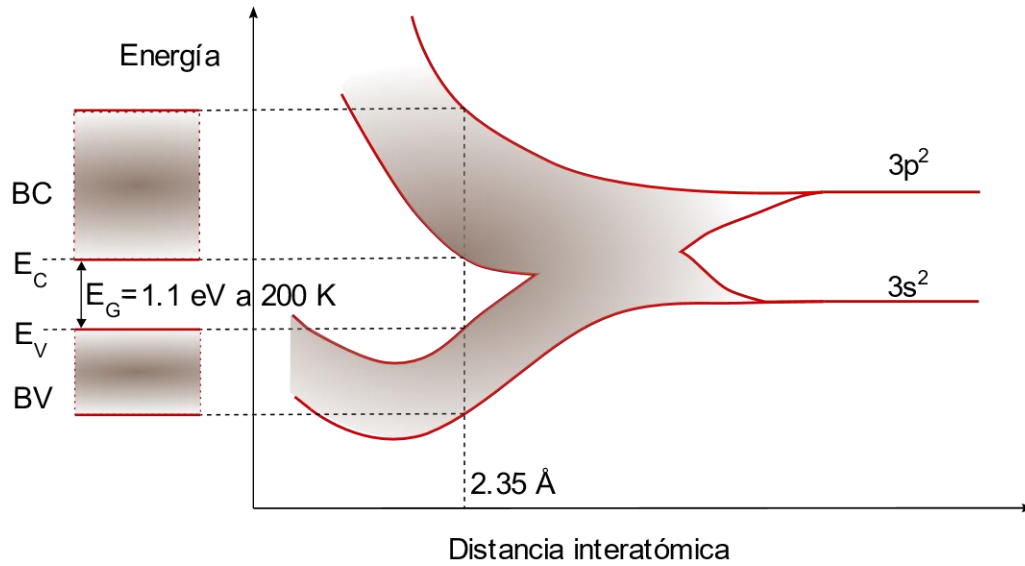
En un átomo existen niveles energéticos discretos permitidos para los electrones cuyos valores son determinados por la mecánica cuántica. Mientras que, por ejemplo, en una molécula diatómica homonuclear ocurre un desdoblamiento cuántico que consiste en la formación de dobletes para cada nivel atómico. En una molécula grande el desdoblamiento ocurre múltiples veces y cuando se tiene un sólido formado por  $10^{23}$  átomos, las energías permitidas forman bandas, como se muestra en la Figura 2.2. Las energías que no pueden ser accedidas por los electrones forman las denominadas brechas energéticas ( $E_G$ ).



**Figura 2.2** Esquema de niveles de energía para un átomo, una molécula y un sólido, donde se aprecia la formación de bandas de energía en los sólidos.

En particular, para el caso del silicio el origen de las bandas electrónicas se resume en la Figura 2.3 cuando la distancia interatómica ( $d$ ) en un sistema con  $10^{23}$  átomos tiende a infinito, se tienen  $10^{23}$  niveles degenerados; mientras se acercan estos átomos, dichos estados degenerados experimentan un desdoblamiento cuántico debido al traslape de nubes electrónicas. Existe una hibridación  $sp^3$  en el caso del silicio cristalino que consiste en la combinación de los orbitales atómicos  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$  y  $3p_z$  formando los nuevos orbitales  $sp^3$  para tener mayor traslape orbital con

sus cuatro primeros vecinos. Esto permite la formación de un estado enlazante de menor energía electrónica total a pesar de que la configuración  $sp^3$  es un estado atómico excitado.

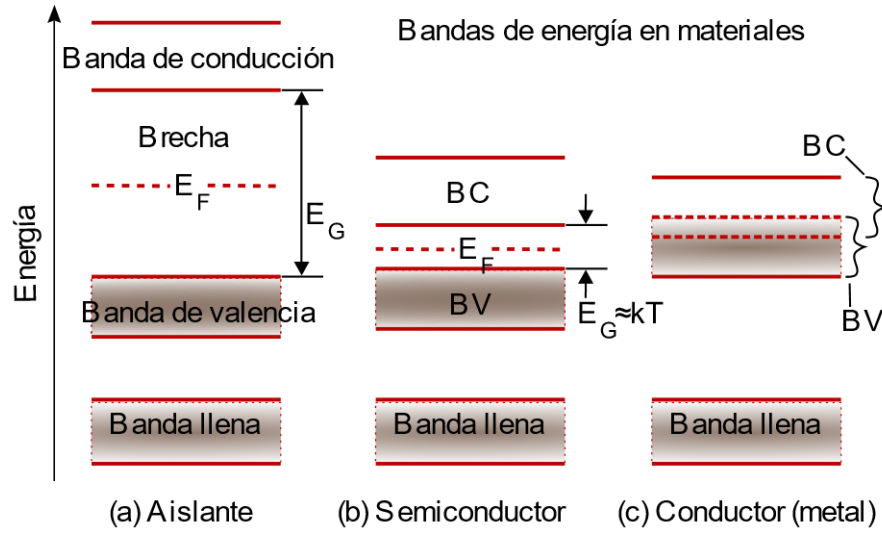


**Figura 2.3** Esquema de la formación de bandas de energía en el silicio, donde los niveles atómicos son altamente degenerados cuando  $d \rightarrow \infty$ , mientras que existe una estructura de bandas cuando  $d = 2.35 \text{ \AA}$  es la distancia interatómica de equilibrio para *c*-Si.

La última banda llena en orden ascendente de energía se denomina banda de valencia (BV), cuya máxima energía es  $E_V$ , y la siguiente se llama banda de conducción (BC) con energía mínima  $E_C$ . Los experimentos confirman la disminución de la brecha energética ( $E_G \equiv E_C - E_V$ ) con el aumento de la temperatura, lo cual es consistente con el hecho de que la distancia interatómica de equilibrio ( $2.35 \text{ \AA}$ ) es menor que la distancia donde se cruzan las bandas  $3s$  y  $3p$ , como se muestra en la Figura 2.3.

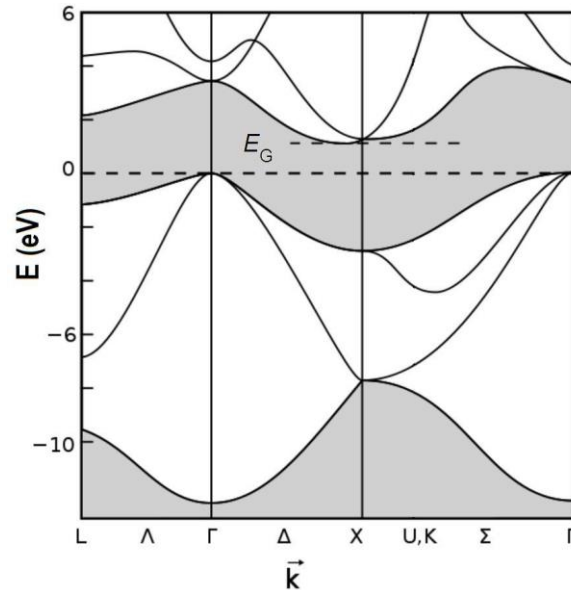
La energía de Fermi ( $E_F$ ) es la energía del nivel más alto ocupado por los electrones en un sólido a temperatura cero Kelvin. En general, la  $E_F$  puede encontrarse en una banda o en una brecha, como se muestra en la Figura 2.4. Si la  $E_F$  se encuentra en medio de una banda permitida de energía, el material es conductor, ya que tiene estados de energía desocupados y los electrones sobre la superficie de Fermi pueden aumentar su energía cinética bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. Por el contrario, si la  $E_F$  se encuentra en una banda prohibida teniendo sólo bandas totalmente llenas y vacías, el material es un aislante eléctrico puesto que los electrones no pueden incrementar su energía cinética a menos que el campo eléctrico sea tan grande que rompa el dieléctrico. A temperatura de  $0 \text{ K}$  existen solamente aislantes o conductores. Sin embargo, a temperatura ambiente ( $T \approx 300 \text{ K}$ ) si el material tiene una  $E_G < 3 \text{ eV}$  se considera como semiconductor, ya que existe un número importante de electrones en la banda de conducción. Por ejemplo, en el silicio cristalino  $E_G \approx 1.14 \text{ eV}$ , produciendo una densidad electrónica en la banda

de conducción  $n \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  a temperatura ambiente, por lo que el silicio cristalino intrínseco tiene una resistividad eléctrica del orden de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ .



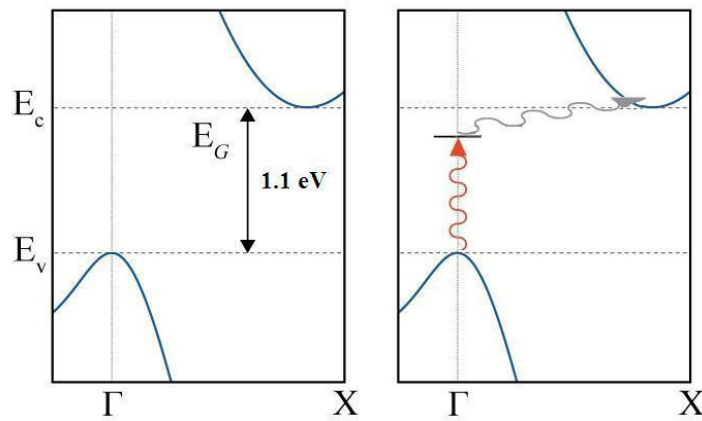
**Figura 2.4** Estructura de bandas electrónicas de un (a) aislante, (b) semiconductor y (c) conductor o metal, donde  $E_G$  y  $E_F$  son respectivamente las energías de la brecha y de Fermi.

En la Figura 2.5 se muestra la estructura de bandas del silicio cristalino como función del vector de onda ( $\mathbf{k}$ ) obtenida a partir de cálculos a primeros principios [Yu 2010], la cual ha sido parcialmente confirmada por espectroscopia de foto-emisión con resolución angular (ARPES) [Kheifets 2003].



**Figura 2.5** Estructura de bandas electrónicas del silicio cristalino calculada usando la teoría del funcional de la densidad.

Para que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción es necesario que adquiera por lo menos la energía equivalente al tamaño de la brecha ( $E_G$ ). En un proceso de excitación óptica se debe conservar además el momento lineal cristalino ( $\hbar\mathbf{k}_{\text{fotón}} + \hbar\mathbf{k}_v = \hbar\mathbf{k}_c$ ), donde  $\mathbf{k}_{\text{fotón}}$  es el vector de onda del fotón,  $\mathbf{k}_v$  y  $\mathbf{k}_c$  son los vectores de onda del electrón cuando se encuentra en la banda de valencia y en la banda de conducción, respectivamente. Sin embargo, la magnitud de  $\mathbf{k}_{\text{fotón}} \approx 2\pi/5000 \text{ \AA}^{-1}$  para la luz visible es aproximadamente mil veces menor que un típico vector de onda de un electrón en la primera zona de Brillouin, por lo que  $\mathbf{k}_v \approx \mathbf{k}_c$ . Si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se localizan en el mismo punto  $\mathbf{k}$ , tenemos lo que se llama brecha directa; pero si no es así, como en el caso del silicio, la transición del electrón debe ser asistida por un fonón, como se muestra en la Figura 2.6.



**Figura 2.6** Representación esquemática de una transición no vertical, donde un electrón pasa de la banda de valencia a la de conducción absorbiendo un fotón con la asistencia de un fonón.

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

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

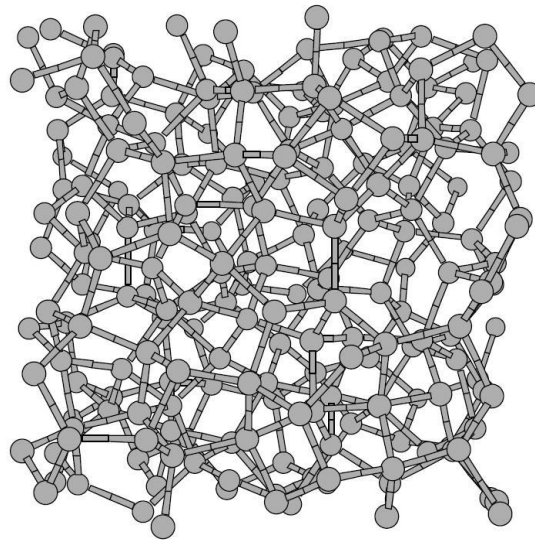
Por último, se pueden adquirir obleas de silicio monocristalino dopado con boro (de tipo  $p$ ) o con arsénico (de tipo  $n$ ). Éstas tienen forma circular, con diámetros desde una hasta doce pulgadas y espesores de alrededor de medio milímetro. Sus resistividades eléctricas pueden variar desde los

10000 hasta 0.001  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Además, las obleas de c-Si son generalmente cortadas en las direcciones cristalinas [100], [110] y [001].

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

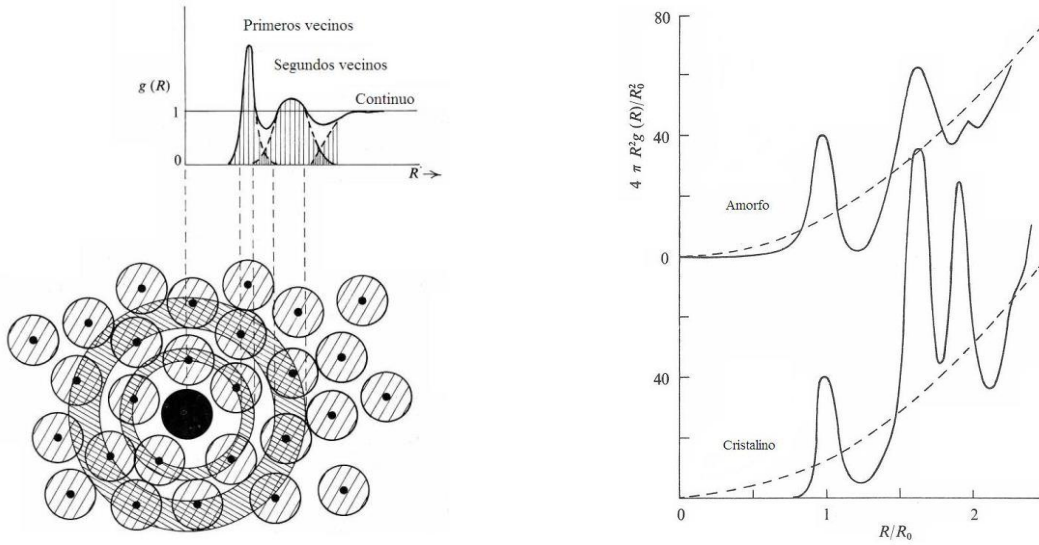
- **Silicio amorfo**

Además de la estructura cristalina, los sólidos pueden tener estructura amorfa, en la cual el arreglo de sus átomos no presenta un orden de largo alcance [Ziman 1979]. Existen distintos tipos de desorden estructural. Los más comunes en sólidos son el sustitucional y el topológico. En el caso de desorden sustitucional, existe una red cristalina pero los tipos de átomos que ocupan los puntos de la red están desordenados. En cambio, el desorden topológico se refiere al desorden espacial de los átomos, es decir, no forman una red cristalina, como se ve en el ejemplo de la Figura 2.7.



**Figura 2.7**  
Red desordenada de átomos, conservando la coordinación local de cuatro primeros vecinos, la cual sirve como modelo para el silicio amorfo.

Una herramienta para estudiar los materiales con desorden topológico es la función de distribución radial (FDR), la cual mide la densidad local de átomos a una distancia  $R$  con respecto a un átomo arbitrario y es una medición del nivel de desorden del sistema. Un ejemplo de FDR se ilustra en la Figura 2.8, donde se aprecia la similitud de los picos de primeros vecinos entre el caso cristalino y el amorfo, mostrando el orden de corto alcance en este último. La FDR puede obtenerse experimentalmente mediante difracción de neutrones o de rayos X.

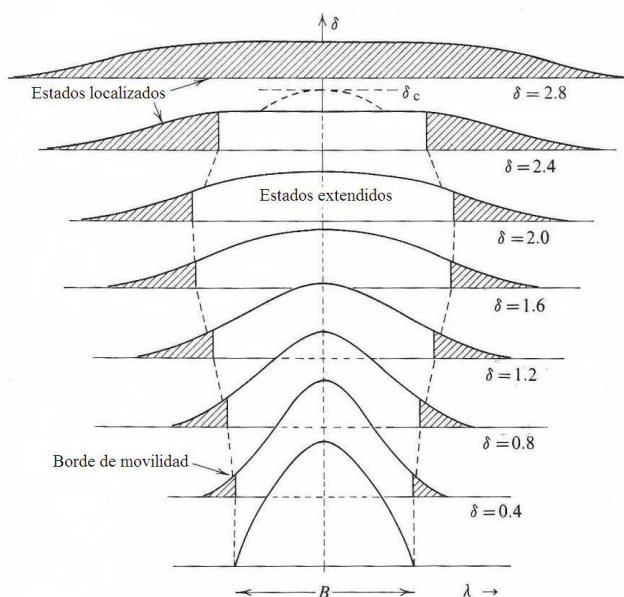


**Figura 2.8** (Izquierda) Un ejemplo de la función de distribución radial (FDR). (Derecha) Comparación entre la FDR del  $\alpha$ -Si y del  $c$ -Si a temperatura finita.

En los sólidos un electrón siente el potencial promedio producido por los iones y por los demás electrones, dentro de la aproximación de campo medio [Yu 2010]. En particular, este potencial es periódico en sólidos cristalinos y, en consecuencia, las funciones de onda de los electrones son ondas planas moduladas por una función periódica con la misma periodicidad del potencial. Estas funciones de onda -llamadas de Bloch- son extendidas, es decir, el cuadrado de la función de onda tiene el mismo valor en cualquier celda unitaria. Los electrones con funciones de onda extendidas son los principales participantes en el transporte electrónico.

En 1958 el físico norteamericano Philip W. Anderson encontró que, en sistemas desordenados, o específicamente en semiconductores no cristalinos, existen estados electrónicos localizados, es decir, el módulo de la función de onda decae exponencialmente dentro del sólido si el potencial está formado por escalones de altura aleatoria, esto es la llamada localización de Anderson. Existe un desorden crítico ( $\delta_c$ ) donde ocurre lo que se conoce como transición metal-aislante, en la que todos los estados electrónicos en el material están localizados si el nivel de desorden es mayor que  $\delta_c$ , esto es, no hay transporte electrónico, como se muestra en la Figura 2.9. En 1979, E. Abrahams y sus colaboradores demostraron, usando el método de escalamiento, que, si los electrones no interactúan entre sí, los sistemas aleatoriamente desordenados de una y dos dimensiones siempre tienen estados localizados, pero en tres dimensiones existe una transición metal-aislante, es decir, en sólidos tridimensionales existen sólo estados localizados si  $\delta > \delta_c$  [Abrahams 1979]. Aún en este caso existe una conducción electrónica por saltos a temperatura finita y, en consecuencia, la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) tiene dependencia con la temperatura ( $T$ ) de la forma  $\sigma \sim \exp(-B/T^{1/4})$  donde  $B$  depende de la extensión radial de las funciones de onda y de la densidad de estados [Mott 1977].





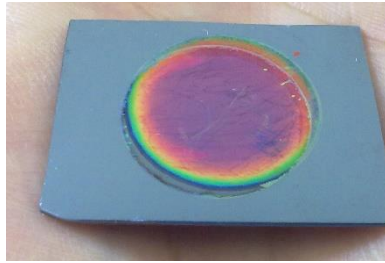
**Figura 2.9** Aparición de más estados localizados en los bordes de la banda conforme al incremento del desorden ( $\delta$ ) y a partir de un valor crítico ( $\delta_c$ ) todos los estados son localizados.

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

#### • Silicio poroso

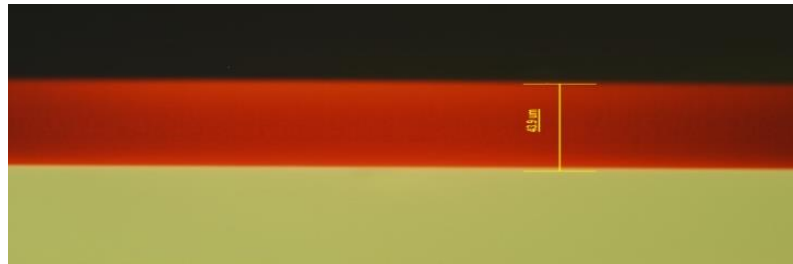
A finales de la década de los cuarentas del siglo pasado, comenzó el desarrollo de los transistores de estado sólido que posteriormente reemplazaron a los de bulbo. A principios de la década de los cincuenta, el primer transistor basado en el silicio monocristalino de alta pureza fue presentado en los laboratorios Bell, donde además se estudiaba el ataque químico y electroquímico para cortar y pulir semiconductores con el fin de producir transistores de contacto puntual. En 1956, Arthur Uhlir Jr. reportó por primera vez la formación de una película oscura eléctricamente aislante durante el ataque electroquímico de obleas de silicio cristalino con disoluciones de HF [Uhlir 1956]. Más adelante se mostró que dicha película se trataba de silicio poroso (PSi) como la que se observa en la Figura 2.10. Esta línea de investigación fue pronto abandonada debido a la aparición del método de difusión para fabricar junturas N-P.

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



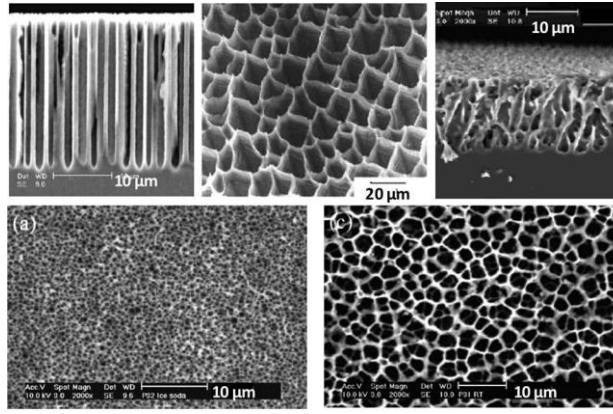
**Figura 2.10** Película de silicio poroso sobre una oblea de silicio cristalino obtenida en nuestro laboratorio.

Además de una eficiente foto- y electroluminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente (véase la Figura 2.11), el PSi posee características que incentivan su estudio para futuras aplicaciones. Por ejemplo, puede alcanzar un área superficial de alrededor de 300 metros cuadrados por gramo [Cisneros 2010] y además es bio-compatible [Bisi 2000], es decir, se puede utilizar dentro de un sistema biológico sin que tenga efectos tóxicos



**Figura 2.11** Sección transversal de una película de silicio poroso, observada a través de un microscopio óptico. La película porosa se ve roja debido a que está iluminada con luz UV y es fotoluminiscente.

El PSi está formado por una red de poros con paredes de *c*-Si. Los poros son huecos de aire cuyo diámetro típico va desde 5 hasta 100 nanómetros, aunque pueden hacerse macroporos que exceden varias micras. Además, dependiendo del sustrato de *c*-Si y de los parámetros de anodización es posible obtener una gran variedad de morfologías y porosidades, como se ve en la Figura 2.12. En particular, los poros son cilíndricos orientados a lo largo de la dirección preferencial [100] si el sustrato es de tipo  $p^+$ , es decir, altamente dopado con elementos del grupo III. Por otro lado, si el sustrato es de tipo  $p^-$  o  $n$  los poros se ramifican y se interconectan. Este último tipo requiere iluminación para crear huecos que promuevan la formación de poros.



**Figura 2.12** Ejemplos de morfologías posibles en silicio poroso [Korotcenkov, 2010].

En la literatura, se clasifican los poros a través de su diámetro. Los macroporos tienen diámetro mayor a 50 nm, los mesoporos poseen diámetro desde 2 hasta 50 nm y los microporos son menores a 2 nm de diámetro. Asimismo, la porosidad se puede clasificar como baja de 0 a 30%, media de 30 a 70% y alta cuando es mayor que 70%. La anodización de *c*-Si permite formar películas de PSi con área superficial de 10 a 100 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> para el macroporoso, de 100 a 300 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> para mesoporoso y de 300 a 1000 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> para microporoso.

La porosidad puede definirse como la fracción  $f$  del volumen de los poros ( $V_p$ ) con respecto al volumen total  $V_{PS}$  de PSi [Lehmann 2002], es decir,

$$f = V_p / V_{PS} . \quad (2.1.3)$$

El volumen del PSi se puede calcular como

$$V_{PS} = Ad , \quad (2.1.4)$$

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

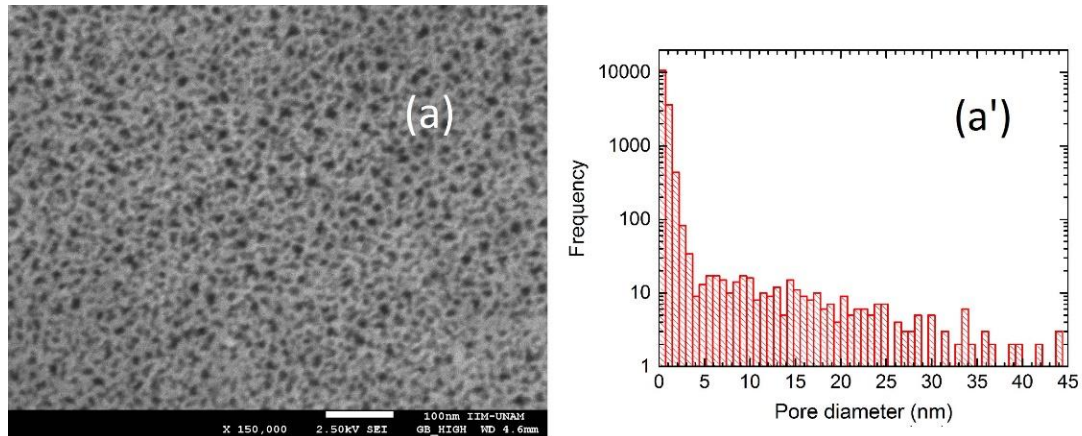
$$V_p = \frac{\Delta m}{\rho_{Si}} . \quad (2.1.5)$$

De modo que, sustituyendo (2.1.4) y (2.1.5) en (2.1.3), obtenemos la porosidad

$$p = \frac{\Delta m}{\rho_{Si} Ad} . \quad (2.1.6)$$

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

Una forma alternativa de caracterización de la porosidad es con el análisis de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), como la de la Figura 2.13(a).



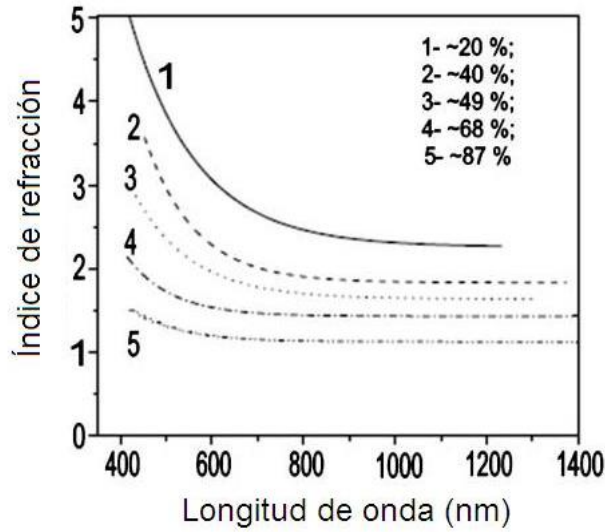
**Figura 2.13** (a) Imagen SEM de la dirección <100> de una muestra de PSi fresca. (a') Distribución de diámetros de poro obtenida la Imagen (a) usando el software ImageJ.

Utilizando el programa ImageJ, la Figura 2.13(a) se convierte de escala de grises a binaria, usando un umbral de conversión entrópico. A partir de ésta, se toma la relación entre píxeles negros, los cuales representan poros ya que forman zonas oscuras causadas por las cavidades, y los blancos, que son las partes sólidas que interactúan con los electrones. Esta relación está relacionada con la porosidad y, además, con esta imagen binaria el programa calcula el diámetro de los poros obteniendo un histograma de distribución de tamaños, como el que se muestra en la Figura 2.13(a').

Por otro lado, las características de los poros se pueden medir a través de un analizador de área superficial y tamaño de poros por adsorción de nitrógeno. Dicho analizador mide las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las muestras y con éstas se determina el área superficial total y la distribución de tamaños de los poros a través de diferentes modelos teóricos, como el de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y el de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Con la inclusión de poros en las muestras de *c*-Si, sus propiedades físicas cambian considerablemente. Por ejemplo, la resistividad del PSi puede llegar a  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  cuando la porosidad es mayor que 50%. Se cree que tanto el número de portadores como la movilidad de estos disminuyen como consecuencia de la aparición de los poros; lo primero se debe al aumento de la brecha energética, mientras que lo último se origina por las colisiones entre los portadores de carga y las paredes de los poros. En general, la resistividad del PSi es anisotrópica. Asimismo, la conductividad térmica del PSi puede ser hasta 5 órdenes de magnitud menor que la del *c*-Si [Korotcenkov 2010].

Otra de las propiedades que se modifican es la permitividad relativa, también conocida como constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) y, en consecuencia, el índice de refracción ( $\eta = \sqrt{\epsilon}$ ) para un material no magnético, ya que PSi es una combinación de *c*-Si y aire, como se ejemplifica en la Figura 2.14.



**Figura 2.14** Gráfica del índice de refracción de una capa de silicio poroso contra la longitud de onda utilizada para películas de distinta porosidad.

En general, la función dieléctrica de un sólido compuesto se puede calcular mediante modelos de medio efectivo, a partir de la ecuación de Clausius-Mossotti [Jackson 1998] que relaciona la polarizabilidad molecular ( $\alpha$ ) con la constante dieléctrica efectiva del material compuesto ( $\bar{\epsilon}$ ), de la forma

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} n\alpha \quad (2.1.7)$$

donde  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica de vacío y  $n = N/V$  es la densidad de dipolos. Ahora, consideremos un material compuesto por dos medios polarizables caracterizados por  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  en una matriz con función dieléctrica  $\epsilon_h$  y la ecuación (2.1.7) puede reescribirse como

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_h}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_h} = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2}{V} \right) = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h} \quad (2.1.8)$$

donde  $f_i = V_i/V$  es el volumen fraccionario para  $i = 1$  y  $2$ .

Uno de los modelos de medio efectivo más utilizados es el de Maxwell-Garnett, en el cual se considera un sólido compuesto por dos componentes, uno como anfitrión ( $\epsilon_h = \epsilon_2$ ) y el otro como incrustación ( $\epsilon_1$ ) con una fracción volumétrica  $f$  en la ecuación (2.1.8), por lo que la función dieléctrica promedio ( $\bar{\epsilon}$ ) se expresa como

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_2}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_2} = f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (2.1.9)$$

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

Otro modelo de medio efectivo es el de Bruggeman, en el que se considera un sólido compuesto por dos tipos de incrustaciones con un medio efectivo como anfitrión, esto es  $\bar{\epsilon} = \epsilon_h$ . Por lo tanto, la ecuación (2.1.8) tiene la siguiente forma

$$0 = f \frac{\epsilon_1 - \bar{\epsilon}}{\epsilon_1 + 2\bar{\epsilon}} + (1-f) \frac{\epsilon_2 - \bar{\epsilon}}{\epsilon_2 + 2\bar{\epsilon}} \quad (2.1.10)$$

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

### • Electroquímica de la síntesis

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



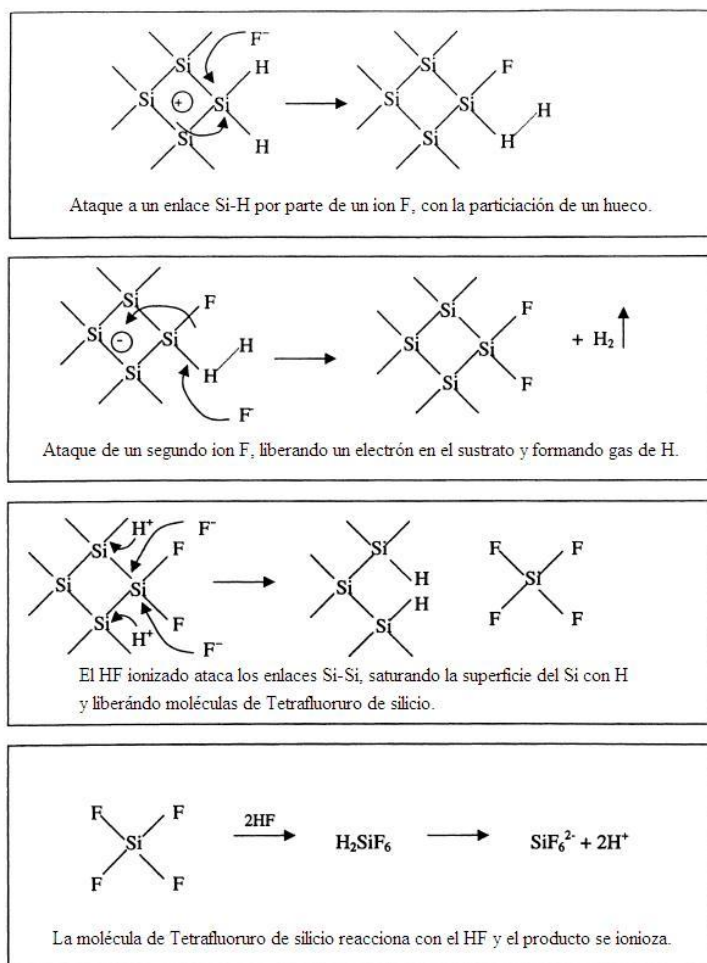
Por otro lado, el ácido fluorhídrico diluido en agua se disocia en iones  $\text{H}^+$  y  $\text{F}^-$ , por lo que los  $\text{Si}^{2+}$  se oxidan con los iones  $\text{H}^+$  reaccionando como la ecuación



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



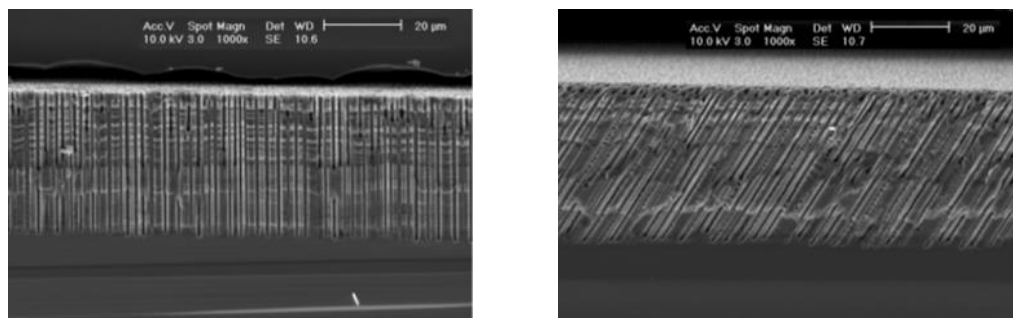
Ésta última reacción produce átomos neutros de silicio y silicio con mayor grado de ionización. Nótese que la reacción (2.1.12) produce gas de hidrógeno que se identifica durante la anodización en forma de burbujas, mientras que la reacción (2.1.13) en principio produciría gas de  $\text{SiF}_4$ , sin embargo éste reacciona con dos HF para formar  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  quedándose dentro del electrolito. Las reacciones (2.1.12) y (2.1.13) suceden paralelamente [Goryachev 2000]. La elección del HF se debe principalmente a que éste es capaz de disolver la película de óxido de silicio que existe en la superficie de la oblea y la velocidad de reacción del Si con HF es despreciable en ausencia de corriente eléctrica. El proceso se esquematiza en la Figura 2.15. Sin embargo, hay indicios derivados de la dinámica molecular ab-initio que sugieren la remoción más frecuente de silicio a través de dos átomos de flúor [Arcos 2017].



**Figura 2.15**

Esquema de la disolución del silicio durante el ataque electroquímico en HF, propuesto por Lehmann y Gösele.

El ataque inicial a la superficie del *c*-Si ocurre en puntos aleatorios de la superficie [ver la Figura 2.19(b)], continúa principalmente en el fondo de los hoyos que se producen [ver la Figura 2.19(c)] y siguen así, atacando la parte más profunda donde existe una acumulación de portadores de carga positivos (huecos) debida a su curvatura, formando los poros principalmente a lo largo de la dirección preferencial  $\langle 100 \rangle$ , como se muestra en la **Figura 2.16**.



**Figura 2.16** Silicio macroporoso obtenido a partir de *c*-Si tipo p con poros en ambos casos a lo largo de la dirección preferencial  $\langle 100 \rangle$ , sin importar la orientación de la superficie de la muestra [Christophersen, 2000]

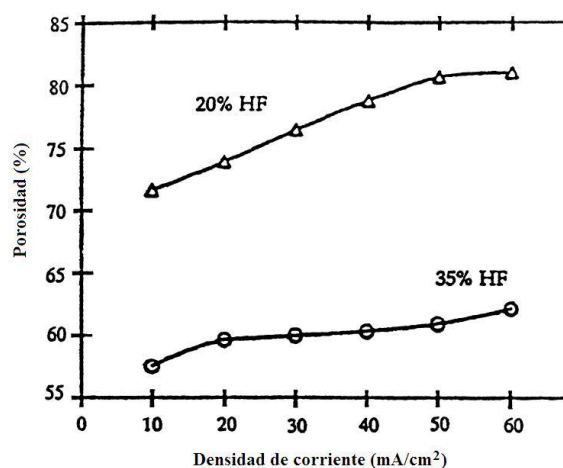


La velocidad de la reacción y la morfología de los poros dependen de un gran número de parámetros, tanto del sustrato de *c*-Si como del electrolito utilizado durante la anodización. En la Tabla 2.1 se presentan algunos de los parámetros más importantes en la síntesis y sus efectos cualitativos en la porosidad resultante, la velocidad del ataque y la corriente crítica. Esta última es la corriente necesaria para que la anodización produzca electropulido en el *c*-Si en lugar de la formación de poros.

**Tabla 2.1** Efectos de los parámetros en la formación de PSi, tomado de la Ref. [Bisi 2000].

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

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



**Figura 2.17** Porosidad contra densidad de corriente para muestras de PSi realizadas con electrolitos de dos concentraciones distintas de HF en silicio tipo *p* [Pavesi 1997].

El potencial eléctrico aplicado entre los electrodos afecta la velocidad de disolución y la porosidad resultante. Generalmente, es preferible mantener la corriente constante, porque permite un mejor control de la porosidad, el espesor y la reproducibilidad de la capa de PSi [Bisi 2000].



Así, el parámetro a controlar es la densidad de corriente, la cual se determina midiendo el área de la oblea que es convertida en PSi. En la Figura 2.17 se muestra la dependencia entre la porosidad y la densidad de corriente y la concentración de HF.

- **Proceso de síntesis**

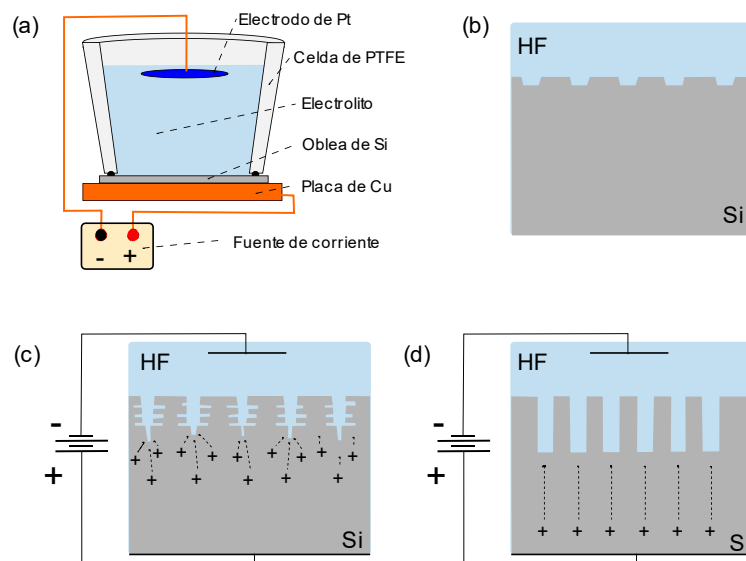
Por el lado experimental, las muestras de PSi se obtuvieron a partir de obleas de *c*-Si cortadas en placas 3×3cm con espesor de 500μm. Las placas se sumergieron por 15 minutos en ácido fluorhídrico para remover las capas de óxido de silicio de la superficie. Una de las caras de estas placas se recubrió con oro de un espesor de 100nm utilizando un equipo de *sputtering* marca Cressington modelo 108auto, como se muestra en la Figura 2.18, donde el espesor de la película de oro fue medido con un monitor de espesor marca Cressington modelo MTM-10.



**Figura 2.18** Imagen del equipo de sputtering al cual se le acopla un monitor de espesor MTM-10.

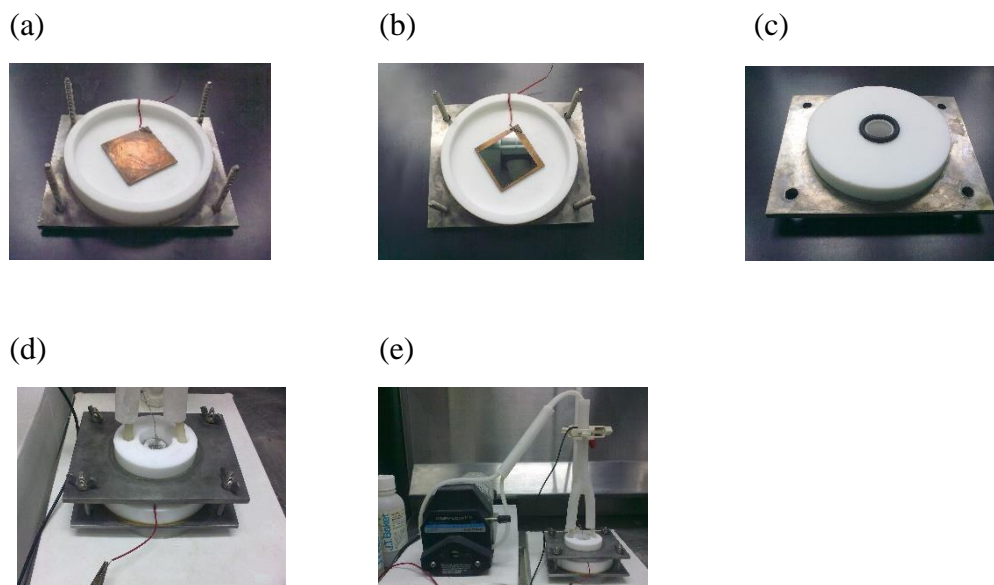
El proceso de sputtering o pulverización catódica consiste en golpear los átomos de una placa de oro con iones positivos de argón energizados por medio de un potencial eléctrico. Los átomos de oro liberados se depositan sobre la placa de *c*-Si. Los electrones secundarios producidos por la colisión se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

El procedimiento de anodización más común consiste en exponer una cara de la muestra de *c*-Si en un electrolito compuesto por una parte de HF diluido en agua al 50% y dos partes de alcohol etílico (EtOH). El dispositivo en el que se realiza la anodización es comúnmente llamado celda electroquímica. En su forma más simple, es un recipiente que contiene el electrolito (líquido) y en él se pueden sumergir los electrodos conectados a una fuente. Existen varios diseños de celdas electroquímicas y la más utilizada para producir PSi, llamada celda *o-ring*, cuenta con un empaque toroidal (*o-ring*) para sellar el área de ataque electroquímico y se muestra un esquema de esta celda en la Figura 2.19(a).



**Figura 2.19** (a) Esquema de la celda de anodización. (b) Etapa inicial de formación de los poros, en la interfase del PSi y el electrolito que contiene HF. (c) La diferencia de voltaje proporciona huecos a la interfase para continuar la disolución en la punta de los poros. (d) Continúa la formación de poros en la dirección preferencial.

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



**Figura 2.20** Fotografías de la celda de anodización. (a) Parte inferior de la celda, se aprecia la base de acero inoxidable, la celda de Teflón y el electrodo de cobre. (b) Colocación de la oblea de *c*-Si. (c) Parte superior de la celda en la que se aprecia el empaque (*o-ring*). (d) La celda cerrada con el electrodo de platino y las mangueras de recirculación. (e) Sistema completo, con la bomba de recirculación de electrolito.

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

1. Cortar la oblea de *c*-Si adquirida en piezas cuadradas de aproximadamente 3 cm por lado, haciendo una marca con una punta de diamante y exfoliando a lo largo de las direcciones cristalinias preferenciales de la oblea.
2. Sumergir las plaquitas cortadas en el ácido fluorhídrico alrededor de 20 minutos para remover la capa de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) de la superficie de las mismas. Posteriormente se enjuagan con agua y se secan con papel.
3. Depositar una película de oro o aluminio sobre la plaquita de *c*-Si sin  $\text{SiO}_2$  por medio de *sputtering* o evaporación térmica. En el caso de la evaporación se recomienda recocer la muestra a  $700^\circ\text{C}$  por 5 minutos.
4. Montar la plaquita en la celda de teflón, como se muestra en la Figura 2.20(b) y descrita anteriormente. Verter el electrolito de HF y etanol en la celda y circularlo con una bomba peristáltica para remover las burbujas de  $\text{H}_2$  generadas con la reacción.
5. Aplicar una diferencia de voltaje necesaria para mantener una corriente constante entre el lado metalizado de la plaquita de *c*-Si (ánodo) y la malla de platino sumergida en el electrolito (cátodo).
6. Controlar el proceso mediante una fuente de corriente programable variando dicha corriente para producir capas de distinta porosidad.
7. Aplicar una densidad de corriente del orden de  $400 \text{ mA/cm}^2$  para desprender la película de PSi del sustrato de *c*-Si, en caso de que se deseen muestras sin sustrato.



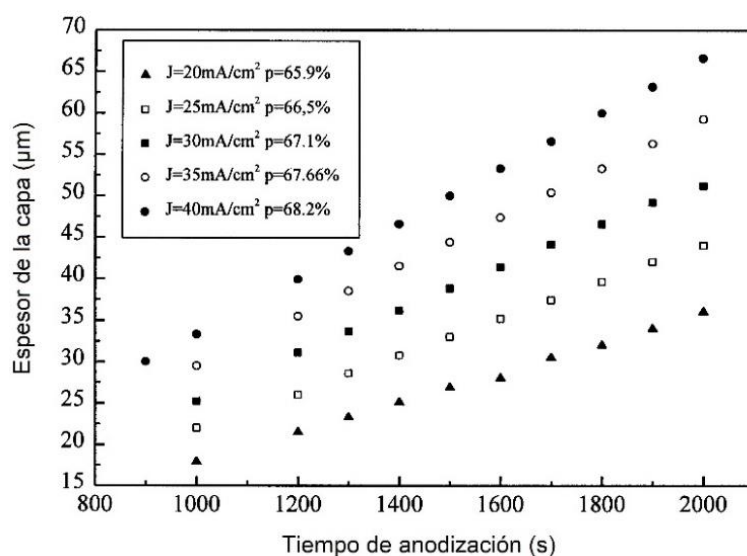
**Figura 2.21** Lugar donde se realiza la anodización electroquímica. Se observa la computadora con la que se programa la fuente de corriente, localizada debajo del monitor y la campana de extracción que se utiliza para evitar la acumulación de vapor de HF, dentro de la cual se encuentra la celda electroquímica.

Para que la placa de silicio funcione como electrodo es necesario que ésta tenga contacto eléctrico con un conductor, lo cual se puede lograr implantando una gran cantidad de impurezas

en el lado contrario al ataque para incrementar su conductividad, por ejemplo. Pero la forma más común es depositar una película metálica, por evaporación de aluminio y posterior recocido o por pulverización catódica (sputtering) con oro.

El proceso es llamado anodización porque la pieza a tratar es la que actúa como ánodo. En la celda electrolítica la placa de silicio funciona como ánodo y para el cátodo se utiliza una malla de alambre de Platino, por su resistencia frente a la corrosión del ácido y su forma de malla sirve para generar un área de equipotencial eléctrico, además permite pasar las burbujas de gas liberadas durante la anodización. La velocidad del ataque químico depende de varios parámetros, como se mencionó anteriormente. En particular, la porosidad resultante y la velocidad de ataque crecen con la densidad de corriente aplicada, como se puede ver en la

Figura 2.22.



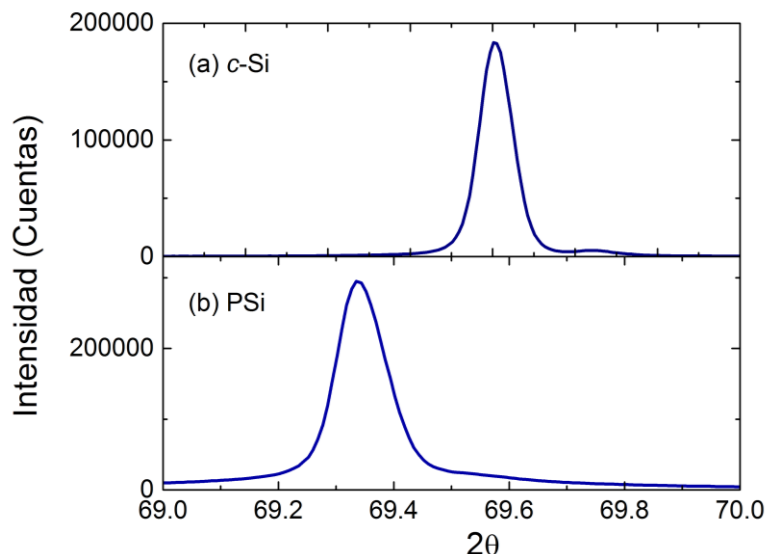
**Figura 2.22** Espesor de PSi contra el tiempo de anodización para las densidades de corriente (J) especificadas en la figura. Además se indica la porosidad (p) resultante para cada J. Las obleas utilizadas son tipo *p* con orientación  $\langle 100 \rangle$  y resistividad de 2-9 Ohms por centímetro. El electrolito utilizado está compuesto por 25% HF, 25% agua y 50% Etanol. Tomado de [Hedrich 2000].

Durante el proceso de anodización, los enlaces sueltos del silicio quedan saturados principalmente por átomos de hidrógeno, los cuales se repelen originando una expansión estructural [Vázquez 2002]. Usualmente se realiza un proceso de oxidación térmica de las muestras con el fin de estabilizar sus propiedades, ya que el material reacciona fácilmente con el oxígeno al contacto con el aire. Los enlaces de hidrógeno son sustituidos paulatinamente por enlaces con oxígeno y los espectros de difracción de rayos X indican la existencia de una nueva fase estructural, así como un incremento significativo en la brecha óptica del PSi [Cisneros 2007]. Algunos efectos de esta oxidación en los espectros de absorción infrarrojo son estudiados más adelante.

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

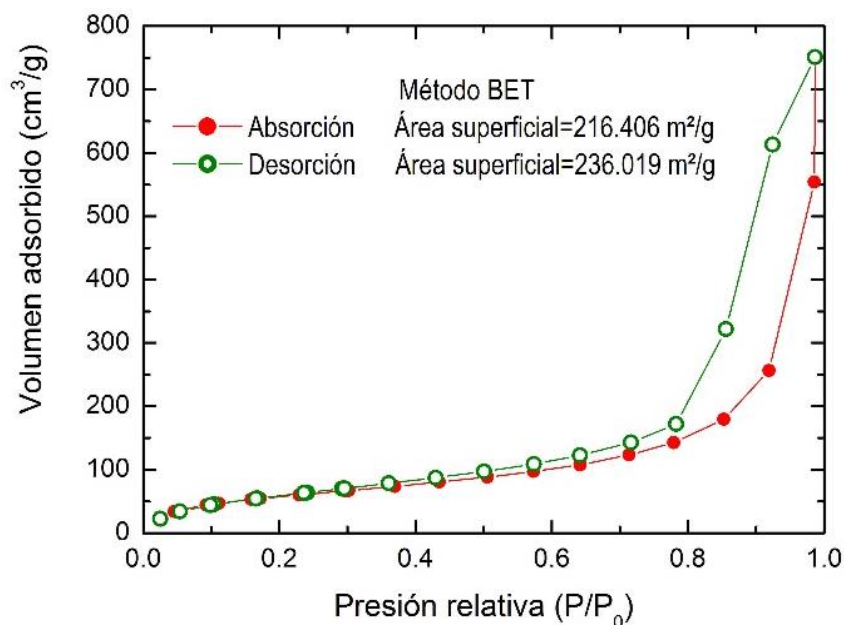
## 2.2 Métodos de caracterización

Por medio de difracción de rayos X determinamos la estructura cristalina del PSi utilizando un equipo marca Bruker, modelo D8 Advance, como se muestra en las Figura 2.23(a) el espectro de una oblea de c-Si y (b) el de una muestra de PSi recién sintetizada.



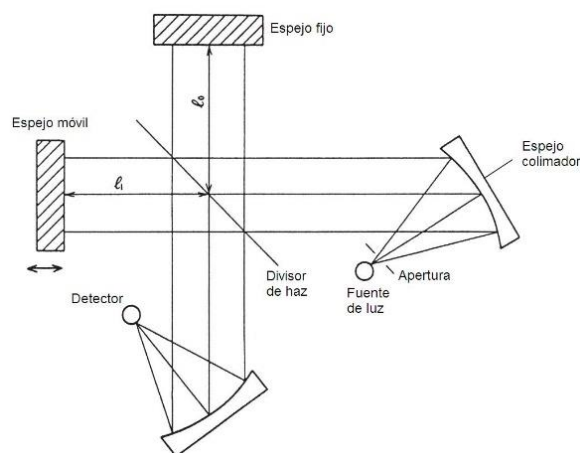
**Figura 2.23** Espectro de difracción de rayos X de (a) c-Si, (b) PSi recién preparado.

Obsérvese el corrimiento del pico hacia ángulos menores, el cual indica una expansión estructural consistente con los resultados del cálculo ab-initio [Vázquez 2002]. El tamaño de los poros y el área superficial específica de las muestras de PSi pueden obtenerse mediante el analizador Quantachrome NOVAe 1000, el cual mide la adsorción y desorción de gas de nitrógeno a 77 K como función de la presión normalizada por la presión de saturación ( $P_0$ ), como se muestran en la Figura 2.24 las isotermas de absorción y desorción de una muestra de silicio poroso. A partir de estos datos, el área superficial específica del material se determina por medio de la teoría Brunauer-Emmett-Teller (BET) [Rouquerol 1999] y la distribución del tamaño de poros se obtiene utilizando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).



**Figura 2.24** Curva de absorción y desorción de nitrógeno de una muestra de PSi.

Una de las técnicas más utilizadas para caracterizar la microestructura de las muestras es la microscopía electrónica de barrido. Esta técnica tiene resolución nanométrica y requiere únicamente que la superficie sea conductora. Sin embargo, la técnica proporciona principalmente información estructural cercana a la superficie, así también la transformada de Fourier (FTIR), el cual contiene varias unidades ópticas, entre ellas se encuentran una fuente de radiación infrarroja, un controlador de apertura del haz y un interferómetro de Michelson cuyo funcionamiento se esquematiza en la Figura 2.25.



**Figura 2.25**  
Esquema de un interferómetro de Michelson utilizado en algunos dispositivos FTIR.

La luz emitida por la fuente pasa por una apertura regulable y se refleja en un espejo colimador convirtiéndose en un haz casi paralelo. Este haz pasará por el divisor, donde se reflejará parcialmente hacia el espejo fijo y otra parte se transmitirá hacia el espejo móvil. Ambas partes

del haz original serán reflejadas de vuelta por los espejos al divisor de haz. La parte reflejada por el divisor que proviene del espejo fijo se combina e interfiere con la parte transmitida que proviene del espejo móvil. Finalmente, ambas partes se dirigen hacia el espejo colector. La interferencia constructiva o destructiva será registrada por el detector. Este interferómetro sirve como monocromador y constituye una parte importante del FTIR. En el siguiente capítulo se discutirá la forma de fabricar multicapas de silicio poroso sobre un mismo sustrato.

- **Multicapas de Silicio Poro**

Para obtener silicio poroso (*p*-Si) comúnmente se parte de obleas de silicio cristalino (*c*-Si). Estas obleas generalmente son dopadas con fósforo o arsénico resultando un semiconductor de tipo *n* o con boro obteniendo uno de tipo *p*.

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

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

- **Espejos dieléctricos omnidireccionales**

Los espejos son dispositivos que reflejan la luz casi en su totalidad. Desde los inicios de la civilización se han utilizado materiales diversos para este fin, como la superficie del agua. Alrededor de 6000 a. C. en Turquía se empleaban piedras talladas por humanos y hacia 4000 a. C. se fabricaron en Mesopotamia los primeros espejos de cobre pulido. Después, los romanos desarrollaron espejos con vidrio soplado recubierto con plomo en el siglo primero. Espejos más modernos similares a los actuales se empezaron a fabricar en Europa en el siglo XV recubriendo vidrio plano y delgado con diversos metales y aleaciones, tales como plomo y estaño-mercurio [Anderson 2007].

Hoy en día, existe una gama amplia de espejos que se pueden clasificar por su forma -planar, cóncavo y convexo-, sus frecuencias de operación –en el rango visible, UV, microonda e infrarrojo-, así como por su estructura y material empleados. Por ejemplo, los espejos domésticos que reflejan luz visible utilizan un recubrimiento metálico, explotando el comportamiento del campo electromagnético en la frontera entre un dieléctrico y conductor [Born 1964]. Por otro lado, los espejos más sofisticados se basan en multicapas de materiales dieléctricos aprovechando la interferencia entre las múltiples reflexiones del campo electromagnético.

Un reflector omnidireccional es idealmente un dispositivo que refleja todas las ondas electromagnéticas con cualquier ángulo de incidencia. En la práctica se espera que dicho reflector



funcione en un amplio rango de frecuencias con una alta reflectancia para ángulos de incidencia desde  $0^\circ$  hasta casi  $90^\circ$ . Los reflectores hechos con multicapas dieléctricas pueden ser omnidireccionales con mínima absorción en el rango visible-infrarrojo ya que la brecha óptica del dieléctrico es mayor que la energía de los fotones en dicho rango.

Entre los factores más importantes de un reflector basado en multicapas dieléctricas se encuentran el material constituyente, debiendo poseer una amplia brecha energética alrededor de su energía de Fermi, y la secuencia que siguen las capas, pudiendo ser periódica, cuasiperiódica o con un perfil específico.

Un reflector omnidireccional periódico consiste en una serie de películas delgadas, con distintos índices de refracción y espesores. Por lo general, se utilizan sólo dos tipos de capas, A y B, cuyos índices de refracción son  $\eta_A$  y  $\eta_B$ , y sus espesores son  $d_A$  y  $d_B$ , respectivamente. Éstos se alternan periódicamente.

Esta estructura se puede considerar como un cristal fotónico unidimensional. Como tal, posee una banda prohibida en un rango de frecuencias, donde los fotones no se pueden transmitir a través del espejo y, por lo tanto, se reflejan. Hay un espectro de transmisión diferente para cada ángulo de incidencia. En esta tesis diseñaremos un reflector omnidireccional periódico hecho de varios grupos de multicapas de P-Si apiladas para obtener un reflector con una banda amplia de reflexión.

En este capítulo hemos revisado la formación de *p*-Si a partir de *c*-Si, el proceso de síntesis y los métodos utilitos para caracterizar las multicapas, así como la descripción teórica de la propagación electromagnética en estas estructuras. En el siguiente capítulo presentaremos el diseño y fabricación de reflectores omnidireccionales basados en P-Si.

## 2.3 Estudio teórico-experimental de su oxidación

Desde el punto de vista teórico, el modelaje microscópico de estructuras porosas puede llevarse a cabo mediante métodos semi-empíricos o modelos a primeros principios [Tagüeña-Martínez 2014]. Los primeros tienen la virtud de ser simples y capaces de tratar estructuras porosas complejas. Sin embargo, éstos no son útiles para estudiar la oxidación ya que la presencia de los átomos de oxígeno distorsiona la estructura y requiere un reescalamiento de los parámetros en el hamiltoniano del sistema. Por otro lado, los cálculos a primeros principios resultan más precisos, pero sólo permiten abordar estructuras porosas simples. En este trabajo elegimos la segunda opción, es decir, modelar la estructura de P-Si usando la técnica de supercelda dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), donde se determina la estructura de mínima energía a través de una doble autoconsistencia, una para la distribución electrónica y la otra para la optimización geométrica de las posiciones atómicas [Payne 1992]. Adicionalmente, el cálculo de los espectros de absorción infrarroja requiere la determinación de los modos de vibración en los átomos enlazados. La Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) provee una manera natural de insertar el cálculo de la matriz dinámica dentro de los mencionados procedimientos de autoconsistencia. [Baroni 2001]. Algunos detalles de estas teorías se presentaron en la Sección 1.3.



El PSi posee una extensa área superficial, la cual reacciona con las moléculas de la atmósfera, formando principalmente enlaces Si-O y Si-OH [Ogata 1995], aunado a los enlaces Si-H provenientes del ataque químico. Estos enlaces producen picos en el espectro infrarrojo, por lo que un modelo más completo de multicapas fotónicas para el rango infrarrojo debe incluir adicionalmente un tratamiento cuántico. Existen diversas maneras de modelar la estructura microscópica de materiales nanoporosos, por ejemplo, basándose en nanocúmulos [Delerue 1995], nanoalambres [Avramov 2007] o poros columnares [Cruz 1996], todos con condiciones a la frontera periódicas.

A continuación presentaremos un estudio comparativo de espectros de absorción infrarrojos obtenidos a partir de nanocúmulos, nanoalambres y poros columnares como se muestra respectivamente en las Figura 2.26(a-c), empleando superceldas de  $16.3 \times 16.3 \times 16.3 \text{ \AA}^3$  en el caso del cúmulo y de  $16.3 \times 16.3 \times 5.43 \text{ \AA}^3$  para los casos de nanoalambre y poros columnares, donde los átomos de Si, H y O son representados por esferas amarillas, grises y rojas, respectivamente. La molécula de la Figura 2.26(a) representa el cúmulo más pequeño que puede incluir los tres tipos de enlaces Si-H, Si-O-Si y Si-OH. El nanoalambre de la Figura 2.26(b) es una columna de átomos de Si con estructura cristalina paralela a la dirección [001] con una sección transversal de  $3 \times 3$  átomos, cuya superficie está saturada principalmente por H, salvo tres enlaces en cada supercelda; dos por un átomo de oxígeno (Si-O-Si) y uno por el radical hidroxil (Si-OH). Para el caso de los poros columnares, partimos de una supercelda formada por nueve celdas unitarias cristalinas de ocho átomos de Si y a esta supercelda de 72 átomos se le retiran 40 átomos centrales a lo largo de la dirección [001] para formar un poro columnar, donde los enlaces sueltos se saturan con átomos de hidrógeno, excepto dos enlaces por oxígeno (Si-O-Si) y uno por el radical hidroxil (Si-OH).

El cálculo ab-initio se realizó usando el código CASTEP dentro del software Materials Studio 7.0 con precisión ultrafina, en la que los criterios de convergencia fueron de  $5 \times 10^{-6} \text{ eV/átomo}$  para la energía,  $0.01 \text{ eV/\AA}$  para la fuerza y  $0.02 \text{ GPa}$  para el esfuerzo. Asimismo, se utilizaron la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) con el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) y el pseudopotencial con conservación de norma. La optimización geométrica se realizó a través del algoritmo de minimización de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) con una energía de corte de  $830 \text{ eV}$  y una red de Monkhorst-Pack de  $1 \times 1 \times 1$  para el caso molecular y de  $1 \times 1 \times 3$  para el nanoalambre y el poro columnar.

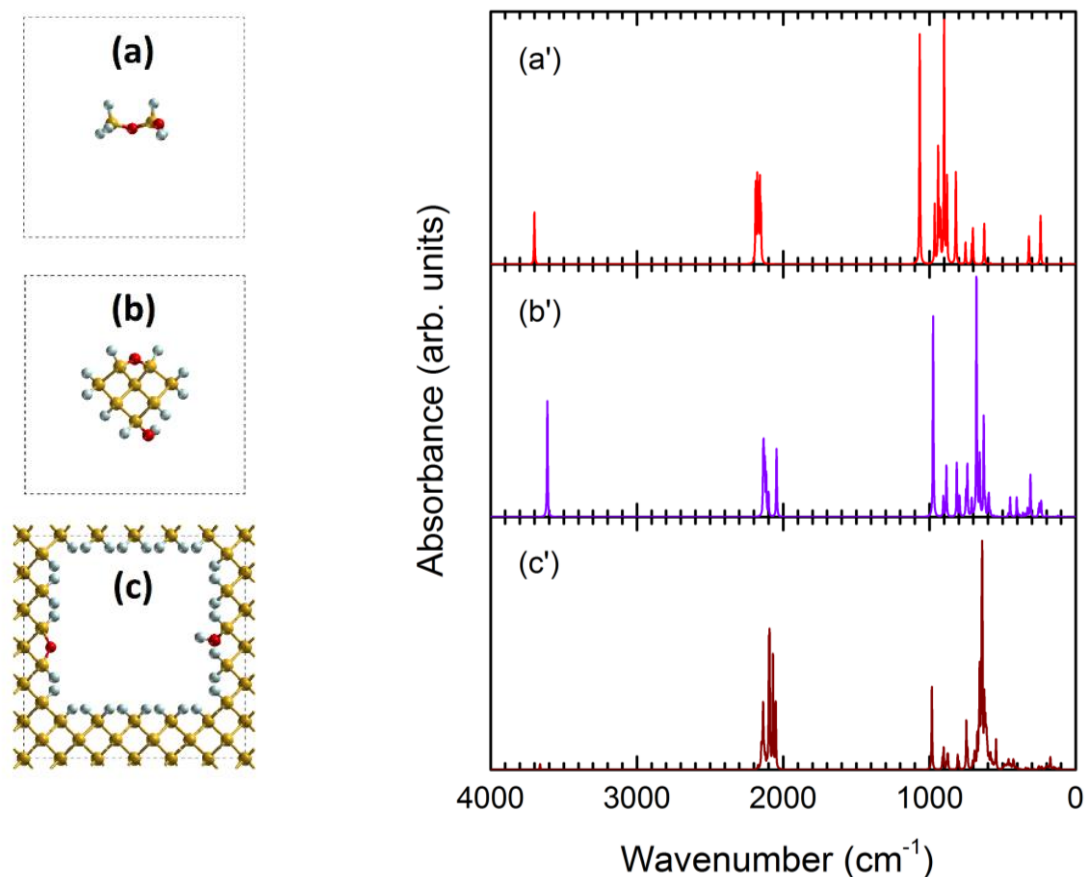
**Tabla 2.2** Frecuencias de absorción calculadas para  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_2$ , un nanoalambre y un poro columnar

Grupo funcional	Molécula	Nanoalambre	Poro columnar	Datos experimentales
Si-O-Si	$1067 \text{ cm}^{-1}$	$975 \text{ cm}^{-1}$	$984 \text{ cm}^{-1}$	$1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ [*]
Si-H	$2152\text{-}2188 \text{ cm}^{-1}$	$2045\text{-}2136 \text{ cm}^{-1}$	$2051\text{-}2173 \text{ cm}^{-1}$	$2100\text{-}2250 \text{ cm}^{-1}$ [**]
Si-OH	$3701 \text{ cm}^{-1}$	$3613 \text{ cm}^{-1}$	$3662 \text{ cm}^{-1}$	$3200\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ [*]

[\*]=[Gokhale 1964] y [\*\*]=[Smith 1992]

La Tabla 2.2 resume las frecuencias de vibración obtenidas por el cálculo ab-initio de las estructuras mostradas en las Figura 2.26(a-c) y su comparación con datos experimentales de absorción infrarroja para enlaces Si-O-Si en siloxanos, Si-H en silanos y Si-OH en silanoles obtenidos en las referencias incluidas en la Tabla 2.2.

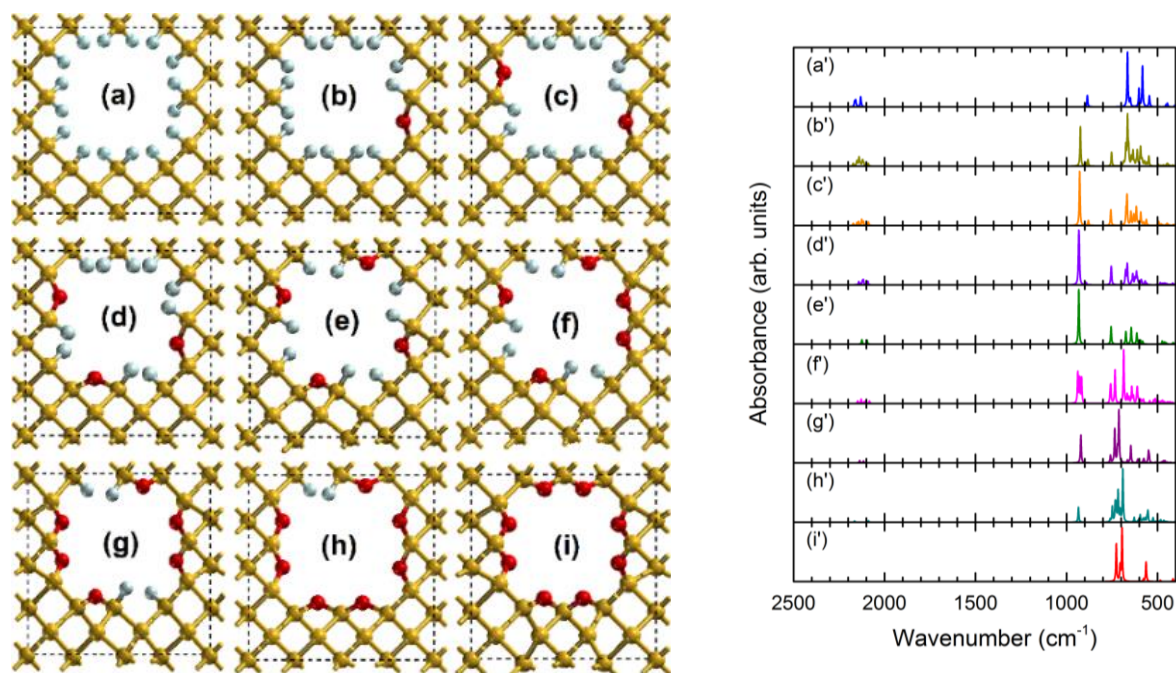
Obsérvese primero que los picos obtenidos del nanoalambre y del poro columnar son sistemáticamente más bajos en número de onda que los de la molécula. Esto podría deberse a una mayor masa en los modos vibracionales de las primeras dos estructuras. Asimismo, es notoria la consistencia entre las frecuencias de absorción calculadas a partir de las tres estructuras y los datos experimentales obtenidos de gases. Por lo tanto, los picos observados alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$  en las Figura 2.26 corresponden a los modos vibracionales de Si-O-Si y Si-H, respectivamente.



**Figura 2.26** Esquema de (a) una molécula de  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_2$ , (b) un nanoalambre y (c) un poro columnar, donde los átomos de Si, H y O son representados respectivamente por esferas amarillas, grises y rojas. Las líneas punteadas representan las fronteras de supercelda. Los espectros de absorción Infrarroja (a'-c') son calculados a partir de las estructuras (a-c), respectivamente.

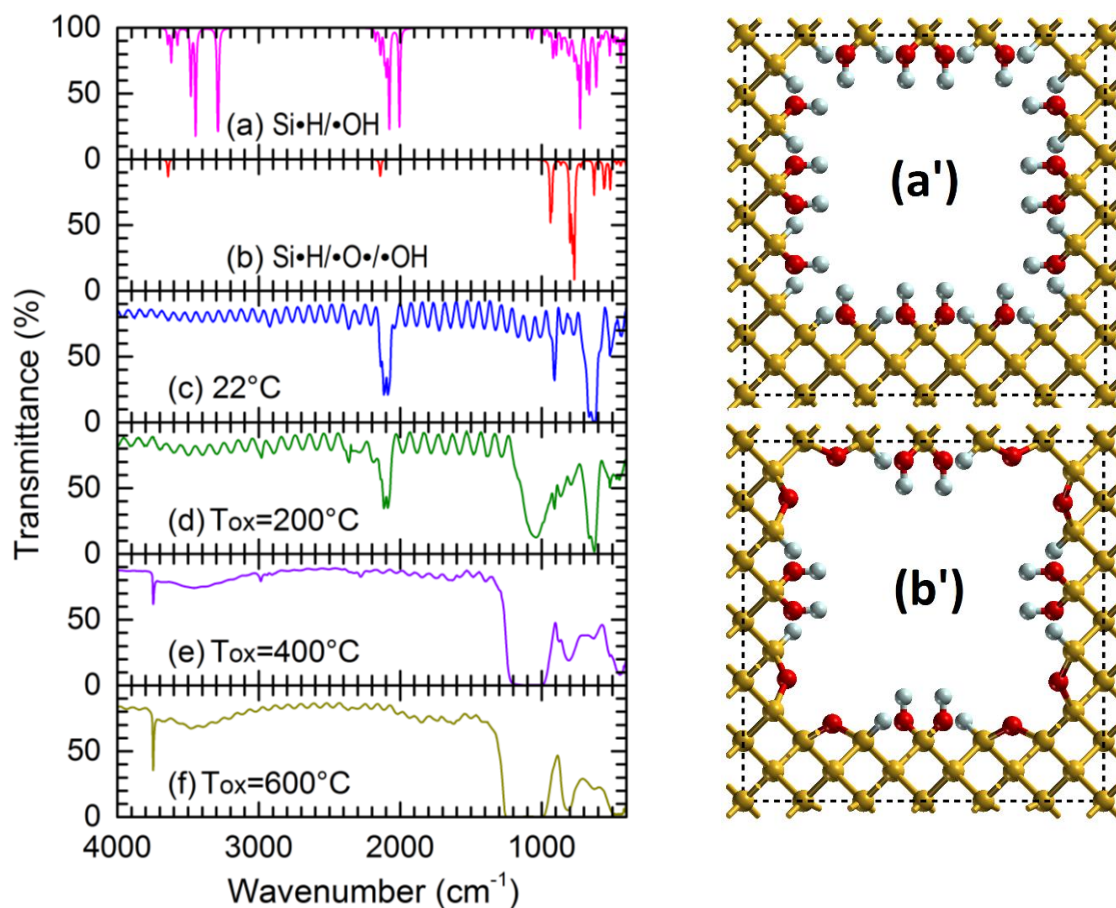
Por otro lado, presentaremos un estudio sistemático del proceso de grados de oxidación y sus efectos en el espectro de absorción infrarroja partiendo del modelo de poro columnar. A partir de una supercelda cristalina de 32 átomos de Si, removemos 12 de ellos formando un poro columnar

en la dirección z. La Figura 2.27(a) muestra dicho poro -visto en la dirección z- totalmente saturado por átomos de hidrógeno y estos son gradualmente sustituidos por átomos de oxígeno, como se muestra en las Figura 2.27(b-i). Los espectros de absorción calculados a partir de estas estructuras son mostrados en las Figura 2.27(a'-i'), respectivamente.



**Figura 2.27** Superceldas de poro columnar formadas por 20 átomos de Si (esferas amarillas), (a) 16 átomos de H (esferas grises) y ninguno de O (esferas rojas), hasta (i) ninguno de H y 8 átomos de O, sustituyendo en cada caso un átomo de O por dos de H. Los espectros de absorción IR obtenidos de (a-i) se muestran correspondientemente en (a'-i').

Finalmente se estudiaron a través de la absorción IR las especies químicas presentes en la superficie del PSi oxidado térmicamente. Las Figura 2.28(a) y 2.28(b) son los espectros de transmitancia infrarroja calculados para las estructuras porosas que se muestran en Figura 2.28(a') y 2.28(b'), respectivamente. Con estas dos estructuras identificamos las especies Si-H, Si-OH y Si-O-Si presentes en la superficie de los poros comparando los espectros calculados con los obtenidos experimentalmente a partir de muestras sin sustrato de PSi recién producidas y térmicamente oxidadas a 200°C, 400°C y 600°C, estos últimos se muestran en las Figura 2.28(c) a 2.28(f), respectivamente [Alfaro 2014].



**Figura 2.28** (a-b) Espectro de transmitancia infrarrojo calculado para estructuras porosas pasivadas por (a') hidrógeno más OH y (b') hidrógeno más OH más oxígeno. Espectros experimentales de muestras de Psi sin sustrato (c) fresca, oxidada térmicamente a (d) 200°C, (e) 400°C y (f) 600°C por 20 minutos.

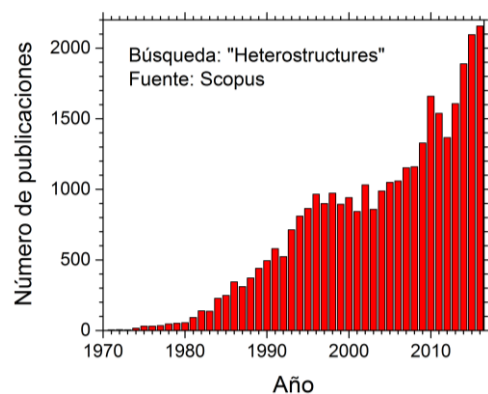
En el siguiente Capítulo nos enfocaremos en el objetivo de esta Tesis; el diseño y construcción de dispositivos fotónicos usando los métodos y técnicas que hemos visto hasta ahora.

## Capítulo 3 Dispositivos Fotónicos

En este Capítulo presentaremos un estudio de reflectores omnidireccionales hechos de grupos de multicapas de silicio poroso. Dicho estudio se llevó a cabo desde dos perspectivas, la predicción teórica y la síntesis/caracterización experimental. Con respecto a la predicción, calculamos en primer lugar la función dieléctrica y el índice de refracción del silicio poroso (PSi) para diferentes porosidades y morfologías de poro por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y posteriormente cuantificamos la reflectancia de la multicapa para diferentes longitudes de onda y ángulos de incidencia por medio de la teoría clásica del electromagnetismo usando la técnica de matriz de transferencia. En relación con la parte experimental, se realizó la síntesis de las multicapas sin sustrato a partir de la anodización electroquímica de las obleas de *c*-Si, seguida por la caracterización estructural de las mismas mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la medición del espectro de transmitancia en el rango del infrarrojo cercano que comúnmente se utiliza para la telecomunicación a través de fibras ópticas. Esta medición se realiza por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros obtenidos se comparan con los calculados y con ello analizamos su desempeño como reflectores omnidireccionales.

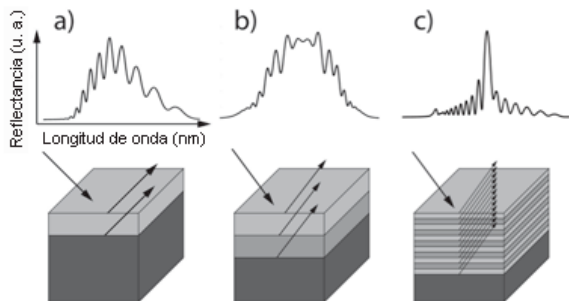
### 3.1 Diseño ab initio de reflectores dieléctricos

Una heteroestructura es un dispositivo formado por la unión de varios tipos de materiales sólidos con propiedades físicas distintas como son el índice de refracción o estructura electrónica. A diferencia de las aleaciones, una heteroestructura está formada por regiones de diferentes materiales con interfases bien definidas. La existencia de esta inhomogeneidad espacial introduce nuevas simetrías que determinan las propiedades de un dispositivo. Un ejemplo de estos dispositivos es el generador de segundo y tercer armónicos fabricado con una superred óptica cuasiperiódica que produce luz verde al incidir un haz infrarrojo al dispositivo [Zhu 1997]. Otro ejemplo de heteroestructuras ópticas son las fibras ópticas formadas por un filamento de bajo índice de refracción envuelto por una coraza con mayor índice de refracción causando reflexión total interna a lo largo del filamento. El estudio de las heteroestructuras es un tema de investigación de rápido crecimiento, como se aprecia en la Figura 3.1, la cual presenta el número de publicaciones por año en los últimos 40 años.



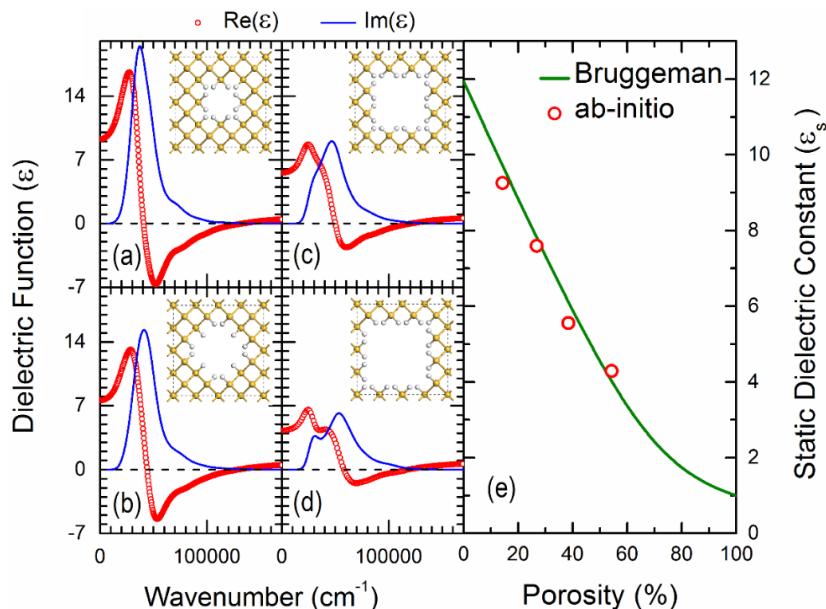
**Figura 3.1** Histograma de publicaciones por año que contienen la palabra “heterostructure” en su título o en su abstract según la base de datos Scopus de Elsevier.

Las multicapas constituyen un tipo de heteroestructura unidimensional donde las capas de diferentes materiales se apilan siguiendo una secuencia determinada, periódica o aperiódicamente [Maciá Barber 2009]. En la Figura 3.2 se muestra esquemáticamente la interferencia de ondas electromagnéticas reflejadas por una heteroestructura en forma de multicapa. En este caso el dispositivo mostrado sirve como monocromador.



**Figura 3.2** Esquema de una a) monocapa, b) bicapa y c) multicapa de PSi, así como su correspondiente espectro de reflectancia.

Los materiales porosos tienen un índice de refracción variable que depende del tamaño y la densidad de sus poros. Entre dichos materiales, el PSi tiene particular importancia por su abundancia en la corteza terrestre y por su posible integración con la microelectrónica actual. Las multicapas de PSi pueden fabricarse mediante un ataque electroquímico formando capas con índice de refracción variable en la dirección  $z$  con sólo cambiar la densidad de corriente eléctrica aplicada. Para conocer el comportamiento óptico de una capa de PSi, se puede calcular su función dieléctrica usando DFT para los modelos de poro que se muestran en la Figura 3.3.



**Figura 3.3** (a-d) Partes real (círculos rojos) e imaginaria (líneas azules) de la función dieléctrica ( $\epsilon$ ) del PSi, cuya estructura se muestra en el recuadro de cada figura, donde los poros de silicio (esferas amarillas grandes) son pasivados por átomos de hidrógeno (esferas blancas pequeñas). (e) Constantes dieléctricas estáticas (círculos rojos) obtenidas de las Figuras 3.3(a-d) como función de la porosidad, comparadas con la obtenida del modelo de medio efectivo de Bruggeman (línea verde).



La DFT es actualmente uno de los métodos a primeros principios más usado para calcular propiedades electrónicas y estructurales de moléculas y sólidos. Las propiedades ópticas del PSi se pueden predecir usando la técnica de supercelda dentro del formalismo de DFT, a través de un procedimiento de doble autoconsistencia, una para la obtención de la distribución de densidad electrónica y otra para la optimización geométrica de las posiciones atómicas para determinar la configuración de mínima energía. Este proceso requiere una gran cantidad de recursos computacionales, por lo que es viable únicamente para un número limitado de átomos, mucho menor que el número de átomos en un dispositivo óptico. Por esta razón usamos un método híbrido para estudiar la reflectancia óptica en multicapas, en el que calculamos primero la función dieléctrica en superceldas de 32 átomos de silicio cristalino a las que se les remueven 5, 9, 13 y 18 de ellos y los enlaces sueltos se saturan con átomos de hidrógeno para modelar el resultado de la anodización electroquímica. Esto produce poros columnares pasivados con porosidades correspondientes de 15.6%, 28.1%, 40.6% y 52.3%, los cuales se muestran respectivamente en los recuadros de la Figura 3.3. Los cálculos fueron realizados con el código CASTEP implementado en el software Materials Studio con los parámetros de la Tabla 3.1, más exigentes que la opción Ultrafino. Las funciones dieléctricas resultantes para cada supercelda se muestran en las Figura 3.3(a-d). En la Figura 3.3(e) se muestran con círculos rojos las constantes dieléctricas estáticas obtenidas a partir de las Figura 3.3(a-d) para las mencionadas porosidades. Asimismo, en la Figura 3.3(e) se encuentra la curva de constante dieléctrica vs. porosidad que se obtiene del modelo de medio efectivo de Bruggeman dado por la Ec. (2.1.10), donde  $\epsilon_1 = \epsilon_{Aire} = 1$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon_{c-Si} = 11.94$  (apropiada para nuestro objetivo), la fracción  $f$  del medio 1 es la porosidad y  $\bar{\epsilon}$  es la constante dieléctrica resultante de PSi.

**Tabla 3.1** Parámetros usados en los cálculos de constante dieléctrica vía DFT

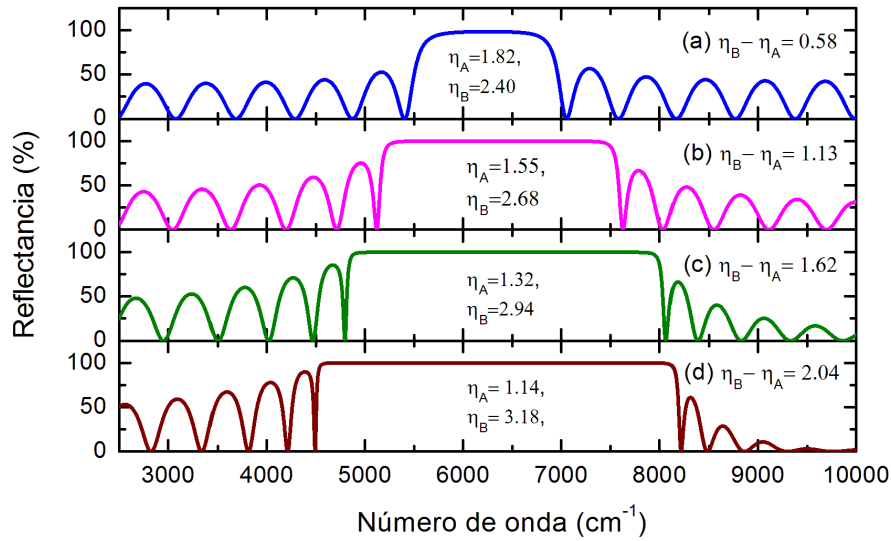
Cantidad física	Optimización geométrica	Cálculo de propiedades
Convergencia de energía total	$5 \times 10^{-6}$ eV/átomo	
Convergencia de fuerza máxima	0.01 eV/Å	
Convergencia de tensión máxima	0.02 GPa	
Convergencia de desplazamiento máximo	$5 \times 10^{-4}$ Å	
Tolerancia de campo autoconsistente	$5 \times 10^{-7}$ eV/átomo	
Energía de corte	900 eV	
Distancia entre puntos k	$0.04 \text{ Å}^{-1}$	$0.02 \text{ Å}^{-1}$
Operador de tijera	0.6 eV	
Pseudopotenciales	Conservador de norma	
Número de bandas de conducción	Igual al número de bandas de valencia	

Habiendo obtenido la constante dieléctrica para cada capa de distintas porosidades, calculamos la reflectancia de multicapas de PSi, desarrollando un programa computacional que evalúa la ecuación (1.3.44) para diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal de las interfases y para diferentes energías fotónicas. Con el índice de refracción de cada capa obtenido con el método ab-initio descrito anteriormente, su espesor puede diseñarse de tal forma que la multicapa tenga una banda de reflexión alrededor de una longitud de onda central llamada  $\lambda_0$ , y

que las capas cumplan la condición de interferencia constructiva de reflexión de un cuarto de longitud de onda dada por  $\eta d \sin \theta = \lambda_0/4$ .

- **Reflector basado en grupos de multicapas**

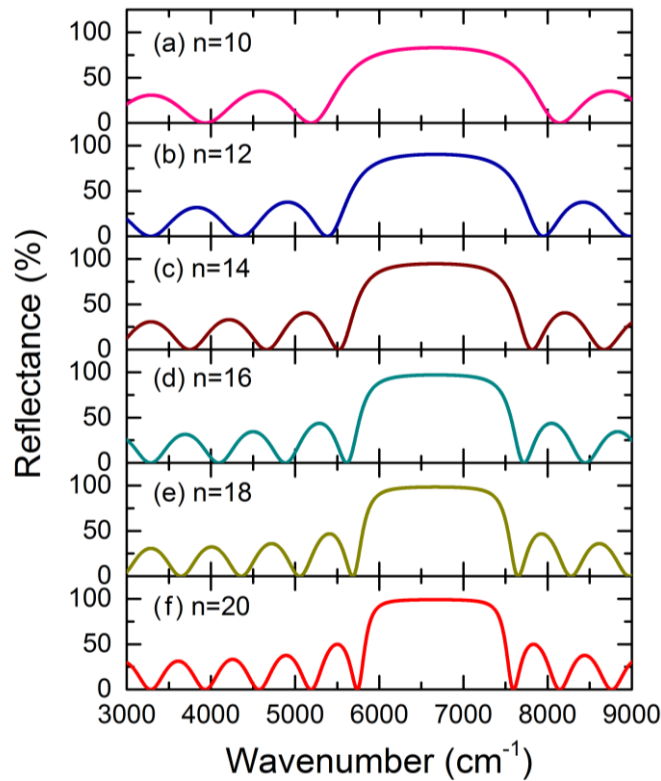
Dado que el índice de refracción del PSi es modulable dependiendo de la porosidad, las multicapas ópticas basadas en PSi son excelentes candidatas para fabricar dispositivos fotónicos. Con el objetivo de obtener un reflector omnidireccional de banda ancha, elegimos las multicapas periódicas binarias alternando dos tipos de capas A y B, ya que dichas estructuras tienen una banda de reflexión casi total bien definida, dependiendo del número total de capas y del contraste entre los índices de refracción de las capas A y B, como se observa en los espectros de reflectancia de la Figura 3.4, donde la banda de reflexión se amplía conforme aumenta dicho contraste.



**Figura 3.4** Reflectancia de multicapas (a-d) variando el contraste de los índices de refracción entre las capas A y B. Dichos índices se muestran en las Figuras.

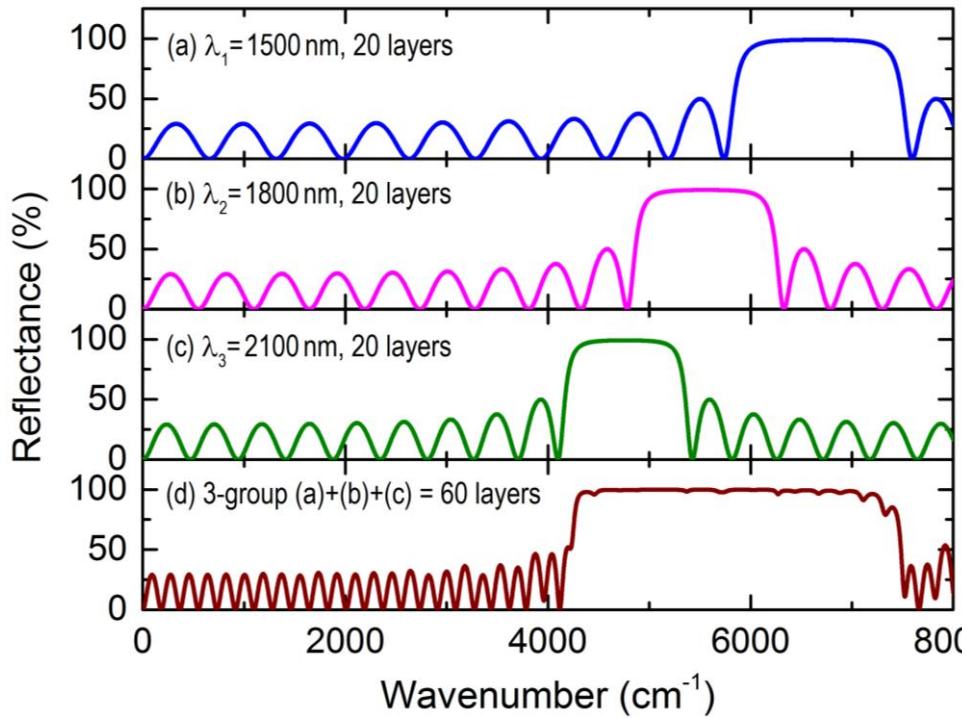
Otro parámetro importante de los reflectores de multicapas es el número de capas, el cual afecta la agudeza de los bordes de la banda de reflexión, es decir, el borde se hace más vertical mientras más capas tiene la heteroestructura. Este hecho se observa en la Figura 3.5 para estructuras binarias -todas con  $\eta_A=1.55$  y  $\eta_B=2.68$ - pero un número diferente de capas, desde 8 hasta 20. Asimismo, nótese que un número mayor de capas no ensancha la banda de reflexión, sino que mejora su calidad.





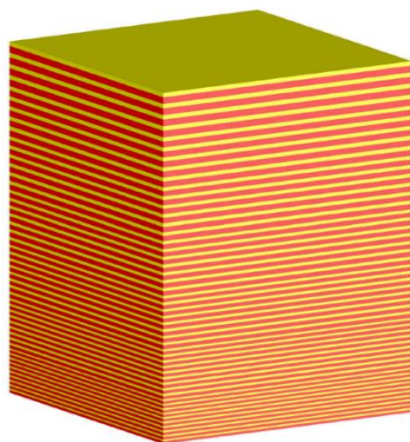
**Figura 3.5**  
Reflectancia de heteroestructuras periódicas con  $\eta_A=1.57$  y  $\eta_B=2.13$  variando el número de capas, desde (a) 10, hasta (f) 20.

Con el fin de lograr una banda más amplia apilamos varios grupos de capas. Cada grupo es una multicapa binaria con capas A y B de índice de refracción y espesor diseñados para una longitud de onda central determinada. Al apilar grupos de multicapas con longitudes de onda centrales diferentes, se obtiene un espectro final compuesto por las bandas correspondientes a cada grupo, de modo que diseñando grupos con longitudes de onda centrales contiguas se obtiene una amplia banda de reflexión, cuyo ancho es aproximadamente la suma de los anchos de banda individuales. En la Figura 3.6(a-c) se muestran los espectros de reflectancia de grupos individuales de multicapas, con longitudes de onda central  $\lambda_0$  de 1500 nm, 1950 nm y 2500 nm, respectivamente. El espectro de reflectancia resultante de una heteroestructura formada por el apilamiento de estos tres grupos se muestra en la Figura 3.6(d).



**Figura 3.6** Reflectancia de tres heteroestructuras, cada una con 20 capas, diseñadas para una longitud de onda central (a) 1500 nm, (b) 1950 nm y (c) 2500 nm. La figura (d) muestra el espectro de reflectancia de una heteroestructura formada por el apilamiento de las tres anteriores teniendo 60 capas en total.

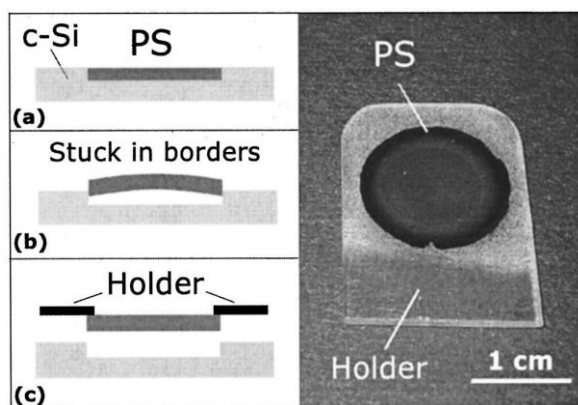
Con el objeto de diseñar un espejo omnidireccional de amplio espectro con el menor número de capas posibles y considerando los resultados obtenidos a partir de las tres últimas figuras, proponemos un reflector omnidireccional con 7 grupos apilados con un número decreciente de 20, 18, 16, 14, 12, 10 y 8 capas de cada grupo. Este diseño por grupos con un número variable de capas en cada uno se debe a la consideración de dos factores: (1) Ancho y calidad de la banda reflectora. (2) Mínimo espesor total de la heteroestructura. Además, hemos observado que, para un mismo número de capas, las bandas centradas en longitudes de onda más largas tienen bordes más verticales, por lo que proponemos utilizar una estructura de grupos cuyos números de capas disminuyen de 20 a 8, siendo las capas con menor espesor las del grupo de 20. Una representación esquemática a escala de dicha heteroestructura de 7 grupos y 98 capas en total se presenta en la Figura 3.7, donde todas las capas tipo A (color rojo) y tipo B (color amarillo) tienen respectivamente porosidades de 82% y 68% e índice de refracción de 1.4 y 2.1.



**Figura 3.7** Esquema de un espejo omnidireccional diseñado con 7 grupos de multicapas, donde cada uno tiene un número par de capas AB con diferente espesor, apilados en la dirección vertical.

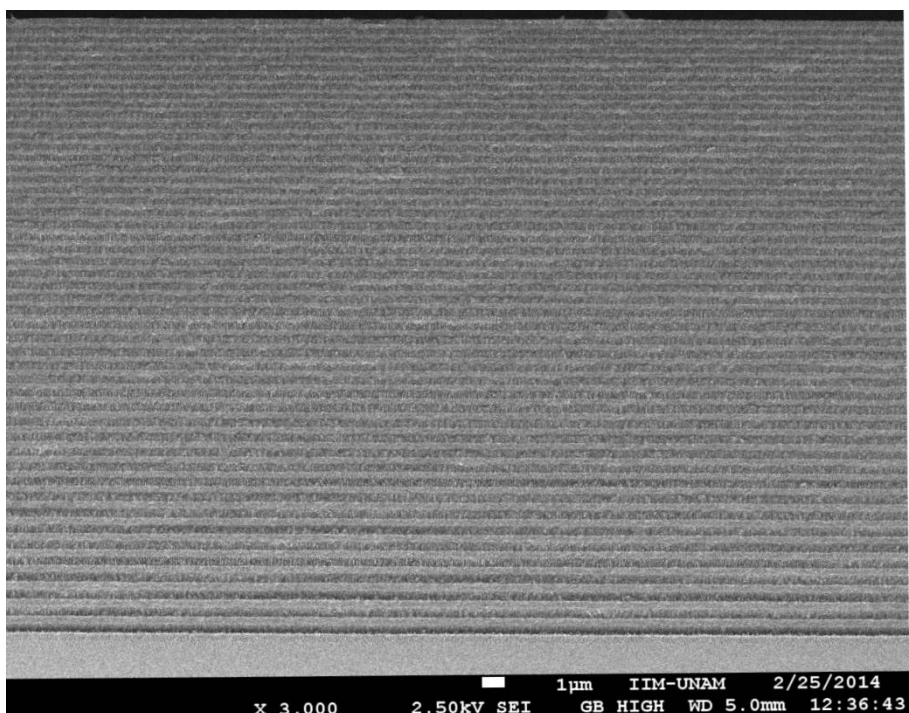
### 3.2 Construcción de heteroestructuras fotónicas

Mediante el método descrito en la Sección 2.1 se pueden obtener multicapas de PSi a partir de obleas de silicio cristalino (*c*-Si) usando un electrolito de ácido fluorhídrico acuoso al 50% y alcohol etílico absoluto anhidro en relación volumétrica 1:2. Las capas de diferente porosidad se forman aplicando densidades de corriente distintas. Al final del ataque químico, las multicapas pueden separarse del sustrato de *c*-Si como se describe en el punto 7 del Proceso de síntesis en la Sección 2.1. Después de aplicar la corriente de corte en el régimen de electropulido de 450 mA/cm<sup>2</sup>, la cual produce una capa con porosidad mayor a 99% por debajo de las capas de PSi haciendo que éstas se separen del sustrato. Posteriormente, se corta mecánicamente la orilla separando la película formada por las multicapas del sustrato y se coloca dicha película sobre un soporte de plástico perforado, fijándola con unas gotas de pegamento líquido como se aprecia en la Figura 3.8. Este último proceso tiene la finalidad de permitir la medición de transmitancia óptica y debe hacerse con cuidado, puesto que la película de PSi sin sustrato es muy frágil.



**Figura 3.8** Esquema del proceso de fabricación de a) una capa de PSi formada sobre el sustrato de *c*-Si, b) después de aplicar la corriente de corte y c) el PSi separado del sustrato. A la derecha se muestra una imagen de PSi, el cual es denotado PS y se encuentra sobre el soporte de plástico (Holder). [Ghulinyan 2003]

En la Figura 3.9 se muestra la imagen de una multicapa de PSi usando los parámetros de síntesis antes mencionados. Nótese que la parte superior oscura corresponde al vacío y las franjas alternadas en gris oscuro (tipo A) y gris claro (tipo B) son las capas de diferentes porosidades, siendo las más oscuras la de mayor porosidad.



**Figura 3.9** Imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la sección transversal de una multicapa de PSi hecha con siete grupos.

Una vez obtenidas las muestras sin sustrato, se realizan mediciones de transmitancia mediante un espectrofotómetro infrarrojo con FTIR, marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1 (ver Figura 3.10), el cual puede registrar la transmitancia para longitudes de onda desde  $350\text{ cm}^{-1}$  hasta  $7800\text{ cm}^{-1}$ .

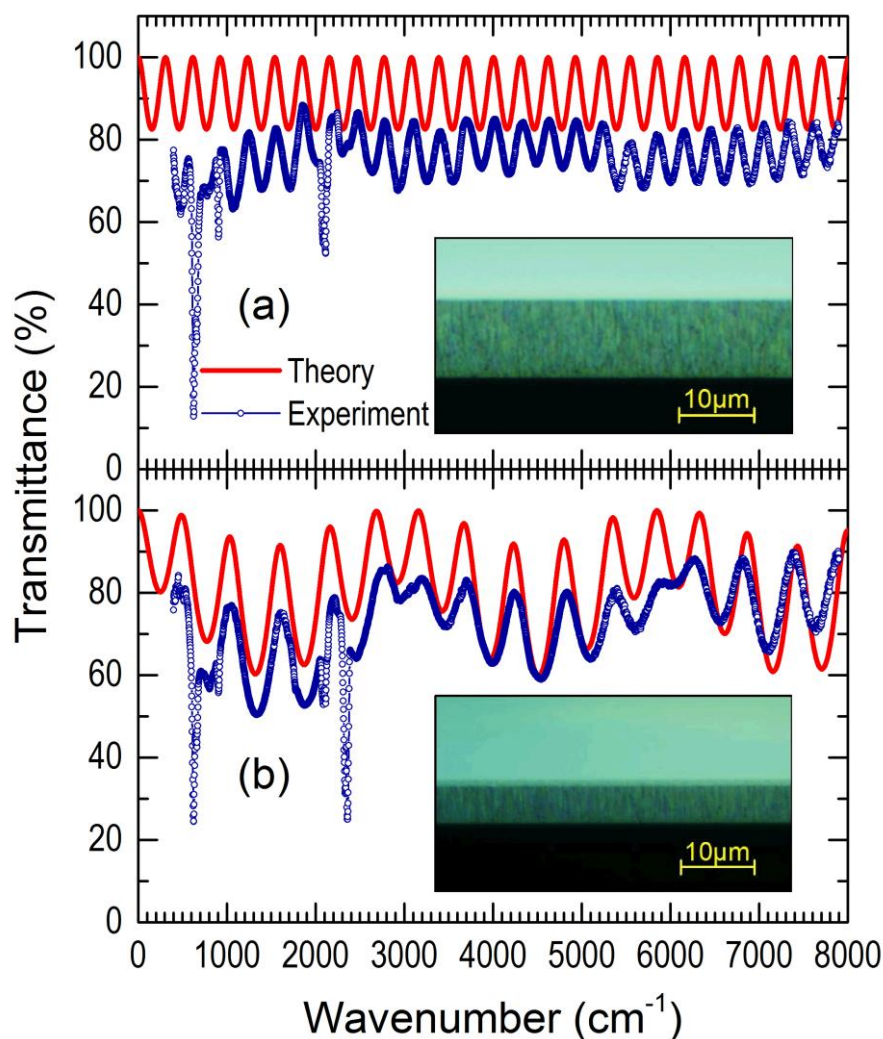


**Figura 3.10** Aparato de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) donde se realizan las mediciones de transmitancia.

Las capas de alta y baja porosidad fueron caracterizadas individualmente fabricando pares de muestras de cada tipo de capa, con y sin sustrato usando los mismos parámetros de anodización. Las primeras se usan para determinar el espesor de la capa haciendo un corte transversal y midiendo dicho espesor en una imagen de microscopio óptico, como se muestra en el inserto de la Figura 3.11(a). Las muestras sin sustrato se montan en un soporte con ventana para medir sus espectros de transmitancia con el espectrofotómetro FTIR marca Shimadzu modelo IRAffinity-1. El espectro (círculos azules) de una monocapa producida con 150mA aplicados por 200 segundos se muestra en la Figura 3.11(a), mientras que en la Figura 3.11(b) se muestra el espectro de una



capa doble obtenida con la aplicación de 150mA por 100 segundos, seguidos por 10mA por 150 segundos. El uso de esta capa doble se debe a que la capa de baja porosidad (10mA) restringe el flujo del electrolito conforme aumenta su espesor, mientras que una capa delgada ( $<1\mu\text{m}$ ) de la misma porosidad es difícil de manipular. Se muestran también en las Figura 3.11(a) y 3.11(b) los espectros de transmitancia calculados (líneas rojas) para la monocapa y la doble capa, respectivamente, en los cuales se usaron porosidades de 69.5% y 50% para las capas de alta y baja porosidad. Nótese que en estas figuras existe una discrepancia entre los espectros teóricos y los experimentales, la cual se debe posiblemente a la absorción infrarroja ausente en el modelo y causada por un número de estados de impurezas presentes en la brecha electrónica originados por el desorden estructural en las muestras.

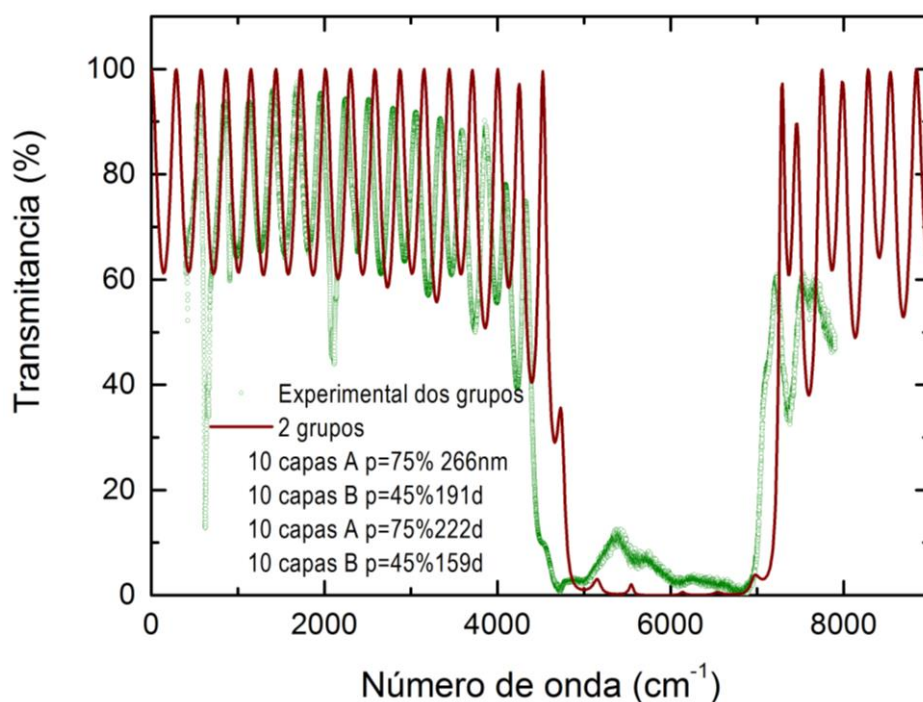


**Figura 3.11** Espectros de transmitancia calculados (líneas rojas) y medidos (círculos azules) de capas (a) simple y (b) doble de pSi, cuyos espesores se midieron por imágenes de microscopía electrónica, como se muestra en los insertos respectivos.

En la Figura 3.12, la línea roja muestra el espectro de transmitancia calculado para una multicapa formada por dos grupos, ambos con 10 pares de capas A y B. En el primer grupo, las

capas tipo A tienen una porosidad de 75% y un espesor de 222 nm, mientras que las capas tipo B tienen una porosidad de 45% y un espesor de 159 nm. En el segundo grupo los espesores son de 266 nm para las capas tipo A y 191 nm para las capas tipo B, con las mismas porosidades usadas en el primer grupo. Para estas porosidades el cálculo arroja índices de refracción de 1.4 para las de tipo A y 2.3 para las de tipo B.

Por el lado experimental, esta estructura de capas del primer grupo se obtiene aplicando alternadamente una corriente de 150 mA por 5 segundos y 10 mA por 25 segundos para formar las capas tipo A y tipo B, respectivamente, mientras que la del segundo grupo se formó aplicando alternadamente 150 mA por 6 segundos y 10 mA por 30 segundos para las capas A y B, respectivamente. Estas corrientes y tiempos de anodización se determinan mediante la caracterización de capas individuales por medio de imágenes de SEM, por ejemplo, 150 mA por 5 segundos producen una capa con porosidad de 75% y espesor de 222 nm.



**Figura 3.12** Transmitancia teórica (línea roja) y experimental (círculos verdes) de una multicapa de dos grupos, cada uno formado por 10 bicapas AB.

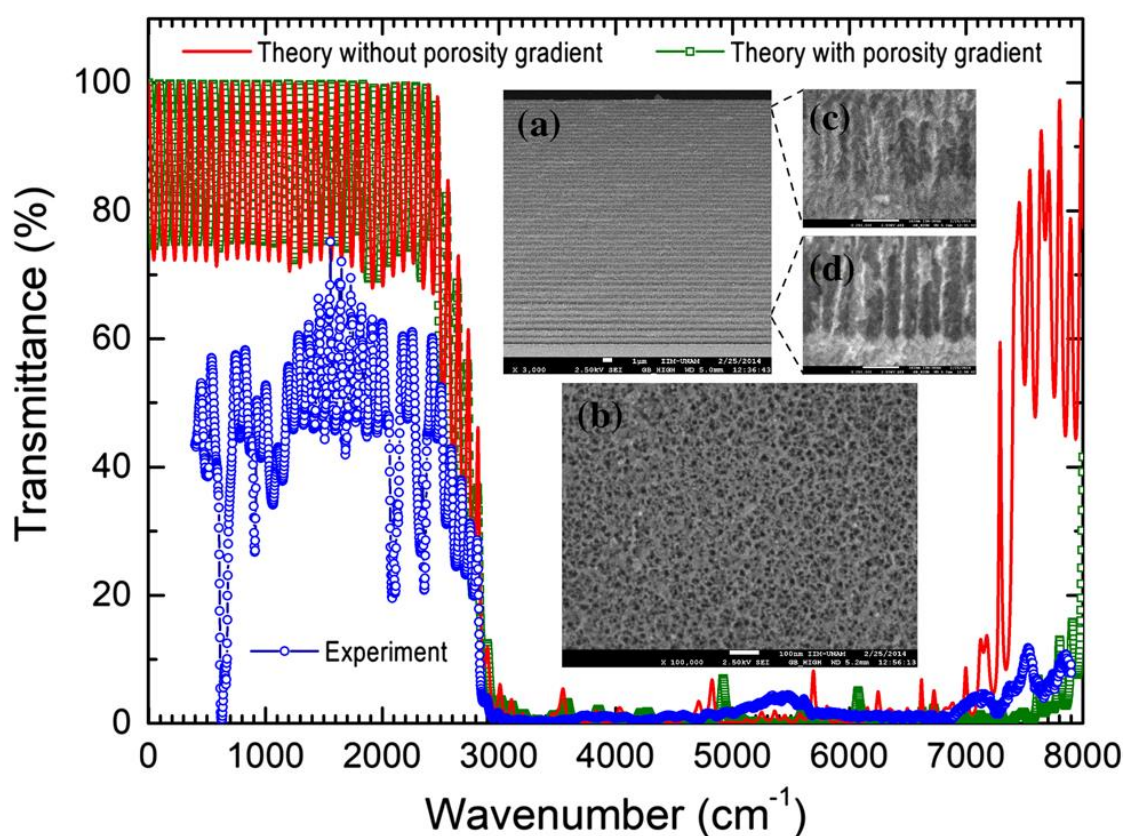
Obsérvese que en la Figura 3.12 hay una buena concordancia entre teoría y experimento, es decir, la teoría predice la existencia de casi todos los picos. Sin embargo, la coincidencia cuantitativa es de mayor precisión en la zona de menor energía, debido a que en dicha zona la longitud de onda de la radiación es mayor y en consecuencia los defectos estructurales son menos evidentes.

Con base en la experiencia resumida en la Figura 3.12, decidimos sintetizar una muestra de 7 grupos como se diseñó en la Sección Construcción de heteroestructuras fotónicas. Los parámetros de síntesis se muestran en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Parámetros de síntesis de la multicapa con 7 grupos

Grupo	1		2		3		4		5		6		7	
Tipo	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
No. De capas	10	10	9	9	8	8	7	7	6	6	5	5	4	4
Corriente (mA)	150	10	150	10	150	10	150	10	150	10	150	10	150	10
Tiempo (s)	5	25	6	30	7	35	8	40	9	45	10	50	11	55

Con el objetivo de mejorar el cálculo de la transmitancia, incluimos un gradiente de porosidad, desde la capa superior, disminuyendo hacia las capas más profundas con una diferencia total de 10%, ya que el tiempo de exposición al ataque químico es mayor para las capas superiores y la efectividad del electrolito disminuye con la profundidad. La Figura 3.13 muestra el resultado del cálculo sin gradiente comparándolo con el que incluye el gradiente y con el espectro experimental.



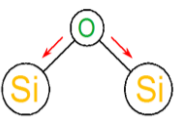
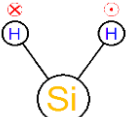
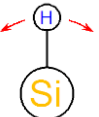
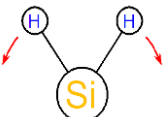
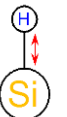
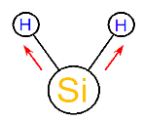
**Figura 3.13** Espectro de transmitancia infrarroja de una multicapa de siete grupos calculado con, (cuadrados verdes) y sin (línea roja) gradiente de porosidad de 10%, comparado con el obtenido experimentalmente (círculos azules). Inserto: Imágenes de SEM de (a) corte transversal, (b) vista superior y (c-d) acercamientos a capas superiores e inferiores de la muestra.

Por otro lado, en todos los espectros de transmitancia experimentales (Figura 3.11, Figura 3.12 y Figura 3.13) se aprecian varios picos de absorción en el intervalo de  $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  así como picos pronunciados en  $2100\text{ cm}^{-1}$  y algunas veces en  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Se sabe que este último se debe al estiramiento asimétrico de la molécula de bióxido de carbono y su aparición depende de la concentración de dicha molécula alrededor de la muestra en el momento de la medición. Cabe mencionar que estos picos de absorción no han sido incluidos en la predicción por las matrices de transferencia. Sin embargo, algunos de ellos han sido analizados en la Sección anterior y lo resumimos a continuación.

En las Figura 2.27(a'-i') se observa una banda de absorción entre  $2070\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ , la cual está relacionada con modos vibracionales del enlace Si-H y su amplitud disminuye con el contenido de H en la celda. Estos hechos fueron extraídos del análisis de los modos vibracionales como parte de los resultados del cálculo ab-initio. Además, la banda de  $917\text{-}938\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la presencia de átomos de H enlazados con la molécula Si-O-Si, es decir, cuando los átomos de O e H se encuentran como segundos vecinos, a través de un átomo de Si. De hecho, esta banda desaparece cuando la superficie está totalmente pasivada con átomos de O. Cabe mencionar que para el análisis del radical hidroxilo es necesario utilizar una supercelda de mayor tamaño como es el caso de la Figura 2.26(c).

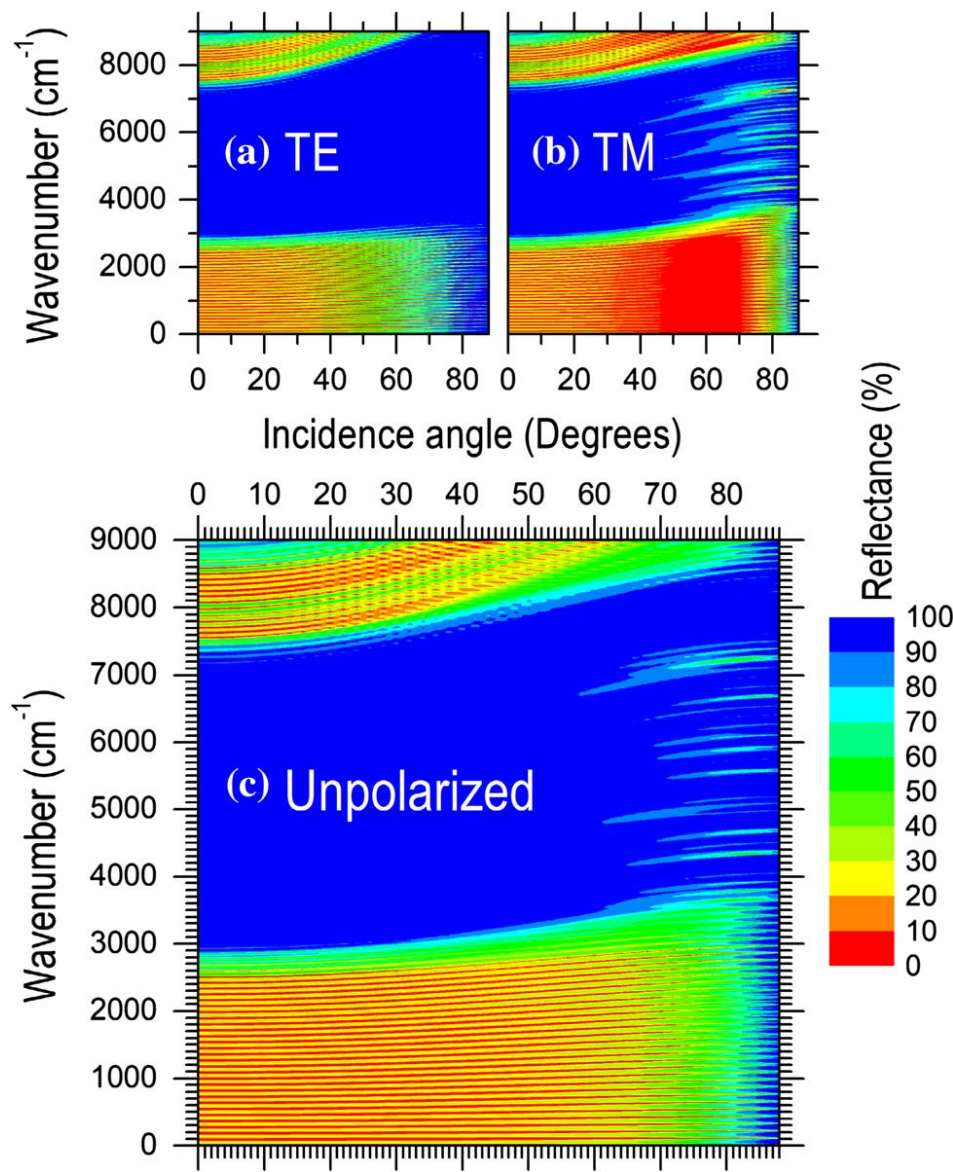
En la Tabla 3.3 se resumen los modos vibracionales encontrados sobre la superficie de Si pasivada por átomos de H y O, así como sus números de onda reportados en la literatura [Tolstoy, 2003].

**Tabla 3.3** Modos vibracionales en  $\text{cm}^{-1}$  reportados en la referencia [Tolstoy, 2003]

Reportado	515	622	664	906	2087	2016
Modo vibracional						

Estos modos son de izquierda a derecha: estiramiento simétrico de enlaces Si-O-Si; movimiento asimétrico de los enlaces de H-Si-H, es decir, un átomo de H hacia dentro del plano del papel y el otro hacia fuera del mismo; movimiento del enlace Si-H; movimiento tipo tijera de los enlaces en el H-Si-H; estiramiento del enlace Si-H y estiramiento simétrico de los enlaces del H-Si-H.

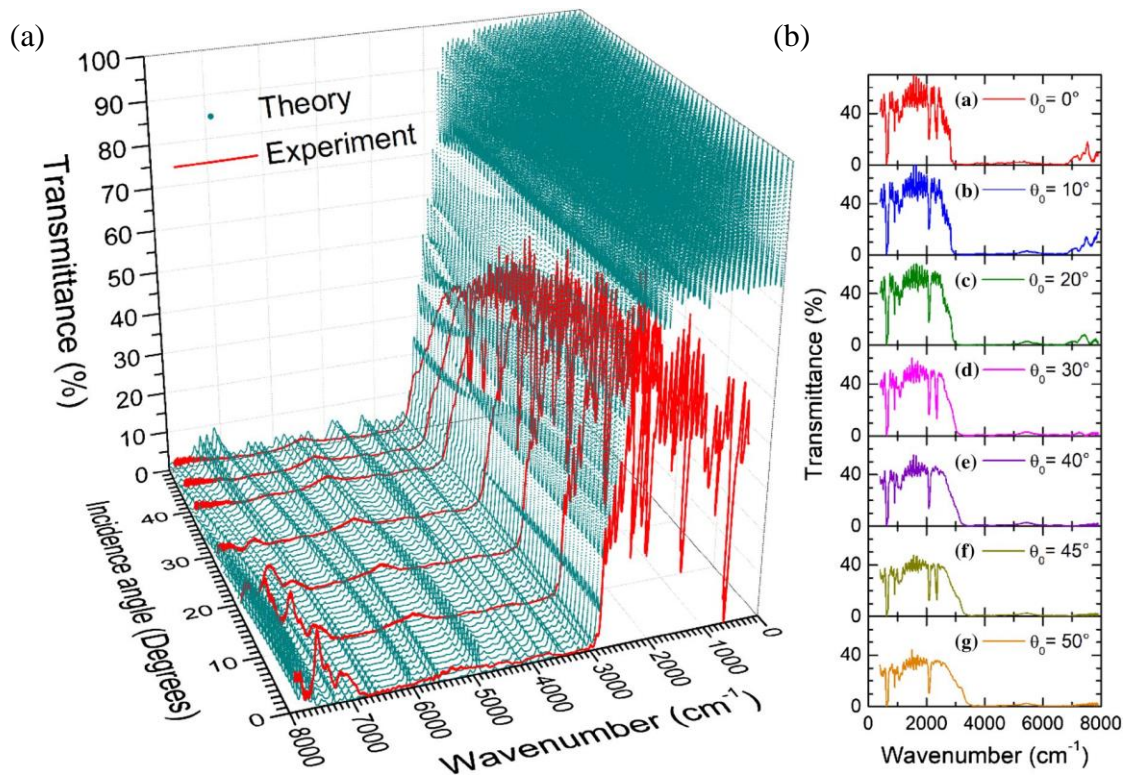




**Figura 3.14**  
Reflectancia (en escala de color) como función del ángulo de incidencia y del número de onda para los modos (a) TE, (b) TM y (c) no-polarizado, obtenida de la multicapa de 7 grupos de la Figura 3.13.

Con relación a la omnidireccionalidad, la Figura 3.14(a) muestra la variación en el espectro de transmitancia calculado (escala de color) de la misma multicapa de la Figura 3.13 con respecto al ángulo de incidencia, para las polarizaciones (a) Transversal Eléctrica (TE), (b) Transversal Magnética (TM) y para (c) luz no-polarizada.

En la Figura 3.15(a) se muestran el espectro de transmitancia calculada (círculos azules) para una heteroestructura de 7 grupos y 98 capas presentada en la sección anterior y los espectros de transmitancia experimental (línes rojas) correspondientes a la estructura formada por los parámetros de la Tabla 3.2 para los ángulos de incidencia de 0, 10, 20, 30, 40, 45 y 50 grados. Observe la amplia banda de reflexión con un ancho de casi  $4000 \text{ cm}^{-1}$  producida por un reflector dieléctrico de sólo 98 capas y un espesor total de 26 micrómetros, cubriendo en particular la frecuencia utilizada para la comunicación infrarroja ubicada en  $2 \times 10^{14} \text{ Hz}$ , equivalente a  $6666.7 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.15** (a) Transmitancia teórica (círculos azules) y experimental (líneas rojas) de un reflector formado por 7 grupos y 98 capas. (b) Espectros de transmitancia medidos para varios ángulos de incidencia indicados en las figuras.

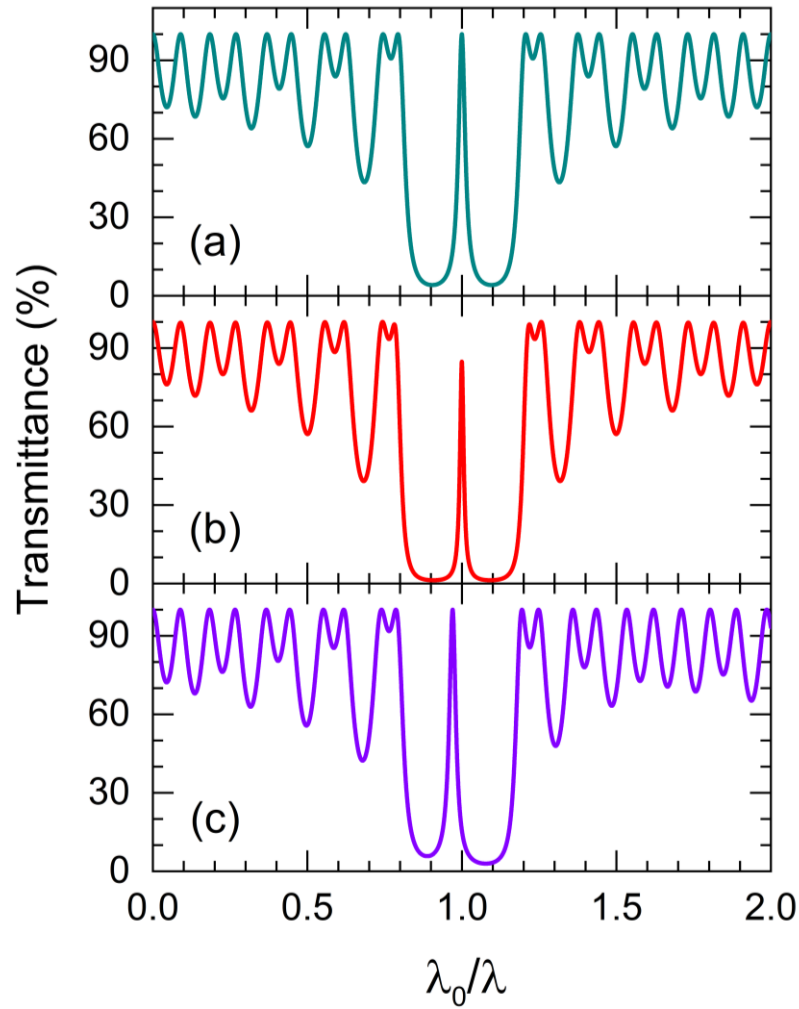
Obsérvese que el borde inferior (de menor energía) de la banda de reflexión se ubica aproximadamente en  $3000 \text{ cm}^{-1}$  para incidencia normal y tiene un ligero incremento con el ángulo de incidencia, tanto predicho por la teoría como observado en el experimento. Sin embargo, el incremento observado es mayor que el predicho por la teoría. Por otro lado, el borde superior de la banda de reflexión comienza en  $7000 \text{ cm}^{-1}$  para incidencia normal y también incrementa con el ángulo de incidencia hasta salir de la escala. En general, notamos que el corrimiento de la banda de reflexión al incrementar el ángulo de incidencia es mayor en los espectros experimentales que en los predichos por la teoría [Palavicini 2018].

### 3.3 Cavidades resonantes de Fabry-Pérot

Las cavidades resonantes de Fabry-Perót (FP), propuestas en 1899 [Fabry, 1899], tienen una estructura simple que consiste en dos espejos paralelos con una cavidad entre ellos. La interferencia entre los rayos de luz reflejados múltiples veces produce confinamiento de fotones dentro de la cavidad y su espectro de transmitancia posee un pico de resonancia dentro de la banda de reflexión de los espejos. La calidad de los resonadores está directamente relacionada con el desempeño de dichos espejos, por ejemplo, la anchura a media altura (FWHM) del pico de resonancia decrece exponencialmente con el número de capas en una cavidad de espejos dieléctricos de multicapas [Vignaux, 2017]. Las cavidades de FP pueden usarse como filtros de

banda estrecha [Jen, 2018] o como sensores para monitoreo de gases en tiempo real [Rauscher, 2018].

A continuación, se presenta el diseño teórico de una cavidad de FP basada en reflectores multicapa dieléctricos. La Figura 3.16 (a) muestra el espectro de transmitancia de una cavidad de FP obtenida en una multicapa construida por la secuencia  $(AB)^5 I (BA)^5$ , es decir, dos espejos de Bragg de un cuarto longitud de onda separados por una capa impureza  $I$  con índice de refracción  $\eta_A = 2.57$  y espesor  $2d_A$ , donde A denota las capas con índice alto y B, las capas con bajo índice  $\eta_B = 2.13$  y que satisfacen la condición de un cuarto de longitud de onda dado por  $\eta_A d_A = \eta_B d_B = \lambda_0/4$ . Nótese la simetría especular del espectro y el pico de resonancia al centro de la banda de reflexión, en  $\lambda = \lambda_0$ .



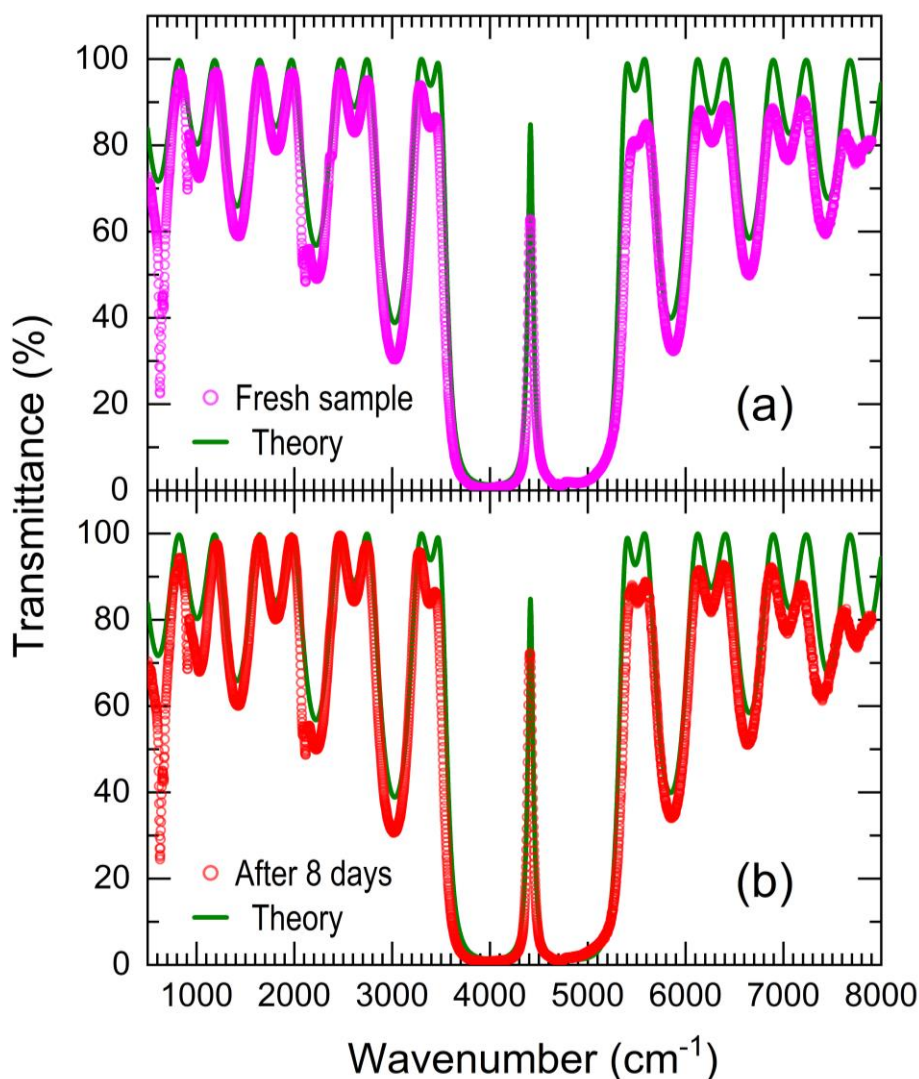
**Figura 3.16** Espectro de transmitancia calculado para (a) una cavidad de Fabry-Perot con espejos de 10 capas alternadas (con índices de refracción  $\eta_A = 1.57$  y  $\eta_B = 2.13$ ); (b) la misma cavidad, incluyendo un gradiente en el índice de refracción de 15% para las capas A y 5% para las capas B, y (c) la misma cavidad, con un incremento del 10% en el espesor de la capa impureza.

En la Figura 3.16 (b) se ilustra el espectro de transmitancia de la misma cavidad de (a), pero incluyendo gradientes decrecientes de porosidad de 15% para las capas A y de 5% para las capas B. Esto con el fin de considerar en el modelo la disminución del tiempo de ataque hacia las capas más profundas, así como el área superficial mayor que tienen las capas de menor índice (mayor porosidad). Observe la mejora en la banda de reflexión y la reducción de amplitud del pico de resonancia. La primera está relacionada con un incremento en el índice de refracción y la segunda se puede atribuir a la inhomogeneidad derivada del gradiente de índice.

La Figura 3.16 (c) presenta el espectro de transmitancia de la misma cavidad que las anteriores con un incremento del 10% en el espesor de la cavidad impureza. Note el rompimiento de la simetría especular y el corrimiento del pico de resonancia hacia longitudes de onda más largas, hecho que resalta la sensibilidad de las cavidades a las condiciones de Fabry-Pérot, esto las hace particularmente útiles para la detección de fluidos en tiempo real.

Con el objeto de validar el diseño teórico, fabricamos una cavidad de Fabry-Pérot usando PSi nanoestructurado. Esta muestra se realiza por ataque electroquímico, con los mismos parámetros utilizados en la Sección 3.3 para reflectores, pero en este caso se producen dos espejos tipo AB de 10 capas cada uno y una impureza central tipo A con espesor doble para la cavidad.

La Figura 3.17 (a) muestra el espectro de transmitancia de una cavidad de Fabry-Perot recién sintetizada, medido con el espectrofotómetro FTIR Shimadzu IRAffinity de la Figura 3.10, haciendo un promedio de 20 barridos apodizados mediante la función de Happ-Ganzel y con resolución de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Este espectro experimental es comparado con obtenido teóricamente a partir de una cavidad como la de la Figura 3.17 (b), con  $\lambda_0 = 2250 \text{ cm}^{-1}$  más un incremento del 2% en el espesor de la capa impureza con respecto a la condición de cuarto de longitud de onda.



**Figura 3.17**  
Espectro de transmitancia infrarroja contra número de onda de una cavidad óptica de silicio poroso (a) recién fabricada (círculos abiertos magenta) y (b) envejecida por 8 días (círculos abiertos rojos), en comparación con el espectro de transmitancia predicho por la teoría (líneas continuas verdes).

En la Figura 3.17(b) se observa el espectro de transmitancia de la misma cavidad, después de 8 días de exposición al aire a temperatura ambiente. Nótese la concordancia entre la medición y la predicción teórica, así como el incremento en la amplitud del pico de resonancia después de los 8 días, además de los tres picos de absorción principales, alrededor de 627, 908 y 2115  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de transmitancia de la Figura 3.17, que pueden ser atribuidos respectivamente a los modos vibracionales transversal, de tijera y de estiramiento de  $\text{SiH}_2$ , ilustrados en la Tabla 3.3.

Cabe mencionar que las cavidades resonantes de FP se pueden obtener fácilmente y existe una concordancia estrecha entre teoría y experimento, además son altamente sensibles al cambio de índice de refracción del medio que se encuentra entre los dos espejos. Este hecho puede ser aprovechado para la fabricación de detectores en tiempo real de control de calidad de gases o líquidos [Palavicini 2019].



## Conclusiones

En esta tesis se presenta un ejemplo de diseño multiescala -es decir, cálculo ab initio más teoría electromagnética- de dispositivos fotónicos, así como su validación experimental en multicapas de silicio poroso. Este método híbrido que combina la teoría cuántica de sólidos con el método de matriz de transferencia tiene la virtud de que no se requieren parámetros derivados de experimentos previos para alcanzar dispositivos de tamaño macroscópico usando capacidad de cómputo actual.

La ingeniería de dispositivos electrónicos y fotónicos basada en primeros principios ha sido uno de los sueños más grandes de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Sin embargo, la presencia de interfaces no periódicas en estos dispositivos no permite el uso de técnicas como el espacio recíproco, mientras que la solución de  $10^{23}$  ecuaciones acopladas de Schrödinger en el espacio real requeriría una magnitud inalcanzable de yottabytes (YB) de memoria sólo para registrar la posición espacial de  $10^{23}$  partículas. Una alternativa viable actualmente es combinar el cálculo cuántico ab initio de propiedades microscópicas para un número finito de constituyentes seguido por el cómputo de propiedades macroscópicas medibles de dispositivos formados por dichos constituyentes usando los resultados ab initio como punto de partida.

En resumen, hemos realizado un estudio teórico-experimental de las multicapas dieléctricas para reflectores omnidireccionales usando el concepto de grupos de multicapas con el fin de cubrir un rango amplio de longitudes de onda. Así mismo, hemos extendido nuestro estudio a cavidades resonantes de Fabry-Pérot y su oxidación. Por otro lado, elegimos el silicio poroso (PSi) como medio de validación de las predicciones teóricas, ya que las multicapas ópticas de PSi son fáciles de obtener y los índices de refracción de las capas pueden confeccionarse bajo diseño. Adicionalmente, se realizó un estudio detallado sobre el envejecimiento de las muestras de PSi, comparando los cálculos ab-initio con los espectros de infrarrojo cuando las superficies PSi son pasivadas con átomos de hidrógeno, oxígeno e hidroxilo. Los principales resultados obtenidos en esta Tesis pueden resumirse como sigue.

1.- El modelo de medio efectivo aunado a la técnica de matriz de transferencia parece ser un buen método para describir la dispersión múltiple de fotones en las interfaces entre capas de diferentes porosidades.

2.- El apilamiento de grupos de multicapas dieléctricas permite obtener una amplia banda de reflexión omnidireccional casi total bajo diseño.

3.- La obtención de multicapas homogéneas de PSi sin sustrato es dependiente de factores como el proceso de anodización electroquímica computarizada, la recirculación del electrolito para remover las burbujas de gas, el proceso de secado sin fractura y el manejo de películas de pocos micrómetros de espesor.

4.- La porosidad obtenida por la técnica de gravimetría mediante microbalanza analítica es consistente con los resultados derivados de la adsorción de nitrógeno a 77 K, así como con el análisis de imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM).

5.- La muestra hecha con 7 grupos de multicapas produce una amplia banda de reflexión de  $4000\text{ cm}^{-1}$  de para todos los ángulos de incidencia, la cual confirma la predicción teórica.

6.- La Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad aunada a las mediciones de FTIR parece ser una herramienta eficaz para la determinación de moléculas sobre la superficie de PSi oxidado, revelando la presencia de hidrógeno, oxígeno e hidroxilo.

7.- Los resultados de esta Tesis revelan la viabilidad del modelaje multiescala de dispositivos fotónicos, es decir, diseño de heteroestructuras ópticas basado en parámetros obtenidos de cálculos cuánticos ab initio.

Finalmente, el diseño ab initio de nuevos dispositivos electrónicos y fotónicos constituye una meta persistente de la ingeniería moderna y el método híbrido propuesto en esta tesis representa una alternativa viable basada en la capacidad de cómputo actual. Este método combina la precisión de la mecánica cuántica a escala atómica con el alcance macroscópico de la teoría electromagnética clásica. Como un ejemplo hemos llevado a cabo el diseño a primeros principios de un reflector omnidireccional de amplio espectro formado por grupos de multicapas dieléctricas, así como de una cavidad resonante óptica de Fabry-Pérot hecha de multicapas de silicio poroso, donde la función dieléctrica de las capas obtenida de la DFT sirve como punto de partida para el cálculo de transmitancia óptica a través de toda la cavidad. La predicción de diseño multiescala fue validada por mediciones de FTIR en cavidades fabricadas con multicapas de silicio poroso sin sustrato y se observa una buena concordancia entre teoría y experimento. La estrategia presentada en esta tesis puede extenderse a la microarquitectura de sistemas micro electromecánicos (MEMS) y motores moleculares, así como a la ingeniería de dispositivos fotovoltaicos.

## Referencias

- [Abrahams et al. 1979] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673–676 (1979)
- [Aleksic et al. 2002] J. Aleksic, P. Zielke, and J. A. Szymczyk, Temperature and flow visualization in a simulation of the Czochralski process using temperature-sensitive liquid crystals. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **972**, 158–163 (2002)
- [Alfaro et al. 2014] P. Alfaro, A. Palavicini, and C. Wang, Hydrogen, oxygen and hydroxyl on porous silicon surface: A joint density-functional perturbation theory and infrared spectroscopy approach. *Thin Solid Films.* **571**, 206–211 (2014)
- [Anderson 2007] Anderson, *The Book of the Mirror* (Cambridge Scholars Publishing, 2007)
- [Arcos et al. 2017] M. R. Arcos, and C. Wang, Fluorine etching in porous silicon: An ab-initio molecular dynamics study. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, P172–P177 (2017)
- [Avramov et al. 2007] P. V. Avramov, A. A. Kuzubov, A. S. Fedorov, P. B. Sorokin, F. N. Tomilin, and Y. Maeda, Density-functional theory study of the electronic structure of thin Si Si O<sub>2</sub> quantum nanodots and nanowires. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1–8 (2007)
- [Baroni et al. 2001] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, A. Dal Corso, S. Baroni, and S. de Gironcoli, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001)
- [Bisi et al. 2000] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, Porous silicon: A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1–126 (2000)
- [Born et al. 1964] M. Born, and E. Wolf, Principles of optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light (Pergamon Press, 1964)
- [Canham 1990] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046–1048 (1990)
- [Canham et al. 2001] L. Canham, and R. Aston, Will a chip every day keep the doctor away? *Phys. World.* **14**, 27–31 (2001)
- [Cisneros et al. 2010] R. Cisneros, H. Pfeiffer, and C. Wang, Oxygen absorption in free-standing porous silicon: A structural, optical and kinetic analysis. *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 686–691 (2010)
- [Cisneros et al. 2007] R. Cisneros, C. Ramírez, and C. Wang, Ellipsometry and ab initio approaches to the refractive index of porous silicon. *J. Phys. Condens. Matter.* **19**, 1–9 (2007)
- [Cruz et al. 1996] M. Cruz, C. Wang, M. Beltrán, and J. Tagüeña-Martínez, Morphological effects on the electronic band structure of porous silicon. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **53**, 3827–3832 (1996)



- [Cullis et al. 1997] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.* **82**, 909–965 (1997)
- [Delerue et al. 1995] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, and E. Martin, Theoretical descriptions of porous silicon. *Thin Solid Films.* **255**, 27–34 (1995)
- [Ghulinyan et al. 2003] M. Ghulinyan, C. J. Oton, G. Bonetti, Z. Gaburro, and L. Pavesi, Free-standing porous silicon single and multiple optical cavities. *J. Appl. Phys.* **93**, 9724–9729 (2003)
- [Goesele et al. 1992] U. Goesele, and V. Lehmann, Porous silicon. A quantum sponge structure? *Conf. Solid State Devices Mater.*, 469–471 (1992)
- [Gokhale et al. 1964] S. D. Gokhale, and W. L. Jolly, Some Properties of n- and Isotetrasilane. *Inorg. Chem.* **3**, 946–949 (1964)
- [Goryachev et al. 2000] D. N. Goryachev, L. V. Belyakov, and O. M. Sreseli, On the mechanism of porous silicon formation. *Semiconductors.* **34**, 1090–1093 (2000)
- [Hashim et al. 2007] U. Hashim, A. a Ehsan, and I. Ahmad, High purity polycrystalline silicon growth and characterization. *Chiang Mai J. Sci.* **34**, 47–53 (2007)
- [Hasnip et al. 2014] P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark, and C. J. Pickard, Density functional theory in the solid state. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **372** (2014)
- [Hecht 2002] E. Hecht, *Optics* (Addison Wesley, San Francisco. Ca., ed. 4, 2002)
- [Hedrich et al. 2000] F. Hedrich, S. Billat, and W. Lang, Structuring of membrane sensors using sacrificial porous silicon. *Sensors Actuators, A Phys.* **84**, 315–323 (2000)
- [Jackson 1998] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, USA, ed. 3rd, 1998)
- [Joannopoulos et al. 2008] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals* (Princeton University Press, New Jersey, 2nd., 2008)
- [Kheifets et al. 2003] A. S. Kheifets, V. A. Sashin, M. Vos, E. Weigold, and F. Aryasetiawan, Spectral properties of quasiparticles in silicon: A test of many-body theory. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **68**, 1–4 (2003)
- [Kittel 2005] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (John Wiley & Sons, ed. 8th, 2005)
- [Korotcenkov et al. 2010] G. Korotcenkov, and B. K. Cho, Silicon porosification: State of the art. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **35**, 153–260 (2010)
- [Lehmann 2002] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon* (Wiley, 2002), vol. 3
- [Maciá Barber 2009] E. Maciá Barber, *Aperiodic structures in condensed matter* (CRC Press, 2009)
- [Mosby 2008] Mosby, *Mosby's Medical Dictionary* (Elsevier Health Sciences, ed. 8th, 2008)
- [Mott et al. 1977] N. F. Mott, and A. M. Stoneham, The lifetime of electrons, holes and excitons before self-trapping. *J. Phys. C Solid State Phys.* **10**, 3391–3398 (1977)

- [Ogata et al. 1995] Y. Ogata, H. Niki, T. Sakka, and M. Iwasaki, Oxidation of porous silicon under water vapor environment. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1595–1601 (1995)
- [Palavicini et al. 2018] A. Palavicini, and C. Wang, Ab-initio determination of porous silicon refractive index confirmed by infrared transmittance measurements of an omnidirectional multilayer reflector. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **124**, 1–8 (2018)
- [Palavicini et al. 2019] A. Palavicini, and C. Wang, Ab initio design and experimental confirmation of Fabry–Pérot cavities based on freestanding porous silicon multilayers. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **0**, 0 (2019)
- [Pavesi et al. 1997] L. Pavesi, and P. Dubos, Random porous silicon multilayers: Application to distributed Bragg reflectors and interferential Fabry-Pérot filters. *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 570–575 (1997)
- [Payne et al. 1992] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, Iterative minimisation techniques for ab initio total energy calculations MD and CG. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045–(1992)
- [Rouquerol et al. 1999] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids* (Academic Press, London, 1999)
- [Sakoda 2001] K. Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals* (Springer-Verlag, Berlin, 2001)
- [Smith 1992] L. Smith, *The Analytical Chemistry of Silicones* (John Wiley & Sons, 1992), vol. 262
- [Tagüeña-Martínez et al. 2014] J. Tagüeña-Martínez, and C. Wang, in *Handbook of porous silicon* (2014)
- [Uhlir 1956] A. Uhlir, Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon.Pdf (1956)
- [Vázquez et al. 2002] E. Vázquez, J. Tagüeña-Martínez, L. E. Sansores, and C. Wang, Surface relaxation effects on the properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.* **91**, 3085–3089 (2002)
- [Yeh 2005] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media* (John Wiley & Sons, Hoboken, N. J., 2005)
- [Yu et al. 2010] P. Y. Yu, and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, Berlin, ed. 3rd, 2010), vol. 1
- [Zhu et al. 1997] S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, and N. Ben Ming, Quasi-phase-matched third-harmonic generation in a quasi-periodic optical superlattice. *Science (80-. )*. **278**, 843–846 (1997)
- [Ziman et al. 1979] J. M. Ziman, and P. J. M. Ziman, *Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems* (Cambridge University Press, 1979)