

3074

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

1
20j



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

LES-UNAM

FALLA DE ORIGEN

PROPIEDADES EFECTIVAS DEL SILICIO
POROSO OPTOLUMINISCENTE

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO
EN ENERGÍA SOLAR PRESENTA
(fotovoltaica)

Jesús EdUARdo EUGO ARCE

1995



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 está 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.

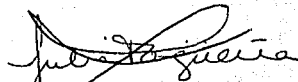
PROPIEDADES EFECTIVAS DEL SILICIO POROSO OPTOLUMINISCENTE

Por


J. Eduardo Lugo Arce

RESUMEN

En la presente tesis se realizó un estudio de la función dieléctrica y de la conductividad eléctrica efectiva del silicio poroso. El silicio poroso es un material novedoso que tiene la propiedad de emitir luz eficientemente cuando es excitado ópticamente o eléctricamente. El silicio poroso tiene un gran futuro tecnológico en aplicaciones en la industria de los dispositivos fotovoltaicos, tales como celdas solares, fotodiodos, fotodetectores, etc. El cálculo de las propiedades efectivas se realiza bajo una aproximación de campo medio conocida como el teorema del promedio volumétrico y superficial, desarrollada recientemente. La bondad de esta metodología consiste en la posibilidad de incluir transporte en un medio heterogéneo.



Vo.Bo. Dra. Julia Tagüenia Parga
Asesor de tesis.



Vo.Bo. Dr. Antonio del Río P.
Asesor de tesis.

Propiedades Efectivas del Silicio Poroso Optoluminiscente

por

Jesús Eduardo Lugo Arce

Universidad Nacional Autónoma de México
Laboratorio de Energía Solar

Tesis realizada en el Grupo de Física Teórica
de acuerdo a los requerimientos para obtener el grado de
Maestro en Energía Solar

en el

LABORATORIO DE ENERGÍA SOLAR

Abril 1995

© Jesús Eduardo Lugo Arce, 1995

El autor agradece al LES por haberle permitido realizar
la presente tesis en sus instalaciones.

Firma del Autor

Grupo de Física Teórica
Marzo de 1995

Certificado por

Dra. Julia T. Parga
Jefa del Grupo de Física Teórica
Asesor de Tesis

Certificado por

Dr. Antonio del Río Portilla
Investigador del Grupo de Física Teórica
Asesor de Tesis

Propiedades Efectivas del Silicio Poroso Optoluminiscente

por

Jesús Eduardo Lugo Arce

Tesis realizada en el Grupo de Física Teórica
y finalizada en Marzo de 1995, de acuerdo a los
requirimientos para obtener el grado de
Maestro en Energía Solar

Resumen

En la presente tesis se realizó un estudio de algunas propiedades efectivas del silicio poroso. El silicio poroso es un material novedoso que tiene la propiedad de emitir luz eficientemente cuando es excitado ópticamente o eléctricamente. El silicio poroso tiene un gran futuro tecnológico en aplicaciones en la industria de dispositivos fotovoltaicos, tales como celdas solares, fotodiodos, fotodetectores, etc. El cálculo de las propiedades efectivas se realiza bajo una aproximación de campo medio conocida como el teorema del promedio volumétrico y superficial, desarrollada recientemente.

Asesor de Tesis: Dra. Julia T. Parga
Título: Jefa del Grupo de Física Teórica

Asesor de Tesis: Dr. Antonio del Río Portilla
Título: Investigador del Grupo de Física Teórica

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL-3

CAPÍTULO 1. EL SILICIO POROSO.

- 1.1 Introducción-9
- 1.2 Silicio cristalino y amorfo-9
- 1.3 Silicio poroso-12
- 1.4 Fabricación del silicio poroso-12
- 1.5 Luminiscencia y electroluminiscencia-14
- 1.6 Propiedades ópticas, químicas y estructurales-15
- 1.7 Estabilidad y degradación del silicio poroso-17 ←
- 1.8 La luminiscencia roja-18
 - 1.8.1 Confinamiento cuántico-19
 - 1.8.2 Estados superficiales-20
- 1.9 Oxidación y luminiscencia-20
- 1.10 Aplicaciones-21

CAPÍTULO 2. LA FUNCIÓN DIELECTRICA

- 2.1 Introducción-26
- 2.2 Ecuaciones de Maxwell-26
- 2.3 Propagación de ondas electromagnéticas-29
 - 2.3.1 La ecuación escalar de transporte de ondas electromagnéticas-31
- 2.4 Relación entre la función dieléctrica y la conductividad eléctrica-32
- 2.5 Teoría cuántica de las transiciones entre bandas y la función dieléctrica-34

CAPÍTULO 3. EL PROMEDIO VOLUMÉTRICO Y SUPERFICIAL

- 3.1 Introducción-38
- 3.2 Antecedentes-38
 - 3.2.1 Ecuación de Clausius-Mossoti-40
 - 3.2.2 Aproximación de Maxwell-Garnett-42
 - 3.2.3 Aproximación de medio efectivo-43
- 3.3 El promedio volumétrico-44
- 3.4 El promedio superficial-47

CAPÍTULO 4. MODELO DEL SILICIO POROSO Y RESULTADOS

- 4.1 Introducción-49
- 4.2 Modelo geométrico para el silicio poroso-49
- 4.3 Función dieléctrica efectiva del silicio poroso-51
- 4.4 Problema de cerradura para la función dieléctrica efectiva del silicio poroso-55
 - 4.4.1 Componente longitudinal de la función dieléctrica efectiva del silicio poroso-57
 - 4.4.2 Componente transversal de la función dieléctrica efectiva del silicio poroso-58
 - 4.4.3 Conductividad eléctrica dinámica efectiva-61
- 4.5 Resultados-62

CONCLUSIONES-66

BIBLIOGRAFÍA-70

INTRODUCCIÓN GENERAL

La búsqueda de nuevos materiales es una tarea primordial en la ciencia de materiales y la física del estado sólido. Un ejemplo es el aprovechamiento del silicio, el cual es el segundo elemento más abundante en la tierra. El silicio cristalino (SC) fue uno de los primeros materiales en utilizarse en la industria de la microelectrónica (diodos, transistores, etc.) y dominó por más de tres décadas. Sin embargo, el SC es ineficiente para emitir luz, ya que tiene una brecha indirecta de energía de 1.1 eV que no permite una recombinación eficiente en el visible y por eso el SC ha sido relegado para aplicaciones ópticas por 40 años, a pesar de ser el material por excelencia en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos tales como fotodiodos y celdas solares.

A finales de los años sesenta apareció el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), el cual tiene una brecha de energía indirecta con un valor que, aunque depende de la manera de realizar la muestra, es mayor que la del SC y más adecuada para la absorción de la luz. Este material presenta una conductividad eléctrica buena, una alta movilidad de portadores y una alta fotoconductividad. En 1975 se obtuvo el a-Si:H impurificado, tanto tipo *n* como tipo *p* (Street, 1991). La investigación para producir dispositivos de a-Si:H comenzó en 1976, cuando se desarrollaron dispositivos fotovoltaicos. Se demostró la factibilidad de construir celdas solares de a-Si:H, al principio con eficiencias de conversión entre 2 -3 % hasta lograr eficiencias del 12-14% en 1989. Algunas ventajas del a-Si:H sobre el SC es que se puede depositar sobre áreas grandes y el costo de la energía obtenida es menor, sin embargo el a-Si:H presenta degradación (efecto Staebler-Wronski) (Street, 1991) que el silicio cristalino no tiene, lo cual limita el tiempo de vida de los dispositivos construidos con a-Si:H.

El Silicio Poroso (SP) fue descubierto en los años cincuenta de manera accidental. Al principio no se le dió importancia, sino hasta finales de la década de los ochentas, por las potenciales aplicaciones que puede tener en la industria optoelectrónica y de dispositivos de energía solar, ya que emite luz eficientemente (Canham, 1990). Esto ha estimulado

la investigación en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, como fotodiodos (Zheng et al, 1992), fotodetectores (Yu y Wie, 1992) y celdas solares de SP sobre SC (Smestad et al, 1992) con eficiencias comparables a las de las celdas comerciales de SC o silicio policristalino.

El SP se produce a partir del SC (Bohmil, 1989) mediante una disolución electroquímica en ácido fluorhídrico. Tal reacción origina que se formen poros en el SC, provocando que el nuevo material presente una luminiscencia eficiente a temperatura ambiente (Canham, 1990). Esta característica puede tener aplicaciones importantes. Se han hecho muchos esfuerzos experimentales para caracterizar la estructura del SP usando una gran variedad de técnicas. De estudios de microscopía electrónica se ha encontrado una estructura de columnas tipo coral (Sato et al, 1994), donde las columnas tienen un diámetro del orden de nanómetros y una altura de micras. La superficie de las columnas de silicio está hidrogenada como una consecuencia del proceso de producción del SP; se puede decir que el SP está formado por tres componentes, SC en el bulto, estados superficiales, silicio hidrogenado con cierto grado de amorficidad, etc. en la superficie y aire (Fauchet, 1994).

Desde el punto de vista teórico, una interesante polémica se ha originado con respecto al mecanismo que produce la luminiscencia en el SP. Por un lado la luminiscencia se puede explicar usando un argumento de confinamiento cuántico (Canham, 1990) pero también puede ser originada en los estados superficiales (Koch, 1993). Cálculos de primeros principios en alambres cuánticos de silicio indican que la brecha de energía aumenta y es directa para estos alambres lo cual explicaría las propiedades ópticas del SP. Por el otro lado, un aspecto importante a considerar es la posibilidad de la asistencia de fonones en las transiciones para producir la luminiscencia lo que correspondería a una brecha de energía indirecta. Se ha encontrado experimentalmente que efectivamente el SP también tiene una brecha de energía indirecta (Fauchet, 1994). Además, los efectos superficiales no pueden ser ignorados, así por ejemplo la eficiencia de la luminiscencia en el SP está cercanamente vinculada con la pasivación con hidrógeno de la superficie y el

envejecimiento y el atemperamiento de las muestras de SP degrada la luminiscencia.

Se han encontrado claramente dos tipos de luminiscencia en el SP, la luminiscencia roja y la azul (Fauchet, 1994). La luminiscencia roja puede ser explicada mediante el modelo del alambre cuántico de SC debido al confinamiento cuántico. La luminiscencia azul sólo se ha podido explicar considerando los estados superficiales en el SP. Experimentalmente se ha encontrado que posiblemente la oxidación de la superficie juega un papel muy importante en la luminiscencia azul, ya que es posible lograr fotodiodos, fotodetectores y celdas solares más eficientes si el SP se somete a una rápida oxidación térmica (Tsai et al, 1993). Por lo tanto, para poder explicar de la mejor manera las propiedades ópticas del SP es necesario desarrollar un marco teórico que tome en cuenta no sólo los fenómenos de volumen si no también los superficiales.

Además de ser fotoluminiscente, el SP también presenta el fenómeno de la electroluminiscencia, lo cual permite que el SP también pueda ser usado en la fabricación de diodos emisores de luz (Grenoble, 1991), pero con una eficiencia menor a las existentes, debido todavía al problema de la colocación de contactos eléctricos en un material que es inestable físicamente. Sin embargo en la década pasada (Prasad et al, 1981) se ha logrado un contacto óhmico bueno entre una capa de SC y una de SP. Lo que promete un aumento en la eficiencia de los dispositivos fabricados con SP.

La mayoría de los trabajos han sido dedicados al estudio de las propiedades ópticas del SP. Particularmente, un cálculo de primeros principios en un alambre cuántico de silicio (Buda et al, 1992), calcula a la parte imaginaria de la función dieléctrica. Las propiedades de la conductividad son muy difíciles de estudiar debido a que el SP es un material muy frágil, pero hay algunos resultados que indican que el SP presenta una alta resistividad (Smestad et al, 1992). Esta última propiedad ha provocado que el SP sea el candidato idóneo para fabricar estructuras de SC-aislante, las cuales son muy importantes en la minimización de pérdidas eléctricas en celdas solares y en la industria de la microelectrónica (Bomchil et al, 1988). Para la pérdidas ópticas por reflexión en celdas solares, el SP también puede utilizarse como capa antirreflejante, obteniéndose

buenos resultados (Prasad et al, 1981).

Para comprender las propiedades ópticas y eléctricas del SP, es necesario entender la interacción entre la radiación y la materia. A través de las ecuaciones de Maxwell para materiales lineales se puede describir la propagación de las ondas electromagnéticas en la materia (Jackson, 1975), mediante algunas funciones respuesta muy importantes, tales como la función dieléctrica y la conductividad eléctrica. Éstas con su interpretación desde el punto de vista de la electrodinámica clásica así como también del punto de vista cuántico, darán la pauta para entender las relaciones que existen entre las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales.

En este trabajo se ha calculado teóricamente la función dieléctrica efectiva para un arreglo periódico de columnas de SC, con una aproximación clásica conocida como el método del teorema del promedio volumétrico (TPV) (Anderson y Jackson, 1967; Whitaker, 1967; Slattery, 1976). Dicho método ha tenido éxito en la descripción de los fenómenos de transporte de masa y energía. El método consiste en promediar a una escala espacial conocida como mesoscópica (Pantelides, 1992). La ventaja de tomar este tipo de promedio espacial consiste en que es posible tomar en cuenta las desviaciones espaciales, originadas por la estructura misma del material. Por otra parte, no es necesario tomar en cuenta las fluctuaciones temporales debido al movimiento incesante de los portadores de carga en esta aproximación, ya que el intervalo del promedio macroscópico es mucho mayor que el intervalo temporal de las fluctuaciones. Otro éxito de esta teoría de medio efectivo es la de poder incluir los fenómenos superficiales a través del método del teorema del promedio superficial (TPS) (Whitaker, 1992; del Río et al, 1993). Las ecuaciones de transporte promedio están escritas en términos de parámetros efectivos, los cuales incluyen las propiedades físicas de los componentes y la geometría específica de la microestructura. Además del cálculo de la función dieléctrica efectiva se presenta también un cálculo de la conductividad eléctrica dinámica efectiva (Tagüena et al, 1994) realizado sobre el mismo marco teórico.

Entre otras las posibles aplicaciones tecnológicas a futuro del SP son el desarrollo

de estructuras de SC-aislante para celdas solares y dispositivos microelectrónicos, celdas fotovoltaicas con eficiencia del orden del 10% , detectores de luz electromagnética sintonizables, diodos emisores de luz (LED), pantallas ópticas, filtros de frecuencias y interconectores ópticos para circuitos integrados.

El trabajo esta dividido en introducción, cuatro capítulos y conclusiones. El primero trata acerca del SP, sus orígenes, sus propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, los mecanismos de degradación, los posibles mecanismos que provocan su luminiscencia y electroluminiscencia, y al final todas sus posibles aplicaciones tecnológicas.

En el segundo capítulo se realiza un estudio acerca de la interacción radiación-materia, mediante el transporte de ondas electromagnéticas en los materiales lineales. Todo lo anterior enmarcado en la teoría de las ecuaciones de Maxwell de la electrodinámica clásica y de la teoría de transiciones interbandas de los materiales en la mecánica cuántica. Se muestra también el significado de la función dieléctrica y de la conductividad eléctrica como funciones respuesta, así como la relación entre ellos.

El tercer capítulo trata primero de las más importantes aproximaciones de medio efectivo para el estudio de sistemas de varios componentes, como la de *Bruggemann*, de *Maxwell-Garnett*, la ecuación de *Clausius-Mossotti*, para después pasar a definir el marco teórico del TPV y el TPS como parte fundamental de este trabajo.

En el capítulo cuarto se desarrolla el modelo para el SP. Dicho modelo se basa en el conocimiento adquirido en el capítulo primero y va desde la parte geométrica hasta la deducción de una ecuación de transporte promedio para el transporte de ondas electromagnéticas en el SP. En dicha ecuación se encuentra el tensor de función dieléctrica efectivo, en el cual (debido a la simetría del modelo geométrico escogido) sólo es necesario conocer dos componentes conocidas como transversal y longitudinal. También se incluye un estudio realizado para la conductividad eléctrica dinámica efectiva del SP. Como última parte se realiza la validación del modelo y se presentan los resultados obtenidos para la función dieléctrica y la conductividad eléctrica.

Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas del presente trabajo acerca del

SP, de sus propiedades y posibles aplicaciones. Al final se incluye un apéndice donde se muestran los programas de cómputo para realizar el cálculo de la función dieléctrica efectiva del SP.

Capítulo 1

El silicio poroso.

1.1 Introducción.

Los materiales han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo tecnológico que se tiene, con múltiples aplicaciones desde la producción de energía hasta las comunicaciones. Es por esto que es necesaria la búsqueda de nuevos materiales, para estudiarlos y tratar de construir dispositivos aplicables en la vida cotidiana. El silicio cristalino revolucionó la tecnología a finales de los años cincuenta, con sus aplicaciones en circuitos integrados, y fotovoltaicos. El silicio amorfo hidrogenado reportó otro gran éxito ya que su costo es menor y además se puede depositar en áreas grandes. Muy recientemente se ha encontrado el silicio poroso que, a diferencia del silicio cristalino, presenta una luminiscencia muy eficiente.

En este capítulo se comienza por describir las propiedades ópticas, eléctricas, estructurales, químicas y físicas más importantes de estos tres materiales. Se analiza más a fondo al silicio poroso, un material nuevo que presenta muchos retos para su estudio. Al final del capítulo se muestran algunas aplicaciones posibles del silicio poroso, tales como la fabricación de celdas solares, diodos emisores de luz, fotodetectores y fotodiodos.

1.2 Silicio cristalino y amorfo.

El silicio es el segundo elemento más abundante en la tierra. El silicio cristalino (SC)

fue uno de los primeros materiales en utilizarse en la industria de la microelectrónica (diodos, transistores, etc.) y la ha dominado por más de tres décadas. Esto se debe a que el SC es muy barato y además forma un óxido que da una interface SC/SiO₂, excelente, la cual es necesaria para la fabricación de dispositivos electrónicos.

El silicio cristalino posee una brecha de energía indirecta, de aproximadamente 1.1eV, lo que lo hace extremadamente ineficiente (Canham, 1990) para emitir luz bajo excitación eléctrica y óptica (electroluminiscencia y luminiscencia). La recombinación de un electrón excitado en la banda de conducción con un hueco creado en la banda de valencia requiere de la ayuda de las oscilaciones de la red de SC (fonones) para que el momento se conserve, este tipo de transición radiativa es generalmente ineficiente y la mayoría de los portadores excitados se recombinan sin radiar, produciendo calor.

Se dice que una fuente de luz es buena o mala, dependiendo del valor de su eficiencia cuántica, definida por:

$$E.C = \eta = \frac{\tau_{nrad}}{\tau_{nrad} + \tau_{rad}}, \quad (1.1)$$

donde τ_{rad} y τ_{nrad} son el tiempo de vida medio de las transiciones radiativas y no radiativas respectivamente.

El tiempo de vida medio de las recombinaciones radiativas en el SC es del orden de milisegundos (Fauchet, 1994) y por eso es ineficiente para emitir luz. La transición radiativa directa (banda de conducción-banda de valencia) en el SC, ocurre en el infrarrojo cercano con una eficiencia cuántica de aproximadamente 0.0001%, es decir un fotón se produce por cada millón de cargas inyectadas para recombinarse. Por lo anterior el SC ha sido relegado para aplicaciones ópticas por 40 años, pero como ya se dijo ha sido el material por excelencia en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos tales como: fotodiodos y celdas solares.

En los años cincuenta y sesentas (Street, 1991), aparece una nueva serie de materiales conocidos como semiconductores amorfos debido a su estructura desordenada. El interés en los semiconductores amorfos se desarrolló alrededor de los calcogenuros, los cuales son materiales que contienen azufre, selenio y telurio. La investigación de los semiconductores

amorfos permitió por ejemplo la construcción de la primera fotocopiadora exitosa en 1956, usando selenio como material fotoconductor. Desde el punto de vista teórico, contestar la pregunta de como el desorden de la estructura no cristalina afecta las propiedades electrónicas, sigue siendo un reto.

A finales de los años sesenta apareció el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). Street, y sus colaboradores en el Reino Unido fueron los primeros en fabricar a-Si:H, usando la técnica de depósito de descarga con radiofrecuencias. El gas Silano (SiH_4) es excitado por un plasma eléctrico, el cual ocasiona que las moléculas de gas se disocien y se depositen en un substrato caliente, formando el a-Si:H en capas.

Las investigaciones muestran que el material tiene una brecha de energía indirecta con un valor que depende de la manera de fabricar la muestra (Fried y Lohner, 1992 y Street, 1991), también presenta una conductividad eléctrica buena del orden de $100\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, una alta movilidad de portadores, una alta fotoconductividad (debido a una baja densidad de defectos). En 1975 se obtuvo el a-Si:H envenenado, tanto tipo n como tipo p. El envenenamiento se lleva a cabo agregando en el depósito fosfina o diborano.

La importancia del hidrógeno en el a-Si:H reside en que satura los enlaces libres causados por la amorficidad, es decir limpia la brecha de energía y por tanto es posible utilizar los estados necesarios para el envenenamiento.

La investigación para producir dispositivos de a-Si:H, comenzó con los trabajos de Carlson y Wronski en 1976 en los laboratorios de la RCA, quienes desarrollaron dispositivos fotovoltaicos, con lo que se demostró la factibilidad de construir celdas solares de a-Si:H, al principio con eficiencias de conversión del 2-3%. Hasta 1989 la eficiencia lograda fue de 12-14%. Algunas ventajas del a-Si:H sobre el Silicio cristalino es que se puede depositar sobre áreas grandes y el costo de la energía obtenida es menor, sin embargo el a-Si:H presenta una degradación (efecto Staebler-Wronski) que el silicio cristalino no tiene, lo cual limita el tiempo de vida de los dispositivos construidos con a-Si:H (Street, 1991).

1.3 Silicio Poroso.

En la década de los años cincuenta la industria eléctrica se vio paralizada por un problema práctico, que consistía en la imposibilidad de soldar y conectar una gran cantidad de componentes en un circuito eléctrico. Pero en 1960, el problema fue resuelto (Canham, 1992) con la revolución de los chips de silicio y el advenimiento de los circuitos integrados (CIs).

Dada la necesidad hoy en día de que los circuitos electrónicos sean más rápidos, el anterior problema ha vuelto a resurgir. Una posible solución a tal problema es tener interconexiones ópticas entre los dispositivos y no eléctricas. En consecuencia grupos de investigación en el mundo han estado trabajando en la fabricación de estructuras basadas en la tecnología del silicio, que emitan luz eficientemente, tal como el nuevo material que se conoce como Silicio Poroso (SP). Fue descubierto por A Uhler y los Laboratorios Bell, en 1956 mientras se realizaban electropulidos (pulimiento electrolítico de una superficie sólida), bajo ciertas condiciones de los electropulidos aparecían manchas negras no deseadas sobre la superficie de la muestra, algunas de dichas manchas representaban zonas de crecimiento de SP.

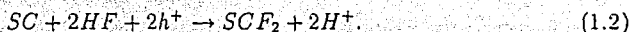
Existen varias técnicas para preparar el SP. La técnica más tradicional es la que se viene desarrollando desde 1956 electroquímicamente. A continuación se describirá esta técnica.

1.4 Fabricación del silicio poroso.

El SP es producido a partir del SC por medio de una disolución parcial electroquímica (Bohmil et al, 1988), en ácido fluorhídrico (HF). Los parámetros típicos para la solución química van desde el 25-50% de HF, en agua/etanol. La solución se vierte dentro de una cuba convencional electroquímica como se muestra en la figura 1.1, donde uno de los electrodos (el ánodo) es una oblea de SC, el cátodo puede ser un metal inerte, tal como el platino. La anodización se lleva a cabo al pasar una corriente en la solución, las densidades de corriente típicas están en el intervalo de 10-100 mA/cm², (Fauchet, 1994; Ronga et al, 1991). De esta manera cualquier espesor de SP puede ser obtenido y controlado mediante

la cantidad de carga intercambiada durante la reacción electroquímica, aproximadamente la razón de electropulido es de 0.1-1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Fauchet, 1994). Es importante mencionar que hay que mover la mezcla ya que se forman burbujas de H_2 y el crecimiento de los poros puede ser no uniforme, lo anterior se logra mediante el uso de una fuente ultrasónica (Dubois, 1993); el uso de alcohol en la solución también inhibe la formación de burbujas.

La disolución anódica de HF ha sido estudiada extensivamente (Meming y Schwandt, 1965). Se ha establecido que la reacción ocurre a través de una reacción de transferencia de carga, en la cual sólo interviene la banda de valencia del SC, de acuerdo con la siguiente ecuación:



donde h^+ representan a los hoyos en el SC.

Los componentes divalentes del SC son inestables y cualquier reacción química diferente puede llevarse a cabo, produciendo SiF_6H_2 estable y soluble. Este mecanismo asume que la superficie del SC está al principio de la reacción totalmente fluorinada, pero, usando técnicas de infrarrojo han encontrado que el SP está saturado con enlaces $Si - H$ (Kato et al, 1988).

Se ha encontrado también (Smith y Collins, 1992) que dependiendo de la concentración de HF, es necesario aumentar o disminuir la densidad de corriente en la solución para lograr la misma formación de poros o de electropulido del sustrato de SC. El electropulido se refiere a la destrucción total de una capa de SC, es decir no queda ningún poro sobre la muestra. El comportamiento anterior se puede observar en la figura 1.2 en tres diferentes regiones. Si se fija la concentración de HF y se aumenta la densidad de corriente se observa que aumenta también la porosidad y por tanto el tamaño de los poros (Bomchil et al, 1988), esto se puede ver en la figura 1.3.

Cuando se usan sustratos de tipo p la disolución se logra más fácil, ya que si se usan sustratos tipo n es necesario iluminarlos, por lo general, con luz ultravioleta para obtener un buen crecimiento de SP (Peng et al, 1993). Lo anterior se debe a que la pres-

encia de hoyos en la superficie del sustrato es necesaria, como se establece en la relación (1.2). Además se ha encontrado también que los poros comienzan a crecer donde se localizan las impurezas del sustrato (Lehmann, 1992).

1.5 Luminiscencia y electroluminiscencia.

En 1990 (Canham,1990), se fabricó SP, que emitía luz en la parte roja del espectro, cuando se excitaba con luz laser verde o azul. Se atribuyó este comportamiento a un efecto de tamaño (alambre cuántico). El confinamiento cuántico puede explicar que el SP sea luminiscente donde el SC no lo era. El modelo de Canham consiste en un arreglo de columnas rectangulares o cilíndricas periódicas (ver figura 1.4).

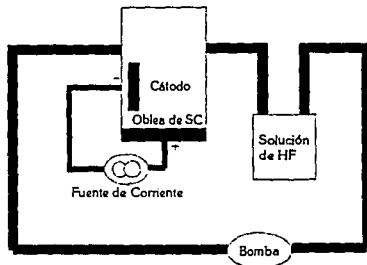


Figura 1.1 Celda electroquímica en la cual se realiza el SP.

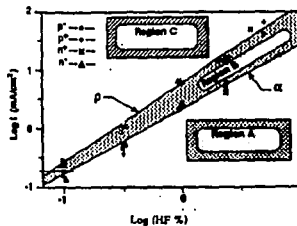


Figura 1.2 Variación de la densidad de corriente vs. concentración de HF.

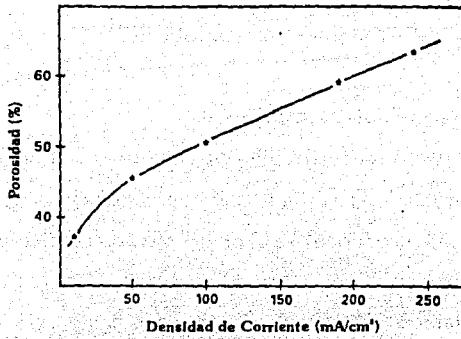


Figura 1.3 Comportamiento de la porosidad vs. la densidad de corriente, para una muestra de SC tipo p (0.01 Ohm-cm), con una concentración de HF del 25%.



Figura 1.4 Modelo geométrico de Canham de columnas rectangulares y cilíndricas periódicas.

Existen resultados experimentales que muestran la dependencia de la luminiscencia con la porosidad (Frohnhoff, 1994), una gráfica de luminiscencia contra longitud de onda, (para varias porosidades) se observa en la figura 1.5.

Además de la optoluminiscencia el SP, también pueden producirse excitones por medios eléctricos, presentándose el fenómeno de la electroluminiscencia. Esta disminuye a medida que los poros se van haciendo más profundos y más anchos, de tal forma que ya no se puede dar la inyección de huecos, necesaria para que se de la luminiscencia (Grenoble, 1991).

Existe una influencia muy marcada en la longitud de onda donde se localiza el pico de máxima intensidad en la luminiscencia, con el tiempo de anodización de la solución (Peng et al, 1993); entre más tiempo se anodize la solución, la longitud de onda es menor así como también la intensidad de la luminiscencia. Lo anterior se puede observar en la figura 1.6.

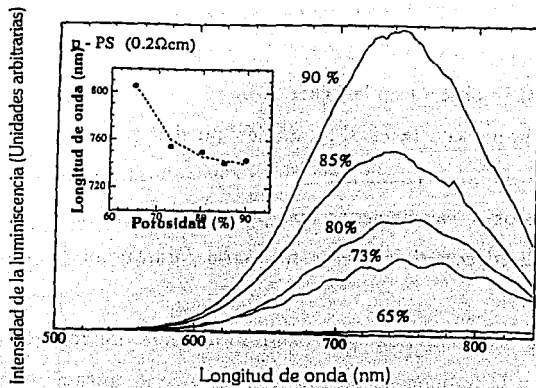


Figura 1.5 Variación de la luminiscencia con la longitud de onda en el SP a diferentes porosidades. Así también se muestra la variación del pico de máxima luminiscencia con la porosidad.

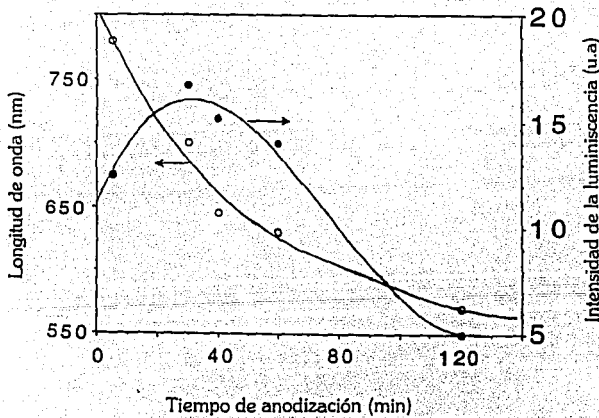


Figura 1.6 Influencia del tiempo de anodización en la longitud de onda de máxima intensidad en la luminiscencia del SP.

Si se deja el sustrato de SC solamente en HF, las columnas de SP se van formando lentamente. Cuanto más estrecha es la columna más pequeña es la longitud de onda de la emisión (Peng et al, 1993). En la figura 1.7 se puede observar el comportamiento del pico de emisión de luz, con el tiempo de tratamiento en HF.

La capa porosa tiene un índice de refracción diferente al SC, esto provoca que exista mucha interferencia de las reflexiones, lo cual hace que la caracterización óptica del SP sea más difícil.

Un resultado interesante es que al fabricar SP, con asistencia de luz, la intensidad de la luz emitida es cinco ordenes de magnitud mayor que sin la asistencia de luz (Tsybeskov, 1993).

1.6 Propiedades ópticas, químicas y estructurales.

El SP, es muy eficiente para emitir luz, pero es bastante inhomogéneo. Las muestras de SP realizadas con sustratos tipo *p* son más inhomogéneas que las muestras tipo *n*. Se debe tener cuidado no sólo en como se prepara la muestra, si no también en como se seca (Ettedgui et al, 1993). Se ha encontrado también que en la oscuridad es más fácil que el SP sea homogéneo. Dada la inhomogeneidad del SP es muy difícil colocar contactos eléctricos y por lo tanto lograr la electroluminiscencia.

La morfología del SP se parece más a una estructura tipo coral o de esponja (Sato et al, 1994). Tiene una nanoestructura de alambres ondulados que pueden tener diámetros menores a cinco nanómetros. La cristalinidad es preservada dentro de las columnas y su porosidad está entre 50-97% (ver figura 1.8).

Se ha encontrado que la longitud en la cual emite el SP, depende del grado de humedad en la muestra (Cullis y Canham, 1991). Muestras secas presentaban luminiscencia en el intervalo que va del rojo al amarillo y muestras húmedas presentaban luminiscencia en el verde. Sin embargo la diferencia de color se debía que al secar la muestra se cambiaba la estructura. Se han logrado muestras muy porosas, que una vez secas logran emitir

en el verde, este método se conoce como de "secado supercrítico" (Canham, 1994), que consiste en dejar secar las muestras de SP lentamente en etanol y después ir cambiando el etanol por CO_2 para después dejar ir este último. Se obtienen muestras que duran horas sin degradación de la luminiscencia, pero todavía no es suficiente para propósitos prácticos, con hasta 97% de porosidad.

Además se confirmó que la estructura interna de los nanocristales en el SP es de SC, sin embargo no es posible saber la forma de los nanocristales (esferas, cilindros, etc.) (Kanemitsu, 1993). La confirmación de lo anterior se debe a que el pico Raman del SP y el pico de rayos x, solo se van ensanchando a medida que la porosidad aumenta (Campbell y Fauchet, 1986) y (Lehmann, 1993).

Mediante métodos de transmisión se ha encontrado que a medida que crece la porosidad aumenta la brecha de energía del SP (Badoz et al, 1993), lo que está de acuerdo con la teoría del confinamiento cuántico, (observar la figura 1.9).

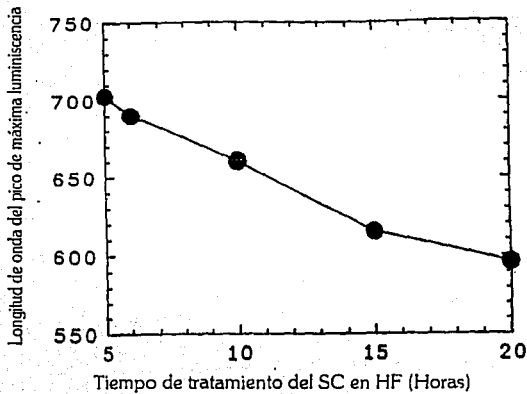


Figura 1.7 Influencia del tiempo de tratamiento en muestras de SC en la longitud de onda de máxima luminiscencia. La concentración de HF fué del 48%

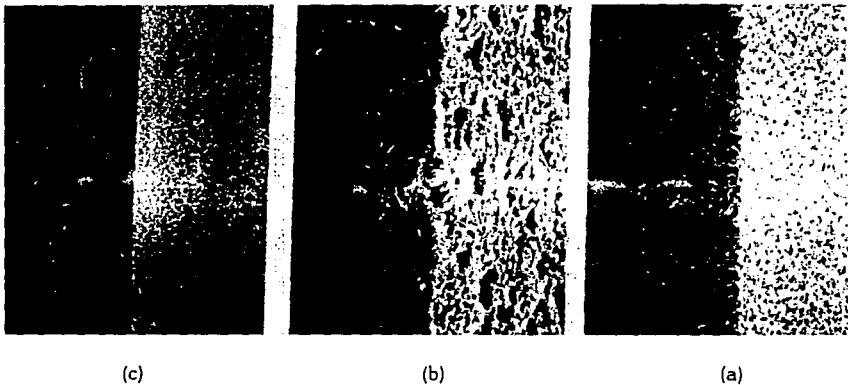


Figura 1.8 Microfotografías SEM de muestras de SP: (a) Antes y (b) después de un recocido a 900 grados centígrados, con una presión de 80 Torr, y (c) es un recocido a 1040 grados centígrados.

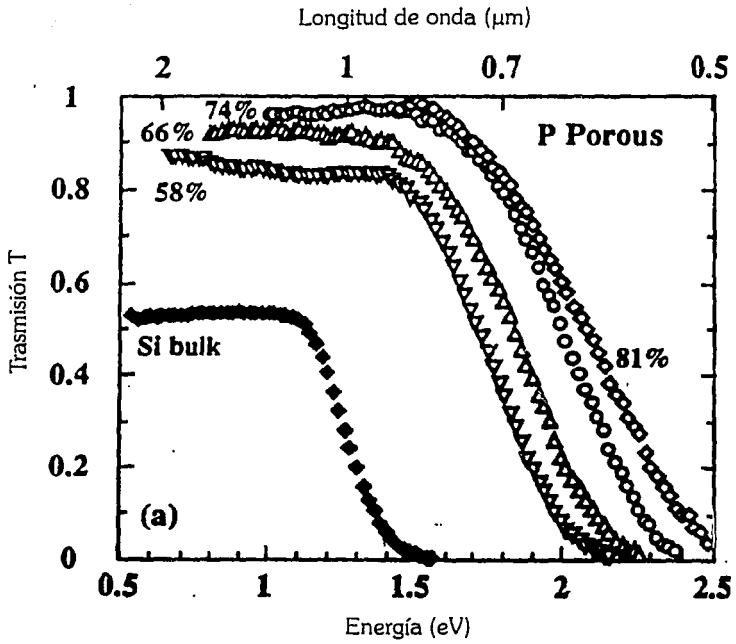


Figura 1.9 Variación de la trasmisión de luz a través de muestras de SP, con la energía de la luz incidente, para diferentes porosidades.

En la figura 1.10 se observan diferentes constantes ópticas del SP. En todas ellas se observa que los picos originales del SC, se suavizan y desaparecen (Koshida, 1993).

El SP, presenta un espectro de fotoluminiscencia que puede depender de la longitud de onda de excitación (Kanemitsu, 1993). Por lo tanto, es importante analizar la relación entre la longitud de onda que llega y la longitud de penetración de ésta, ya que sucede que a medida que aumenta la penetración de la onda, va excitando un mayor número de capas y éstas no son homogéneas.

La luminiscencia decae aproximadamente en un tiempo del orden de microsegundos a temperatura ambiente; sin embargo es una función de la temperatura (Fauchet, 1994). A diferentes temperaturas cambia el decaimiento. Al aumentar la temperatura el tiempo de decaimiento de la luminiscencia en el rojo es menor, esto se observa en la figura 1.11. Se ha encontrado el mismo tipo de decaimiento para muestras de SP frescas y oxidadas. Así mismo, la luminiscencia en el SP es una función de la temperatura, a medida que aumenta la temperatura, la intensidad de la luminiscencia disminuye (Vial et al, 1993), tal como se muestra en la figura 1.12. De dicha figura se puede explicar el por qué el SP es eficiente para emitir a temperatura ambiente, ya que el cambio en la intensidad en la luminiscencia es pequeño cuando la temperatura baja.

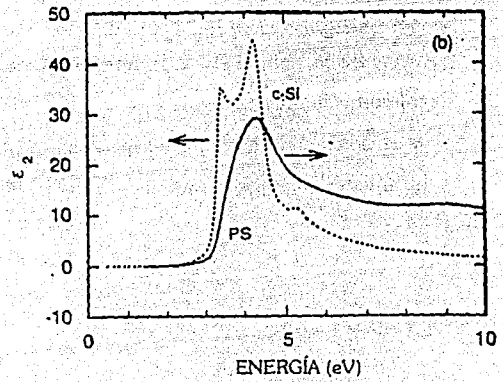
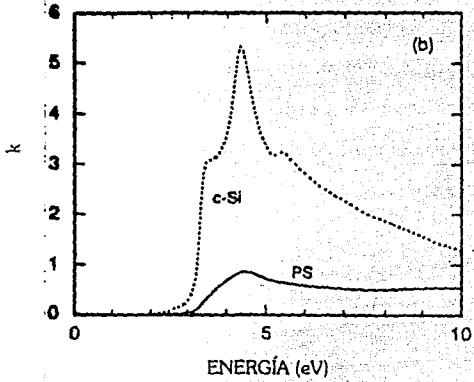
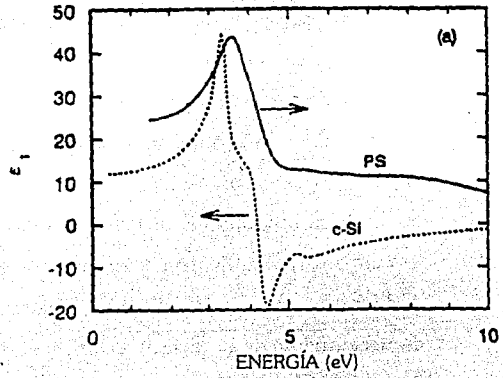
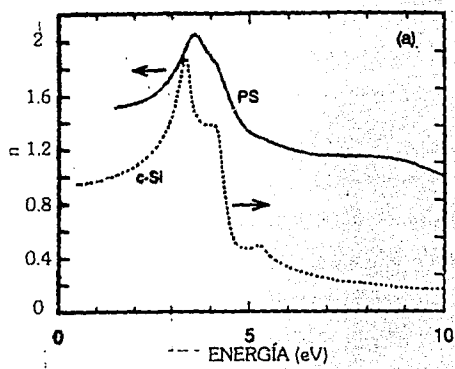


Figura 1.10 Comportamiento de algunas funciones respuesta con la energía de los fotones incidentes para el SP.

Utilizando el método de absorción inducida o bombeo óptico, el cual consiste primero en iluminar el sustrato de SP. Después de cierto tiempo (el cual debe ser menor al tiempo de recombinación de los excitones), se vuelve a iluminar. Entonces, si el material es de brecha directa, el coeficiente de absorción de la muestra debe disminuir porque hay menos electrones que absorban energía. En SP, se encontró lo opuesto, es decir se consiguió aumentar el coeficiente de absorción. Por lo tanto el SP tiene una brecha de energía indirecta (Calcott et al, 1993)

Al hacer más pequeño el material los huecos y los electrones se deslocalizan y pueden recombinarse sin necesidad de fonones. Existe un modelaje teórico que obtiene un cruceamiento aproximadamente a los 10\AA , en el cual se da el cambio de brecha de energía directa a indirecta; el número puede no ser el correcto pero la idea sí (Hybertsen, 1994).

1.7 Estabilidad y degradación del SP.

La degradación de la intensidad de la fotoluminiscencia en el SP es más fuerte si tiene una atmósfera de aire que de nitrógeno como se muestra en la figura 1.13. El oxígeno y la luz degradan la luminiscencia. Las muestras que mejoran su eficiencia son las que quedan guardadas en la oscuridad y no en la luz (Tischler, 1992). Existe también una degradación de la luminiscencia debido a la pérdida de hidrógeno (Collins, 1992), es decir al iluminar puede suceder que la energía de la luz incidente rompa los enlaces $\text{Si} - \text{H}$, dejando enlaces sueltos, los cuales provocan que la luminiscencia sea menor. La energía necesaria para romper el enlace $\text{Si} - \text{H}$ es aproximadamente de 3.5 eV .

Al realizar recocidos a muestras de SP, se encuentra que la luminiscencia decae (Tsybeskov, 1994), debido a la pérdida de hidrógeno.

Si se calientan las muestras de SP a una temperatura de recocido menor a los 150° entonces, al dejar enfriar la muestra a temperatura ambiente, la luminiscencia no se pierde, pero arriba de dicha temperatura la luminiscencia sí se pierde (ver figura 1.14).

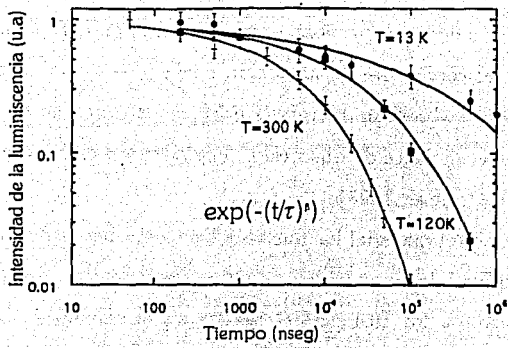


Figura 1.11 Decaimiento de la luminiscencia roja a diferentes temperaturas en el SP.

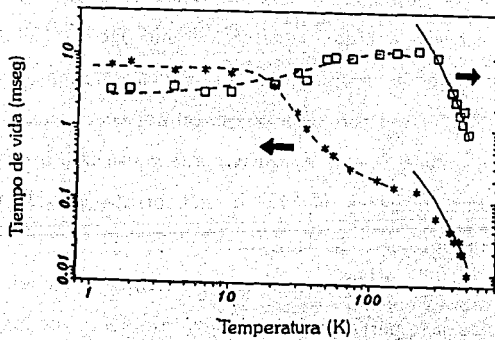
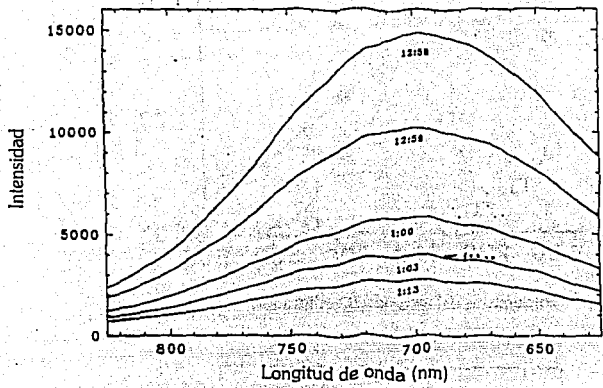
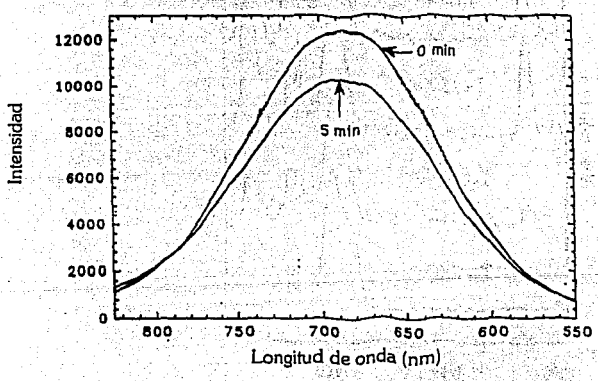


Figura 1.12 Comportamiento del tiempo de vida y de la intensidad de la luminiscencia con la temperatura, en el SP.



(a)



(b)

Figura 1.13 Degradación de la luminescencia del SP en dos atmósferas diferentes, en a) se tiene una atmósfera de aire y en b) se tiene nitrógeno.

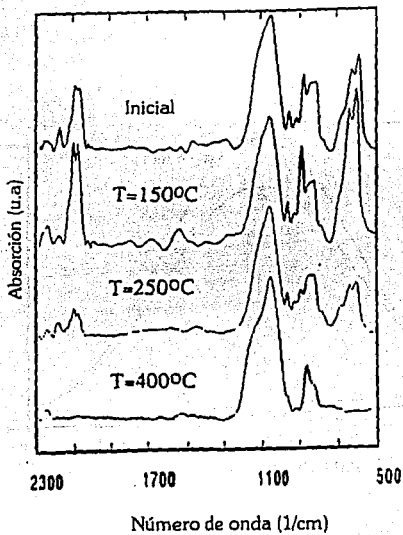
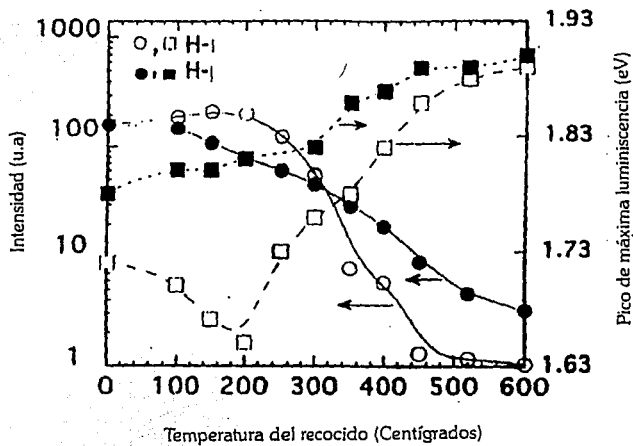


Figura 1.14 Comportamiento de la luminiscencia y la absorción del SP con la temperatura.

La estabilidad de la luminiscencia se observa en la figura 1.15, en ella se muestra que el SP parcialmente oxidado (SPPO) es el material más estable, ya que la muestra de SP fresca presenta un degradación de la luminiscencia en el tiempo que se parece al efecto de degradación Staebler-Wronsky en el a-Si:H.

1.8 La luminiscencia roja.

La cuestión de cual es el origen de la luminiscencia está sin resolver. Existen varios modelos para explicarlos, tales como: Componentes químicos en la superficie (Siloxenos, $Si - H_2$, polysilenos, etc.) (Brandt et al, 1992), que el SP este compuesto de fases desordenadas tal como el Si-a:H (Koch, 1993), confinamiento cuántico (Canham, 1990), estados superficiales (Koch, 1993), etc.

¿Por qué el SP emite luz? Algunos grupos dicen que es debido al confinamiento cuántico, ya que la brecha de energía aumenta debido al confinamiento de los portadores de carga. Otros grupos dicen que la luminiscencia se debe a que el SP es un material de brecha cuasi-directa, ya que si los portadores están confinados en una región que está perfectamente pasivada entonces las recombinaciones no radiativas no ocurren y la luminiscencia se da en una escala de tiempo corta.

El trabajo experimental realizado con el SP ha demostrado que la emisión de luz puede ocurrir en muestras que no contienen hidrógeno u oxígeno, esto excluye al modelo de componentes químicos en la superficie y de silicio amorfo hidrogenado en la superficie. Además la luminiscencia se puede dar en otros nanocristales de Ge, GaAs, etc., y esto sugiere que la luminiscencia si tiene que ver con el tamaño.

Aproximadamente se han propuesto veinte modelos para explicar el origen de la luminiscencia del SP, sin embargo solo dos modelos han tenido un soporte experimental fuerte:

- 1) El confinamiento cuántico, en el cual la recombinación de los excitones a través de la brecha de energía se incrementa en el intervalo de luz visible, sólo por efecto del

confinamiento cuántico. La luminiscencia se gobierna entonces por el tamaño solamente.

2) Estados superficiales, en el cual se da la recombinación entre un electrón y un hueco atrapado en un estado superficial producido por enlaces sueltos. La luminiscencia tiene que ver entonces con la química de la superficie y su energía es más baja que el de la brecha de energía.

1.8.1 Confinamiento cuántico.

En el modelo de confinamiento cuántico la luminiscencia del SP se origina debido a un efecto de tamaño y forma, es decir que a medida que disminuye el tamaño del SP la recombinación de los electrones y hoyos a través de la brecha de energía se incrementa en el intervalo del visible.

Se han realizado varios modelos teóricos sobre el confinamiento cuántico (Fauchet, 1994). Un cálculo de la brecha de energía de primeros principios (Read et al, 1992), en un material en forma de alambre ("Quantum wire"), de dimensiones entre 12-23 Å. La brecha de energía encontrada es inversamente proporcional a L^2 , siendo L el ancho de los alambres. Sin embargo un modelo teórico que verifica de manera correcta resultados experimentales para el SP, es el de realizar el cálculo anterior (Proot, 1992; Hirao et al, 1993) pero en un material en forma de caja de dimensiones cuánticas ("Quantum dot"). La brecha de energía obtenida es proporcional a L^{-3} . Una deficiencia en estos modelos es no considerar la existencia de fonones en el sistema. En la figura 1.16 se observa el comportamiento teórico de la brecha de energía contra el diámetro del alambre ("Quantum wire").

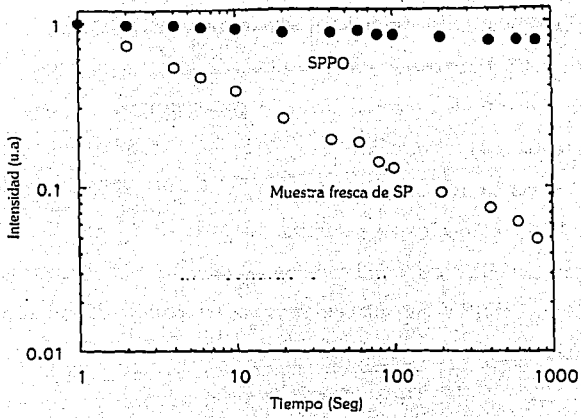


Figura 1.15 Estabilidad de la luminiscencia del SP bajo condiciones de excitación de 100 W/cm² y 458 nm

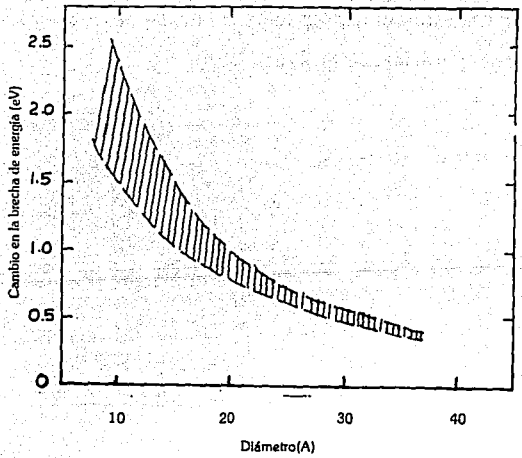


Figura 1.16 Comportamiento teórico de la brecha de energía de un alambre cuántico con el diámetro del alambre.

Un resultado experimental que todavía no es claro es el corrimiento hacia el azul en el pico de absorción del SP cuando el diámetro del SP disminuye, mientras que el pico de luminiscencia no presenta dicho corrimiento. Algunos grupos proponen (Kanemitsu, 1993) que el corrimiento en la absorción se da en el SC por confinamiento cuántico mientras que la luminiscencia se debe a procesos que ocurren cerca de la región superficial del SC (ver figura 1.17), es decir que entre más porosidad el corrimiento se da en la luminiscencia y entre menos porosidad el corrimiento se dará en la absorción. Además el coeficiente de absorción del SP tiene una caída exponencial alrededor de la energía donde se da la luminiscencia.

1.8.2 Estados superficiales.

Experimentalmente se ha encontrado que si se cambia la superficie del SP, la luminiscencia cambia (Lauerhass, 1992), (Li, 1993) y (Fauchet, 1993). Este último trabajo presenta un tratamiento en el cual el SP es sumergido en C_2H_5OH durante diferentes tiempos, esto produce cambios en la superficie que hace que la luminiscencia aumente a mayor tiempo sumergido, este aumento podría explicar por la posible pasivación que pueden tener los estados superficiales (ver figura 1.18).

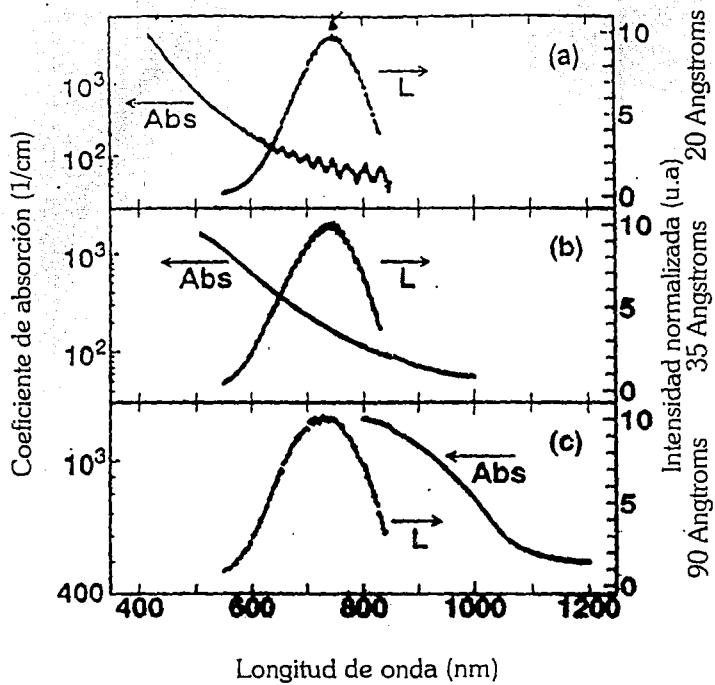


Figura 1.17 Comportamiento del coeficiente de absorción del SP con la longitud de onda. Para diámetros de a)20 Å b)35 Å y c)90 Å.

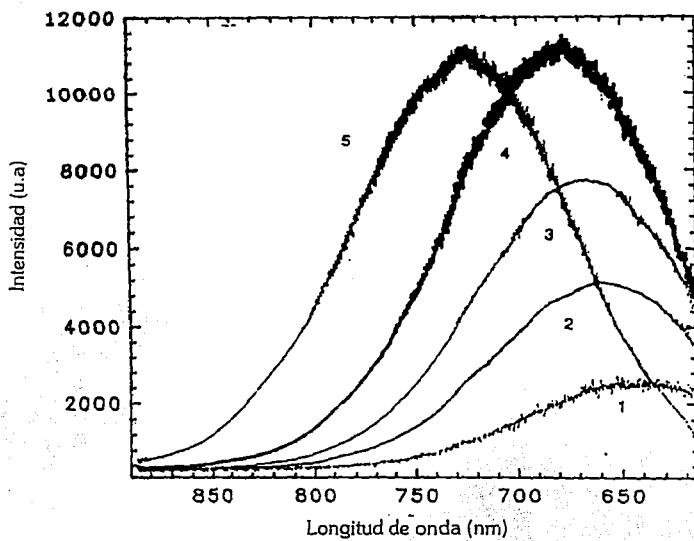


Figura 1.18 Evolución de la luminiscencia roja del SP cuando es sumergido en C_2H_5OH para 1) Sin sumergir 2) 1 min. 3) 3 min. 4) 10 min. 5) 60 min.

Otra manera de cambiar la superficie en el SP es mediante recocidos y nuevamente se observa un cambio en la luminiscencia, tal como se mostró en la figura 1.14.

La luminiscencia del SP puede escogerse a través de la química de la superficie (Tsybeskov, 1994). Dependiendo de las condiciones de preparación el SP emite luz eficientemente (eficiencia cuántica mayor a la unidad) desde el azul hasta el infrarrojo. Si la superficie se oxida, la longitud de la luz emitida se va acercando a la región del azul y viceversa, si en la superficie disminuye la cantidad de oxígeno, la longitud de onda de la luz emitida aumenta.

Si se mide el espectro de luminiscencia del SP en el vacío (Fauchet, 1993) y se varía la temperatura, se observa que la luminiscencia se va corriendo hacia el infrarrojo. A medida que el oxígeno desaparece por el recocido, desaparece el corrimiento de la luminiscencia hacia el azul; sin embargo si se pone en aire, desaparece la luminiscencia en el rojo y aparece la luminiscencia en azul. Por último, como ya se dijo todavía no es claro el por qué se da la luminiscencia hacia el rojo, si se da por efecto del tamaño o por recombinación de portadores entre enlaces sueltos localizados, es decir estados de superficie. En cambio para la luminiscencia en el azul hay ideas más definitivas como se verá en la siguiente sección.

1.9 Oxidación y luminiscencia azul.

Se muestra un esquema de la oxidación (Canham et al, 1993) en el SP en la figura 1.19. En él se ve que se forma primeramente SP, posteriormente comienza una oxidación parcial a temperatura ambiente, después se puede lograr una fuerte oxidación elevando la temperatura, llegándose a oxidar completamente.

Existen resultados experimentales, (Peng et al, 1993) y (Linke et al, 1993), de la oxidación en una atmósfera de oxígeno durante dos minutos. Los datos indican que al oxidar y quitar silicio hay un corrimiento de la luminiscencia hacia el azul.

Se ha encontrado (Petrova-Koch, 1993) que la componente azul de la luminiscencia

tiene un tiempo de vida del orden de nanosegundos a diferencia de la luminiscencia roja; también que en una muestra fresca de SP la emisión de luz comienza en el azul y luego se corre al rojo, mientras para las muestras oxidadas la emisión de luz comienza en el azul y ahí se queda no hay ningún corrimiento.

En la figura 1.20 se observa una comparación de los dos diferentes tipos de luminiscencia en el SP a diferentes temperaturas de oxidación.

Figura 1.19 Esquema de oxidación del SP donde

- a) Muestra fresca.
- b) Muestra parcialmente oxidada a temperatura ambiente.
- c) Muestra altamente oxidada a elevadas temperaturas.
- d) Muestra completamente oxidada a elevadas temperaturas.

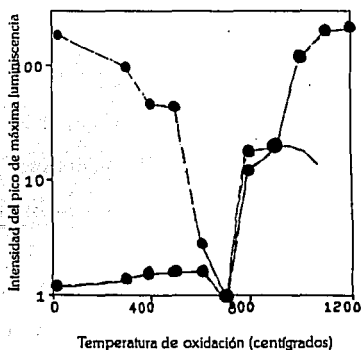
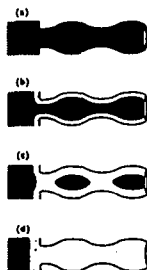


Figura 1.20 Intensidad de la luminiscencia roja y azul vs. la temperatura de oxidación

Hay diferentes maneras de hacer que el SP emita en el azul, por ejemplo elevando la temperatura de las muestras (lo cual provoca oxidación) (Tsybeskov, 1994).

La luminiscencia azul es independiente de la longitud de onda de excitación y de la densidad de portadores. Además el decaimiento de la luminiscencia en el azul no sigue una ley simple, no es un decaimiento exponencial como la luminiscencia en el rojo (ver figura 1.21). También el decaimiento de la luminiscencia en el azul es independiente de la temperatura, tal como se observa en la figura 1.22.

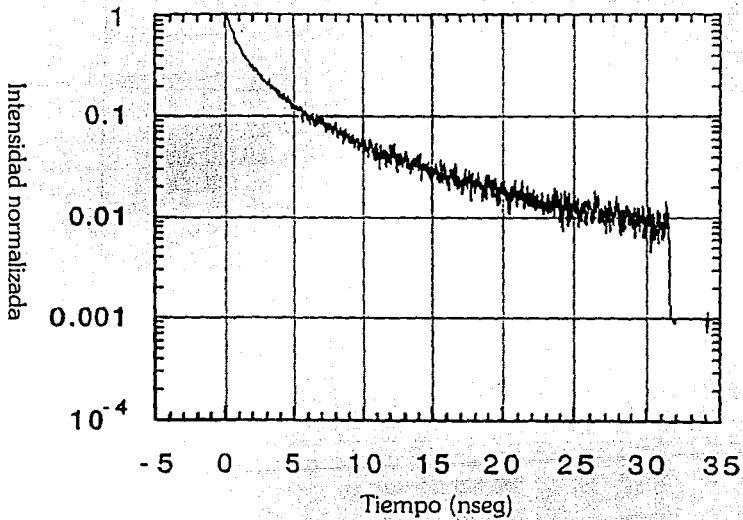


Figura 1.21 Decaimiento de la luminiscencia azul del SP.

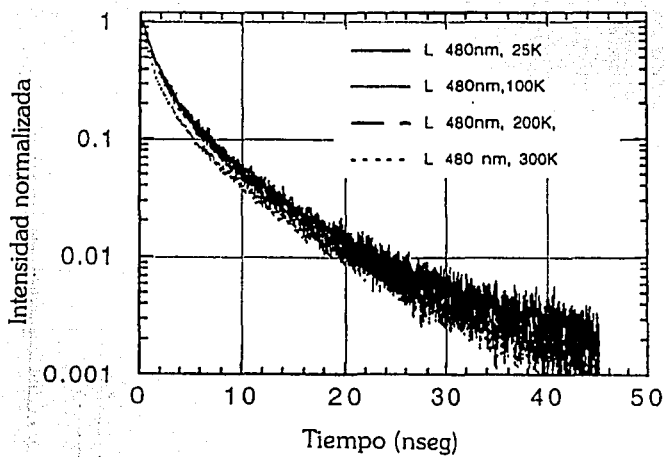


Figura 1.22 Decaimiento de la luminiscencia azul con la variación de temperatura.

La luminiscencia en el azul es muy sensible a tratamientos con metanol, ya que la intensidad de la luminiscencia disminuye notablemente, como se muestra en la figura 1.23. Se han realizado estudios de intensidad de la luminiscencia en el azul contra tiempo (Tamura, 1994) y se ha encontrado que esta aumenta con el tiempo de envejecimiento de las muestras (ver figura 1.24).

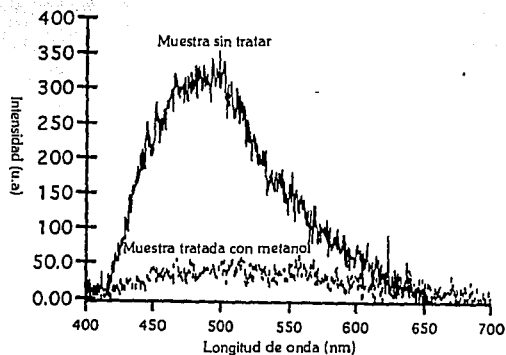


Figura 1.23 Intensidad de la luminiscencia azul antes y después de un tratamiento con metanol.

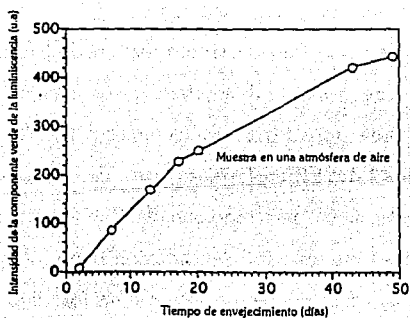


Figura 1.24 Componente verde de la luminiscencia (2.6 eV) con el tiempo de envejecimiento de la muestra.

1.10 Aplicaciones.

La aplicación original (Bomchil et al, 1988) para el SP fue usarlo como un aislante en estructuras SC-aislante; dichas estructuras son muy importantes en la industria de la microelectrónica. La tecnología de estructuras SC-aislante es el viejo sueño de la gente que trabaja en la tecnología del silicio. Algunos problemas, como capacitancias parásitas y daños por radiación, pueden reducirse o ser completamente eliminados por el uso de películas delgadas de SC sobre sustratos aislantes. En estos últimos años algunos grupos de investigación (Bomchil et al, 1988) piensan que las estructuras SC-aislante usando películas muy delgadas (150-200 nm) sobre dióxido de silicio puede ser la única estructura posible que sea compatible con las limitaciones físicas y tecnológicas impuestas por la reducción de las dimensiones físicas. En el presente existen varias técnicas en competencia que proveen de tales estructuras. Las estructuras de SC-aislante basadas en SP son consideradas como las mejores candidatas.

Observaciones de la eficiente emisión de luz del SP han estimulado la investigación de los mecanismos físicos responsables de tal luminiscencia, han estimulado también la investigación en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Recientemente (Zheng et al, 1992) se ha construido un fotodiodo con el 97% de eficiencia cuántica y un fotodetector de estructura metal-semiconductor-metal (m-s-m) (Yu y Wie, 1992) con una respuesta de 0.5 A/Watt, dicho fotodetector fue construido utilizando SP. Sin embargo el fotodetector no es estable bajo condiciones ambientales y presenta una alta resistividad ($10^{-6} \Omega cm$), la cual no es adecuada para varias aplicaciones prácticas. Las limitaciones anteriores restringen la utilidad del SP en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. Recientemente, se ha mostrado que el SP es estable después de una rápida oxidación térmica y además tiene una fotodegradación lenta, usando este método se ha construido (Tsai et al, 1993) un fotodetector m-s-m y un fotodiodo de unión p-n usando SP. El fotodetector tiene una respuesta que es 2.8, 8 y 16 veces más grande que los fotodiodos de SC para longitudes de onda de 350, 490, y 650 nm respectivamente. El

fotodiodo de unión p-n tiene una eficiencia cuántica del 75% a una longitud de onda de 740 nm.

Además de fotodetectores también es posible fabricar celdas solares de SP con voltajes más grandes que los de SC. En aplicaciones fotovoltaicas, el SP ha demostrado tener una eficiencia de conversión del 3% , la cual es comparable con la eficiencia de las celdas solares comerciales. El efecto fotovoltaico ha sido demostrado usando SP sobre SC tipo p (Smestad et al, 1992). El efecto aparece debido a la heterounión entre el SP y el SC. Más estudios son necesarios para establecer la naturaleza de la interface fotovoltaica. Las características I-V indican que estos dispositivos tienen una resistencia en serie muy grande del orden de $1 M\Omega$. Esto puede limitar el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos eficientes. Al menos, el efecto fotovoltaico puede ser usado en el futuro para caracterizar las capas usadas en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes de SP.

Un problema técnico muy importante es el de la minimización de las pérdidas ópticas en celdas solares, este es un punto vital en el mejoramiento de la eficiencia de las celdas solares. Se ha demostrado que el SC tiene una capacidad de absorción del 65% (Gereth et al, 1972) de la radiación incidente. Estas pérdidas por radiación son generalmente minimizadas mediante el uso de capas antirreflejantes, tales como SiO , TiO_2 , Ta_2O_5 , ZnS y CeO_2 . Un estudio comparativo de la fabricación de estas capas antirreflejantes (Atzek et al, 1971) ha mostrado que las capas de monóxido de silicio, con un índice de refracción bueno de 1.85 y un espesor óptimo, reduce las pérdidas por reflexión en un 8.5% . Todas las capas antirreflejantes son fabricadas por evaporación en vacío o por espurreo electrónico, ambos son métodos costosos. El SP ha sido utilizado (Prasad et al, 1981) para la fabricación de una capa antirreflejante. El proceso es efectivo para celdas solares tipo p^+ o n ya sean hechas de SC monocristalino o policristalino. Algunas ventajas de este nuevo tipo de capa antirreflejante de SP son la fácil manera de realizarla y su bajo costo. La gran porosidad de las películas de SP da la posibilidad de forma un contacto a través de la capa antirreflejante. Un contacto formado por $Ti - Pd - Ag$ ha sido depositado con éxito sobre esta película. La resistencia en serie, el factor de

llenado y la resistencia en paralelo de una celda solar fabricada utilizando la nueva capa antirreflejante de SP no son afectadas por la capa antirreflejante. La resistencia en serie de una celda cambió de 0.85Ω (sin capa antirreflejante) a 1.08Ω , también existe un incremento en la corriente de corto circuito de un 25% y un incremento de 25 mV en el voltaje de circuito abierto. Algunas de las celdas solares han sido expuestas en el medio ambiente por varios meses y no han mostrado degradación en la capa antirreflejante ni en los contactos.

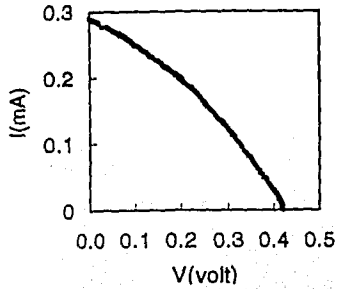
En la actualidad también se han logrado producir diodos emisores de luz de SP, con eficiencias del orden de $10^{-2}\%$ a temperatura ambiente. Los diodos emisores han sido fabricados (Mimura et al, 1993) usando una unión p-n de carburo de silicio microcristalino y PS. El carburo de silicio fue escogido para formar la unión en base a que la brecha de energía del SP es estimada del orden de 2 eV , y materiales con una brecha de energía más grande que 2 eV y una conductividad más grande que 10^{-3} S/cm son preferibles para una inyección de portadores minoritarios. El carburo de silicio tipo n tiene una brecha de energía en el intervalo de $2.1 - 2.4 \text{ eV}$ y una conductividad en la oscuridad en el intervalo de $10^{-3} - 1 \text{ S/cm}$ y la temperatura de depósito es menor a los $300 \text{ }^\circ\text{C}$. El diodo emisor de luz fabricado de esta manera presenta un comportamiento rectificador y una electroluminiscencia roja muy uniforme en la región directa de voltaje. El mecanismo que produce la electroluminiscencia se interpreta como la recombinación de excitones inyectados en la capa de SP. Para este tipo de dispositivo no se observó degradación en la intensidad de la electroluminiscencia durante mediciones hechas durante 8 horas. El carburo de silicio sirve de como un buen inyector de electrones hacia el SP.

Uno de los mayores problemas para los dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos son los contactos eléctricos, por lo que los experimentos de electroluminiscencia por ejemplo se realizan mediante el uso de contactos líquidos (electrolíticamente). Debido a este problema, la electroluminiscencia en el SP tiene una eficiencia en el intervalo de $0.1 - 1\%$.

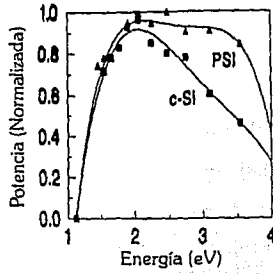
Para realizar estos dispositivos se han utilizado estructuras conocidas, tales como: m-

a-s (metal-aislante-semiconductor), donde se ha utilizado al SP como aislante y uniones p-n (Steiner et al, 1993), en la figura 1.25 se observan algunas características eléctricas y ópticas de estas estructuras.

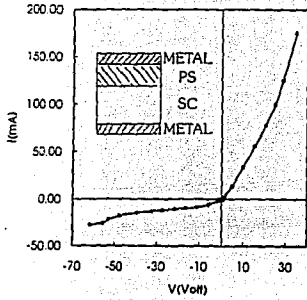
En el futuro se pretende fabricar de manera comercial: celdas fotovoltaicas, pantallas digitales y dispositivos de SP capaces de comunicarse tanto eléctricamente como ópticamente para dar mayor velocidad a los circuitos electrónicos.



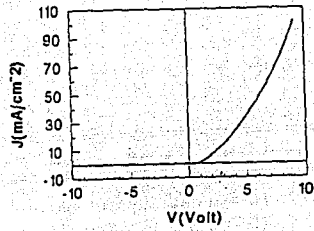
(a)



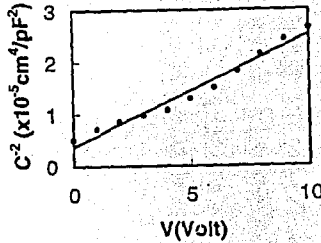
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 1.25 Características eléctricas y ópticas de algunos dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos. En (a) se muestra la curva I-V de potencia para una celda solar de estructura SC-PS, cuya eficiencia de conversión es del 3%, en (b) se observa la respuesta espectral de un fotodetector realizado con la misma estructura y se compara con uno fabricado de SC, en (c) se muestran las características I-V en oscuridad de un diodo emisor de luz fabricado con SP, en (d) se observan las características I-V de una estructura Metal-PS-SC y por último en (e) se muestran las características C-V para una estructura PS-SC en unión p-n, para un diodo emisor de luz.

Capítulo 2

La función dieléctrica.

2.1 Introducción.

En este capítulo, se hace una revisión de los conceptos básicos para entender la interacción entre la radiación y la materia. Primeramente se parte de las ecuaciones de Maxwell para materiales lineales, dándose las definiciones de la función dieléctrica y de la conductividad eléctrica. Se revisa también la propagación de las ondas electromagnéticas en la materia para poder entender las relaciones entre las propiedades ópticas de los materiales y sus propiedades electrónicas fundamentales por medio de la función dieléctrica y la conductividad eléctrica. Se presenta también una interpretación de la función dieléctrica desde el punto de vista de la electrodinámica clásica así como desde el punto de vista cuántico. A su vez se encuentra la relación que existe entre la función dieléctrica y la conductividad eléctrica.

2.2 Ecuaciones de Maxwell

Para las dimensiones macroscópicas los electrones y los núcleos se pueden considerar como cargas puntuales. Las ecuaciones que gobiernan los fenómenos electromagnéticos

en estos sistemas puntuales son las ecuaciones microscópicas de Maxwell (Jackson, 1975):

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{e} &= 4\pi\eta, & \nabla \cdot \vec{b} &= 0 \\ \nabla \times \vec{e} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{b}}{\partial t}, & \nabla \times \vec{b} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{e}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j},\end{aligned}\quad (2.1)$$

donde \vec{e} y \vec{b} son los campos eléctrico y magnético respectivamente, η y \vec{j} las densidades de carga y corriente microscópicas, respectivamente, c es un parámetro con dimensiones de velocidad y es de hecho la velocidad de la luz en el vacío.

Los campos macroscópicos eléctrico \vec{E} y magnético \vec{B} se definen a través de los promedios de sus contrapartes microscópicas

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= \langle \vec{e}(\vec{r}, t) \rangle, \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= \langle \vec{b}(\vec{r}, t) \rangle,\end{aligned}\quad (2.2)$$

así que promediando las ecuaciones (2.1) se obtienen las ecuaciones macroscópicas de Maxwell que gobiernan los fenómenos electromagnéticos en materiales (en unidades c.g.s.):

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{D} &= 4\pi\rho^{ext}, & \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, & \nabla \times \vec{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{J}^{ext},\end{aligned}\quad (2.3)$$

donde ρ^{ext} es la densidad macroscópica de carga libre externa, es decir se ha supuesto que en un material se pueden clasificar a las cargas en cargas externas e inducidas. Las cargas externas se pueden controlar, colocar y mover al gusto mientras las cargas inducidas dependen de la interacción de campo eléctrico y el material. \vec{J}^{ext} es la densidad de corriente macroscópica externa. Y además se han introducido nuevas cantidades \vec{D} y \vec{H} que se pueden identificar con las propiedades del medio, que corresponden a ciertas contribuciones a $\langle \eta \rangle$ y $\langle \vec{j} \rangle$, como se explica a continuación.

El campo de desplazamiento eléctrico \vec{D} introducido en las ecuaciones (2.3) se define

por medio de

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \quad (2.4)$$

donde \vec{P} es el momento dipolar por unidad de volumen ó polarización. Así mismo el campo de intensidad magnética \vec{H} está definido por

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}, \quad (2.5)$$

siendo \vec{M} la magnetización.

Las ecuaciones anteriores se complementan con las relaciones que describen el comportamiento de las sustancias bajo la influencia de los campos \vec{E} y \vec{B} . Dichas relaciones se conocen como ecuaciones materiales ó relaciones constitutivas. Estas se obtienen notando que la polarización \vec{P} y la densidad de corriente \vec{J} dependen del campo eléctrico, mientras que la magnetización \vec{M} depende de la inducción magnética \vec{B} . Si se considera primero la polarización \vec{P} , se tiene que cada componente P_i es función de \vec{E} por lo que se puede escribir como una serie de potencias de las componentes E_j , por lo que (Wooten, 1972):

$$P_i = \chi_{ij}E_j + \gamma_{ijk}E_jE_k + \dots, \quad (2.6)$$

donde se ha utilizado la convención de que índices repetidos se suman. Para campos de baja intensidad, solo el primer término es relevante, quedando lo que se conoce como la aproximación de respuesta lineal

$$P_i = \chi_{ij}E_j, \quad (2.7)$$

donde χ_{ij} es el tensor de segundo rango de la susceptibilidad eléctrica. De aquí se puede establecer la relación constitutiva

$$\begin{aligned} D_i &= \epsilon_{ij}E_j, \\ \epsilon_{ij} &= \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

que introduce ϵ_{ij} como el tensor de segundo rango de la función dieléctrica. De forma

similar se encuentra una relación entre \vec{J} y \vec{E}

$$J_i = \sigma_{ij} E_j, \quad (2.9)$$

que define al tensor de conductividad σ_{ij} , y la correspondiente para \vec{B} y \vec{H} , como

$$B_i = \mu_{ij} H_j, \quad (2.10)$$

que define el tensor de permeabilidad magnética μ_{ij} . Para medios isotrópicos o cristales cúbicos los tensores ϵ_{ij} , σ_{ij} , y μ_{ij} se pueden tratar como cantidades escalares. En lo sucesivo se consideran medios no magnéticos, lo cual significa que, $\mu = 1$ (en unidades c.g.s) y $\mu = \mu_0$ (en unidades m.k.s).

2.3 Propagación de ondas electromagnéticas

Para un medio isotrópico en el cual no exista exceso de carga ($\rho^{ext} = 0$), la combinación adecuada de las ecuaciones (2.3-2.10), conduce a la ecuación que deben satisfacer las componentes de \vec{E} dentro del medio:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{c.g.s}). \quad (2.11)$$

Las soluciones de la ecuación (2.11) se investigan considerando que las mediciones de las propiedades ópticas de los sólidos usualmente se realizan con luz monocromática. De aquí que se considere la propagación de una sola onda plana, dentro de un medio isotrópico. Anticipando que el vector de onda debe ser complejo para describir la disipación de energía, dichas soluciones son de la forma

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{r} \cdot \vec{T} - \omega t)}, \quad (2.12)$$

donde \vec{E}_0 es perpendicular al vector de onda complejo \vec{q} . Se encuentra entonces la

relación de dispersión

$$|\vec{q}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right). \quad (2.13)$$

Definiendo ahora un índice de refracción complejo \widetilde{N} tal que

$$q = \frac{\omega}{c} \widetilde{N} = \frac{\omega}{c} (n + ik), \quad (2.14)$$

donde n es el índice de refracción y k es el coeficiente de extinción. Usando lo anterior en la ecuación (2.12) se tiene

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\left(\frac{\epsilon}{c}\right) \vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\left(\left(\frac{\epsilon}{c}\right) \vec{n} \cdot \vec{r} - \omega t\right)}. \quad (2.15)$$

El primer factor de esta ecuación describe la atenuación de la amplitud de la onda con la distancia. Se define el coeficiente de absorción α , el cual describe la disminución fraccional de la intensidad I de la onda con la distancia, como

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dr}, \quad (2.16)$$

y dado que I es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda, se obtiene:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (2.17)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz en el vacío.

El otro factor exponencial de la ecuación (2.15), que es igual a $e^{i\left(\left(\frac{\epsilon}{c}\right) \vec{n} \cdot \vec{r} - \omega t\right)}$ describe una onda viajera con velocidad de fase $\frac{\epsilon}{n}$, de aquí el nombre para n de índice de refracción.

Las ecuaciones (2.13) y (2.14) se pueden usar para obtener expresiones de ϵ y σ en términos de n y k . De este modo:

$$\epsilon = n^2 - k^2 \quad y \quad \frac{4\pi\sigma}{\omega} = 2nk. \quad (2.18)$$

Al definir una función dieléctrica compleja $\tilde{\epsilon}$:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon'' = \tilde{n}^2. \quad (2.19)$$

De las definiciones anteriores, las partes real e imaginaria de $\tilde{\epsilon}$ se puede expresar como:

$$\epsilon' = n^2 - k^2, \quad \epsilon'' = \frac{4\pi\sigma}{\omega} = 2nk. \quad (2.20)$$

Las expresiones anteriores (2.20) muestran que ϵ' y ϵ'' no son cantidades independientes, lo cual se establece de una manera más fundamental por medio de las relaciones de Kramers-Kronig (Jackson, 1975):

$$\epsilon'(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon''(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega', \quad \epsilon''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{(\epsilon'(\omega') - 1)}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.21)$$

que son resultado de la causalidad entre \vec{D} y \vec{E} .

2.3.1 La ecuación escalar de transporte de ondas electromagnéticas.

El transporte de ondas electromagnéticas puede describirse de forma paralela a la ecuación (2.11), pero utilizando el potencial escalar eléctrico φ y el potencial vectorial magnético \vec{A} , otra vez la combinación adecuada de las ecuaciones (2.3)-(2.10), conduce a dos ecuaciones para los potenciales (Jackson, 1975), que tienen la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \epsilon \nabla^2 \varphi &= \epsilon^2 \mu \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} \quad (m.k.s), \\ \nabla^2 \vec{A} &= \epsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} \quad (m.k.s), \end{aligned} \quad (2.22)$$

donde se utilizó la norma de Lorentz definida por

$$\nabla \cdot \vec{A} + \epsilon \mu \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \quad (m.k.s). \quad (2.23)$$

En la ecuación (2.22) se ha supuesto que las fuentes eléctricas y magnéticas externas

son cero ($\rho^{ext} = 0$ y $\vec{J}^{ext} = 0$).

2.4 Relación entre la función dieléctrica y la conductividad eléctrica.

Existe una relación muy estrecha entre la función dieléctrica y la conductividad eléctrica, tal como se observa en las ecuaciones (2.13), (2.18) y (2.20). Para hacer más clara esta relación, seguiremos el siguiente razonamiento.

La ecuación (2.4) muestra la relación entre el campo eléctrico y el desplazamiento eléctrico, dicha relación depende de la polarización que sufre el material debido a la aplicación de un campo eléctrico. Por lo tanto, si se encuentra la relación entre la polarización y la densidad de corriente eléctrica debido a las cargas inducidas en el interior del material (Mochán, 1993; Reitz y Milford, 1969), es posible entonces obtener la relación buscada, dentro de la aproximación de respuesta lineal.

Se empieza por notar que en presencia de un material se puede clasificar a las cargas: Por un lado están las cargas externas, las cuales se pueden controlar, colocar donde se quiera y mover al gusto (al menos en principio). Por otro lado, se tienen las cargas inducidas, cuya disposición y movimiento se debe a la interacción del campo con el material. Suponiendo que ambos tipos de carga se conservan por separado:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \vec{J}^{ind} + \vec{J}^{ext} \quad a), & \rho &= \rho^{ind} + \rho^{ext} \quad b), \\ \nabla \cdot \vec{J}^{ind} + \frac{\partial \rho^{ind}}{\partial t} &= 0 \quad c), & \nabla \cdot \vec{J}^{ext} + \frac{\partial \rho^{ext}}{\partial t} &= 0 \quad d). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Si se integra en el tiempo c) escogiendo adecuadamente las condiciones iniciales, se obtiene:

$$\nabla \cdot \vec{P} = -\rho^{ind}, \quad (2.25)$$

donde se ha introducido el campo de polarización

$$\vec{P} \equiv \int_0^t \vec{J}^{ind} dt, \quad \vec{J}^{ind} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}. \quad (2.26)$$

En el espacio de frecuencias de Fourier:

$$\vec{J}^{ind} = -i\omega \vec{P}, \quad (2.27)$$

y suponiendo respuesta lineal:

$$\vec{E} = -\frac{i\omega}{\sigma} \vec{P}. \quad (2.28)$$

De esta forma la ecuación (2.26) en la ecuación (2.4) se tiene :

$$\begin{aligned} \epsilon &= 1 + i\frac{4\pi\sigma}{\omega}, \quad (c.g.s), \\ \epsilon &= \epsilon_0 + i\frac{\sigma}{\omega}, \quad (m.k.s). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Definiendo una conductividad eléctrica compleja $\vec{\sigma}$ igual a:

$$\vec{\sigma} = \sigma' + i\sigma'', \quad (2.30)$$

queda

$$\begin{aligned} \epsilon' &= 1 - \frac{4\pi\sigma''}{\omega} & \epsilon'' &= \frac{4\pi\sigma'}{\omega} \quad (c.g.s), \\ \epsilon' &= \epsilon_0 - \frac{\sigma''}{\omega} & \epsilon'' &= \frac{\sigma'}{\omega} \quad (m.k.s). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Se obtienen las relaciones entre las parte reales e imaginarias de la función dieléctrica y la conductividad eléctrica dinámica.

Ahora bien, el trabajo que realiza el campo eléctrico sobre la materia por unidad de tiempo y volumen (Mochan et al, 1993) es :

$$W = \vec{J} \cdot \vec{E}. \quad (2.32)$$

Dado que el campo eléctrico y la densidad de corriente oscilan en el tiempo, se debe tomar un promedio temporal, para determinar la cantidad de energía que absorbe un material durante un ciclo. De la teoría del campo de los números complejos se sabe que el promedio temporal para dos campos monocromáticos cualesquiera C_1 y C_2 (Mochan

et al, 1993)es:

$$\overline{C_1 C_2} = \frac{Re(C_1 C_2^*)}{2}. \quad (2.33)$$

Si se promedia (2.32) usando la ecuación (2.33) se obtiene:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{Re(\overline{J \cdot E^*})}{2}, \\ \varphi &= \frac{\sigma'(\omega) |\overline{E}|^2}{2}, \\ \varphi &= \frac{\omega \epsilon''(\omega) |\overline{E}|^2}{8\pi} \quad (c.g.s), \end{aligned} \quad (2.34)$$

donde φ es la energía que absorbe el material del campo eléctrico. De la ecuación (2.34) también se puede concluir que σ', ϵ'' son cantidades que siempre son positivas. La interpretación para la parte imaginaria de la función dieléctrica, es que indicará que tan bueno es un material para absorber energía a una frecuencia dada. Si solamente se conoce la parte imaginaria de la función dieléctrica, es posible encontrar la parte real de la función dieléctrica utilizando las relaciones (2.21) y viceversa.

2.5 Teoría cuántica de las transiciones entre bandas y la función dieléctrica.

En las secciones anteriores, se vió el punto de vista de la electrodinámica sobre la función dieléctrica, en esta sección se analizará a la función dieléctrica desde la mecánica cuántica.

Consideremos la interacción de una onda electromagnética con los electrones de la red en un cristal perfecto. La perturbación del estado base del cristal por el potencial vectorial \vec{A} del campo electromagnético, inducirá transiciones de los estados ocupados en la banda de valencia (BV) a los estados vacíos de la banda de conducción (BC). Estos estados de un electrón descritos por energía $E_n(\vec{k})$ y función de onda $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ con índice de banda n y vector de onda \vec{k} dentro de la primera zona de Brillouin, representan las soluciones de la ecuación de Schrödinger.

Para resolver la ecuación de Schrödinger el hamiltoniano total para el sistema en

consideración consta de una suma de términos de la forma:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + V(r), \quad (2.35)$$

donde \vec{p} es el momento canónico del electrón y $V(r)$ el potencial periódico del cristal. Al despreciar los efectos no lineales se omite el término $|\vec{A}|^2$, quedando únicamente el término lineal en \vec{A} como la interacción entre los electrones y la onda electromagnética descrita por el potencial vectorial de la forma de onda plana:

$$\vec{A} = A_0 \hat{e} \exp(i[\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t]) + A_0^* \hat{e} \exp(-i[\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t]), \quad (2.36)$$

donde \vec{q} es el vector de propagación y \hat{e} es el vector unitario de polarización en la dirección del campo eléctrico.

De la teoría de perturbaciones a primer orden, la probabilidad por unidad de tiempo de que una perturbación de la forma $L \exp(\mp i\omega t)$ induzca una transición del estado inicial $|i\rangle$ al estado final $|f\rangle$ (Baym,1981) es:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|L|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega), \quad (2.37)$$

donde el signo negativo (positivo) induce transiciones con absorción (emisión) de un cuanto $\hbar\omega$. En lo sucesivo se considerará el estado inicial como el estado base, por lo que sóloamente habrá absorción.

Entonces la probabilidad de transición por unidad de tiempo para que un electrón pase de un estado ocupado en la BV $E_v(\vec{k}_v)$ a un estado vacío en la BC $E_c(\vec{k}_c)$ es, de acuerdo con la ecuación (2.34):

$$P_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \left| \left\langle \Psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}) \left| e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{p} \right| \Psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}) \right\rangle \right|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega), \quad (2.38)$$

El elemento de matriz se anula a menos que $\vec{k}_c = \vec{k}_v + \vec{q} + \vec{K}$ siendo \vec{K} un vector

de la red recíproca. Además, en el rango visible $\lambda \sim 10^4 \text{ \AA}$, por lo que $q \sim 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ y puesto que \vec{k}_v , \vec{k}_c son del orden de 1 \AA^{-1} y se tiene que $\vec{k}_v \approx \vec{k}_c$. Lo cual significa, en este caso, que las transiciones que se inducen son directas. Por lo tanto, la probabilidad de transición queda:

$$P_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \left| \hat{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \delta \left(E_c \left(\vec{k}_c \right) - E_v \left(\vec{k}_v \right) - \hbar\omega \right), \quad (2.39)$$

donde

$$\begin{aligned} \hat{e} \cdot \vec{M}_{cv} &= \left\langle \Psi_c \left(\vec{k}, \vec{\tau} \right) \left| e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{p} \right| \Psi_v \left(\vec{k}, \vec{\tau} \right) \right\rangle, \\ &= \hat{e} \cdot \int_{\text{vol. cris.}} \Psi_c \left(\vec{k}, \vec{\tau} \right) (-i\hbar \nabla) \Psi_v \left(\vec{k}, \vec{\tau} \right) \end{aligned} \quad (2.40)$$

Ahora, sea $W(\omega)$ (Bassini et al, 1975) el número de transiciones por unidad de tiempo por unidad de volumen inducidas por luz de frecuencia ω . Para determinarlo, debemos sumar sobre todos los estados posibles en el volumen unitario, esto es, sumar sobre \vec{k} , variables de espín, y sobre las bandas ocupadas (v) y vacías (c), considerando además que los valores permitidos \vec{k} dentro de la primera zona de Brillouin (BZ) se encuentran distribuidos uniformemente con una densidad $\frac{V}{(2\pi)^3}$. De la ecuación (2.36) se encuentra para $W(\omega)$ la expresión

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left| \hat{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \delta \left(E_c \left(\vec{k}_c \right) - E_v \left(\vec{k}_v \right) - \hbar\omega \right), \quad (2.41)$$

donde el factor 2 se debe a la integral sobre las variables de espín. La relación entre $W(\omega)$ y las propiedades ópticas se establece de la definición del coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$.

La densidad de energía promedio U , de una onda electromagnética de la forma de la ecuación (2.15), está dada (Bassini et al, 1975) por:

$$U = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2}, \quad (2.42)$$

y el flujo de energía es

$$\frac{U_c}{n} \quad (2.43)$$

Puesto que la energía absorbida en la unidad de tiempo en la unidad de volumen es $\hbar\omega W(\omega)$, el coeficiente de absorción queda:

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{U\left(\frac{\epsilon}{n}\right)}, \quad (2.44)$$

y, de acuerdo con las expresiones anteriores

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2\omega} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left| \hat{e} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k}) \right|^2 \delta\left(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega\right), \quad (2.45)$$

y de aquí encontramos para la parte imaginaria de la función dieléctrica:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left| \hat{e} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k}) \right|^2 \delta\left(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega\right). \quad (2.46)$$

Ésta es la expresión básica que conecta la estructura de bandas con las propiedades ópticas, y la parte real de $\epsilon(\omega)$ se puede obtener con las relaciones de Kramers-Kronig. Y otra vez, la ecuación (2.44) indica que la parte imaginaria de la función dieléctrica representa la capacidad que tiene un material para absorber energía del campo electromagnético. Además los ceros de la parte real de la función dieléctrica coinciden con los valores máximos de la parte imaginaria de la función dieléctrica. En la figura (2.1) se muestra el comportamiento de la función dieléctrica (parte real e imaginaria) en el modelo de un arreglo de dipolos oscilantes.

Se ha probado en el capítulo uno, que, para el propósito de estudiar la luminiscencia que presenta el SP, el cálculo de la función dieléctrica es fundamental. También se ha visto que la conductividad puede ser encontrada a partir de ella.

En el siguiente capítulo se discutirá la forma de obtener propiedades efectivas de medios desordenados.

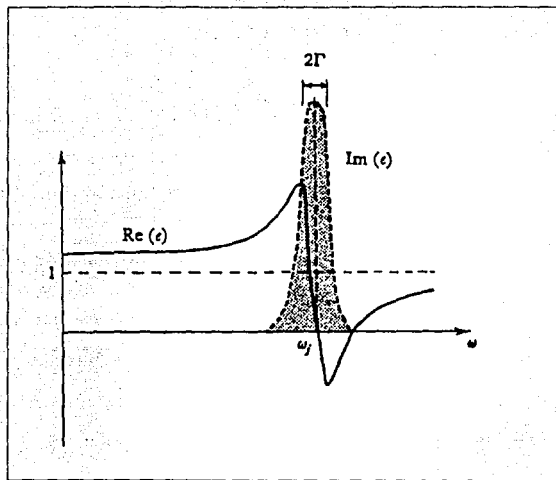


Figura 2.1 Parte real e imaginaria de la función dieléctrica en el modelo de dipolos oscilantes.

Capítulo 3

El promedio volumétrico y superficial.

3.1 Introducción.

Una vez conocidas las propiedades características de los medios isotrópicos, lineales y homogéneos, es muy conveniente extender este conocimiento a materiales anisotrópicos e inhomogéneos, manteniendo la linealidad. Para lograr esta meta existe la teoría de los medios efectivos. Este tratamiento requiere de aproximaciones que pueden clasificarse dependiendo de la escala espacial en la cual se trabaje. Por un lado existen aproximaciones que establecen relaciones entre cantidades microscópicas locales y cantidades macroscópicas; por otro lado, en fechas recientes, se han desarrollado aproximaciones que relacionan cantidades microscópicas con cantidades en una nueva escala conocida como mesoscópica y de aquí se ligan las propiedades a la escala macroscópica. La ventaja de este último enfoque es que es posible incluir el efecto de las inhomogeneidades del medio.

En este capítulo se desarrollan algunas aproximaciones de medio efectivo y finalmente, el propósito principal, que es definir el teorema del promedio volumétrico y superficial.

3.2 Antecedentes

En cualquier cantidad de materia existe un gran número de electrones y núcleos que

se encuentran en incesante movimiento, debido a la agitación térmica, movimiento orbital, etc. Estas cargas producen campos electromagnéticos que varían extremadamente rápido en el espacio y en el tiempo: la escala donde sucede lo anterior se le conoce como microscópica. Sin embargo, los dispositivos de medición promedian en una escala macroscópica y en general sobre intervalos espaciales y temporales mucho mayores que en los que tiene lugar las variaciones de los campos microscópicas. De lo anterior se concluye que al promediar en la escala macroscópica, las fluctuaciones microscópicas son eliminadas, dando lugar a magnitudes macroscópicas que varían de modo relativamente suave y lento.

Existe un intervalo espacial intermedio entre la escala microscópica y la escala macroscópica que se conoce como escala mesoscópica (Pantelides, 1992), en la cual es posible obtener un promedio espacial macroscópico y además conservar las fluctuaciones microscópicas. Por otra parte, debido a que la escala de tiempo asociada con la escala microscópica se encuentra en el intervalo de los movimientos atómicos (Mendoza, 1992) y moleculares, un promedio temporal no resulta adecuado. Si se obtiene el promedio espacial no existe evidencia de las fluctuaciones temporales microscópicas del medio, ya que las variaciones temporales de los campos microscópicos no presentan ningún efecto a distancias del nivel mesoscópico o macroscópico. Por lo tanto, para un análisis mesoscópico o macroscópico sólo se requiere el promedio espacial.

Con las ideas anteriores se han realizado varios modelos para el estudio de materiales inhomogéneos, tales como la ecuación de *Clausius-Mossoti* (Aspnes, 1982), *Maxwell-Garnett* (Maxwell, 1954) y la *aproximación de medio-efectivo (EMA)* (Landauer, 1978). Estos modelos sólo consideran un promedio espacial volumétrico, sin tomar en cuenta las posibles contribuciones superficiales en un material inhomogéneo. Sin embargo existe una aproximación mesoscópica que se conoce como *el teorema del promedio volumétrico (TPV)* y *el teorema del promedio superficial (TPS)* (Whitaker, 1967; Anderson y Jackson, 1967), que pueden tomar en cuenta las contribuciones superficiales y también la microestructura del material. A continuación se discutirá la ecuación de *Clausius-Mossoti*.

3.2.1 Ecuación de Clausius-Mossotti.

El campo eléctrico al que se debe la polarización de una molécula de un dieléctrico se llama campo molecular y se denota por \vec{E}_m . Este campo es producido por todas las fuentes externas y por todas las moléculas polarizadas del dieléctrico con la excepción de una molécula en el punto en consideración.

El campo molecular puede calcularse en la siguiente forma (Reitz y Milford, 1969). Se quita un pedazo pequeño de dieléctrico, dejando una cavidad esférica que rodee al punto en el que el campo molecular debe calcularse. El dieléctrico que queda se considera como un continuo. Se vuelve la cavidad el dieléctrico, molécula por molécula, excepto la molécula en el centro de la cavidad donde se desea calcular el campo molecular. Las moléculas que se acaban de colocar deben tratarse, no como un continuo, sino como dipolos individuales. Obviamente el procedimiento esbozado puede justificarse sólo si el resultado del cálculo es independiente de la magnitud de la cavidad.

Si se aplica un campo eléctrico \vec{E}_x macroscópico a la muestra dieléctrica descrita anteriormente, el campo eléctrico molecular está dado por:

$$\vec{E}_m = \vec{E}_x + \vec{E}_d + \vec{E}_s + \vec{E}' , \quad (3.1)$$

donde \vec{E}_d es el campo debido a la carga latente en las superficies exteriores del dieléctrico, \vec{E}_s se debe a la carga latente en la superficie de la cavidad y \vec{E}' se debe a todos los dipolos que están dentro de la cavidad.

Ahora, el campo \vec{E}_d para una cavidad esférica está dado por

$$\vec{E}_d = -4\pi \vec{P} , \quad (3.2)$$

donde \vec{P} es la polarización eléctrica y que en este caso se supone uniforme.

Sea \vec{E} el campo eléctrico macroscópico en el dieléctrico. Como la componente normal del desplazamiento eléctrico \vec{D} es continua al atravesar la superficie de separación de

vacío-dieléctrico, entonces $\vec{D} = \vec{E}_r$ y usando la ecuación (3.2), la ecuación (3.1) se transforma en

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \vec{E}_s + \vec{E}' \quad (3.3)$$

Y el campo \vec{E}_s está dado por (Reitz y Milford, 1969):

$$\vec{E}_s = -\frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (3.4)$$

Finalmente el último término de la ecuación (3.3), debido a los dipolos eléctricos en el interior de la cavidad, en muchos casos se anula. Si hay muchos dipolos en la cavidad, si están orientados paralelamente pero distribuidos al azar en su posición y si no hay correlaciones entre las posiciones de los dipolos, entonces $\vec{E}' = 0$. Esta es la situación que puede prevalecer en un gas o en un líquido. Si los dipolos en la cavidad están situados en las posiciones atómicas regulares de un cristal cúbico (sistema de máxima simetría), entonces $\vec{E}' = 0$. Entonces la ecuación (3.3) se transforma en

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (3.5)$$

El momento dipolar de una molécula por unidad de campo polarizante se llama polarizabilidad \aleph , de tal forma que

$$\vec{p}_m = \aleph \vec{E}_m \quad (3.6)$$

Si hay n moléculas por unidad de volumen, entonces la polarización es $\vec{P} = n\vec{p}_m$ y usando la relación entre la función dieléctrica y la polarizabilidad

$$\epsilon = 1 + 4\pi n\aleph \quad (3.7)$$

De las ecuaciones (3.5), (3.6) y (3.7), se obtiene la relación entre ϵ y \aleph :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n\aleph \quad (3.8)$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de *Clausius-Mossotti* (Aspnes, 1982). Es evidente que la ecuación (3.8) define una propiedad molecular, es decir la polarizabilidad molecular en función de cantidades que pueden determinarse en una base mesoscópica o macroscópica.

3.2.2 Aproximación de Maxwell-Garnett.

Para materiales que consisten en una mezcla de componentes de diferente polarizabilidad, es de gran interés encontrar una expresión para su respuesta efectiva a una onda electromagnética incidente con longitud de onda λ , en términos de las cantidades que caracterizan a los componentes. Estos componentes se suponen agrupados en regiones pequeños comparadas con λ , pero lo suficientemente grandes como para no perder su identidad dieléctrica. Un cálculo preciso de la función dieléctrica efectiva ϵ de un material real, se puede realizar solamente si se tiene un conocimiento detallado de su microestructura, lo cual no siempre es posible. Sin embargo, se han desarrollado diversas aproximaciones de diferentes grados de complejidad tal como la de *Maxwell-Garnett*, en la cual se utiliza la ecuación (3.1), suponiendo que la identidad polarizable es una esfera de función dieléctrica ϵ_1 y radio r_1 , la cual, tiene una polarizabilidad \aleph (Böttcher y Bordewick, 1978) dada por:

$$\aleph = \frac{(\epsilon_1 - 1)}{(\epsilon_1 + 2)} r_1^3, \quad (3.9)$$

sustituyendo la ecuación (3.9) en la ecuación (3.8) resulta:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = f_1 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}, \quad (3.10)$$

donde f_1 es la fracción de volumen ocupado por el material de función dieléctrica ϵ_1 y esta dada por:

$$f_1 = \frac{4\pi}{3} n_1 r_1^3, \quad (3.11)$$

donde n_1 es el número de esferas por unidad de volumen.

Si en lugar del vacío se tiene un medio de función dieléctrica ϵ_2 , se tiene:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}, \quad (3.12)$$

llamada la expresión de *Maxwell-Garnett*. Hay que hacer notar que que si se intercambian los papeles de los componentes, se obtiene una respuesta efectiva diferente, por ello, es importante determinar quién es el *huésped* y quién es el *anfitrión*.

Si se tienen inclusiones de diferente polarizabilidad con funciones dieléctricas ϵ_i inmersas en un medio de función dieléctrica ϵ_0 , se puede generalizar (Böttcher y Bordewick, 1978) la ecuación (3.4):

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{\epsilon_i + 2\epsilon_0}, \quad (3.13)$$

que se conoce como aproximación de Lorentz-Lorenz (Mendoza, 1992). Donde se supone que el mismo campo efectivo actúa en todas las entidades polarizables. El mismo cálculo se puede repetir para cilindros y la ecuación (3.12) se transforma en

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} = \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{\epsilon_i + \epsilon_0}. \quad (3.14)$$

La cual servirá para verificar el modelo que se propone para la función dieléctrica efectiva del SP, en el siguiente capítulo.

3.2.3 Aproximación de medio efectivo.

Una de las aproximaciones más usadas para la descripción de medios heterogéneos, sobre todo agregados, es la aproximación conocida como aproximación del medio efectivo (Landauer, 1978), en la cuál no se usa ningún componente de un medio heterogéneo como anfitrión, sino se los trata sobre la misma base. En la figura (3.1a) se representa un medio heterogéneo con dos componentes. En la aproximación presente, el elemento i se considera como una inclusión esférica de radio r_i y función dieléctrica ϵ_i , inmersa en un medio efectivo representado por ϵ (vease figura 3.1b). Si se aplica un campo uniforme

\vec{E}_0 , de la electrostática se sabe (Jackson, 1975) que el campo dentro de la inclusión es:

$$\vec{e}_i(\vec{r}) = \frac{3\epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon} \vec{E}_0, \quad |\vec{r}| < r_i \quad (3.15)$$

considerando que a grandes distancias de la esfera el campo eléctrico sea solamente el campo aplicado \vec{E}_0 . Usando la ecuación constitutiva

$$\vec{d}_i = \epsilon_i \vec{e}_i, \quad (3.16)$$

se tiene que el promedio espacial del campo eléctrico es

$$\sum_i \epsilon_i \int_{v_i} \vec{e}_i dv_i = \epsilon \sum_i \int_{v_i} \vec{e}_i dv_i, \quad (3.17)$$

donde la suma se toma sobre todas las inclusiones esféricas con volumen v_i . Al efectuar el cálculo de la integral en la ecuación anterior y considerando que existen n_i inclusiones por unidad de volumen con función dieléctrica ϵ_i , se encuentra que :

$$\sum_i \frac{4}{3} \pi r_i^3 n_i \left[\frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon} \right] 3 \langle \epsilon \rangle \vec{E}_0 = 0, \quad (3.18)$$

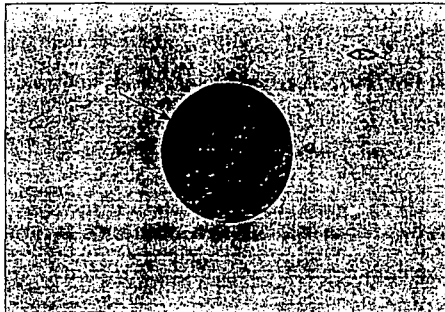
donde la suma se extiende sobre los diferentes tipos de inclusiones y de esta última ecuación se obtiene la *aproximación del medio efectivo (EMA)* como:

$$\sum_i f_i \left[\frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon} \right] = 0, \quad (3.19)$$

donde f_i es la fracción de volumen que ocupa el i -ésimo componente y está definida como en la ecuación (3.11).



(a)



(b)

Figura 3.1 Ilustración de la aproximación autoconsistente. El i -ésimo componente y sus alrededores (a), son sustituidos por una inclusión esférica y el medio efectivo $\langle \epsilon \rangle$ en (b)

3.3 El promedio volumétrico

La versión del promedio volumétrico tratada en la presente tesis surge con la necesidad de tratar procesos de transformación químicos (Ochoa, 1993), que involucran fenómenos de transporte en muchas componentes (Whitaker, 1986). El origen del interés en este tipo de fenómenos se pierde en los siglos, y nació cuando la humanidad se involucró en el secado de granos, el filtrado del vino, y otras operaciones de manufactura de productos hechos en casa.

J.C. Maxwell comenzó el estudio teórico de los procesos de transferencia en sistemas de varias componentes con su investigación sobre la conducción de la corriente eléctrica en un sistema de dos componentes, estos trabajos fueron reportados en 1881 (Ochoa, 1993). La similitud matemática de este fenómeno eléctrico con los de conducción de calor y difusión de masa ha propiciado que varios métodos modernos para estudiar el transporte en sistemas multicomponentes estén basados en las ideas originalmente propuestas y usadas por Maxwell.

Los materiales con varias componentes son difíciles de caracterizar debido a su estructura compleja. Esta complejidad no permite una descripción fácil de los fenómenos de transporte que ocurren en el material. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias, en nuestra escala, es justificable desarrollar una descripción análoga a un material homogéneo. Esta aproximación simplifica enormemente la complejidad matemática del problema junto con su interpretación física. Como se vió en las secciones anteriores de este capítulo, existen varios formalismos para abordar el problema y así obtener coeficientes de transporte efectivos que son usados en una ecuación macroscópica. Sin embargo, en algunos casos las propiedades físicas de los materiales no sólo están determinadas por el volumen de cada componente del material, sino también por efectos de las superficies. Esto nos hace ver que incluir los efectos de superficie es fundamental. El método del teorema del promedio volumétrico (TPV) ha sido aplicado exitosamente en el transporte de masa de energía en materiales de varias componentes (Whitaker, 1986).

El método fue presentado por primera en 1967 (Anderson y Jackson, 1967; Whitaker, 1967; Slattery, 1976) y consiste en tomar un promedio en una escala conocida como mesoscópica (Pantelides, 1992). Dicha escala es aquella en que se toma el promedio de cualquier propiedad de transporte en una esfera cuyo radio sea mucho mayor que la longitud microscópica característica de las componentes, pero mucho menor que la longitud macroscópica característica del sistema (vease figura 3.2). Una deducción matemática muy formal del teorema del promedio volumétrico, se encuentra en el trabajo de Whitaker y Howes (1985). Como en todas las teorías de medio efectivo el TPV introduce información microscópica suponiendo que la ecuación microscópica es válida en cada región del material. Entonces, estas ecuaciones son promediadas para obtener una ecuación macroscópica promedio.

En el TPV las ecuaciones promediadas resultantes están escritas en términos de parámetros efectivos, los cuales incluyen las propiedades fisicoquímicas de los componentes y una geometría específica, escogida como representativa de la microestructura. De esta manera, la evidencia experimental de las propiedades físicas de cada componente homogénea del material será incluida, con una geometría de la microestructura específica.

Una cantidad Ψ es transportada en el material, obedeciendo un juego de ecuaciones junto con sus correspondientes condiciones iniciales y de frontera, tales como

$$D^i \Psi^i = 0, \quad (3.20)$$

donde D^i es un operador espacial que depende de la componente i . La dependencia de la componente es debido, a la cantidad particular transportada y variará según las características del medio. Por ejemplo, si se tiene el transporte de ondas electromagnéticas, la dependencia consiste en una función dieléctrica diferente para cada componente.

En el TPV se define el promedio volumétrico y el promedio volumétrico por componente como:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i \rangle (\bar{x}) &= \frac{1}{V} \int_V \Psi_i (\bar{x} + \bar{y}) dV, \\ \langle \Psi_i \rangle^i (\bar{x}) &= \frac{1}{V_i} \int_{V_i} \Psi_i (\bar{x} + \bar{y}) dV, \end{aligned} \quad (3.21)$$

donde V es el volumen promediante. V^i es el volumen de la componente i , el vector \vec{x} es el vector de posición que localiza al centroide del volumen promediante (ver figura 3.3) y el vector \vec{y} es el vector de posición relativo al centroide. Ambos volúmenes están relacionados por la fracción volumétrica, definida en la ecuación (3.11), de la siguiente manera:

$$f_i = \frac{V^i}{V}. \quad (3.22)$$

Cuando se tienen sólo dos componentes se define la porosidad como:

$$P = 1 - f_i. \quad (3.23)$$

Para promediar la ecuación de transporte se usa la siguiente forma del TPV (Whitaker y Howes, 1985), en el cual se demuestra que para el transporte en dos componentes:

$$\begin{aligned} \langle \nabla \Psi_i \rangle &= \nabla \langle \Psi_i \rangle + \frac{1}{V} \int_{A^{ij}} \hat{n}_{ij} \Psi_i dA, \\ \langle \nabla \cdot \vec{F}_i \rangle &= \nabla \cdot \langle \vec{F}_i \rangle + \frac{1}{V} \int_{A^{ij}} \hat{n}_{ij} \cdot \vec{F}_i dA, \\ \vec{F}_i &= \nabla \Psi_i, \end{aligned} \quad (3.24)$$

donde A^{ij} es el área intercomponente entre la componente i y la componente j , \hat{n}_{ij} es el vector normal al área intercomponente que apunta de la componente i hacia la componente j , (ver figura 3.2).

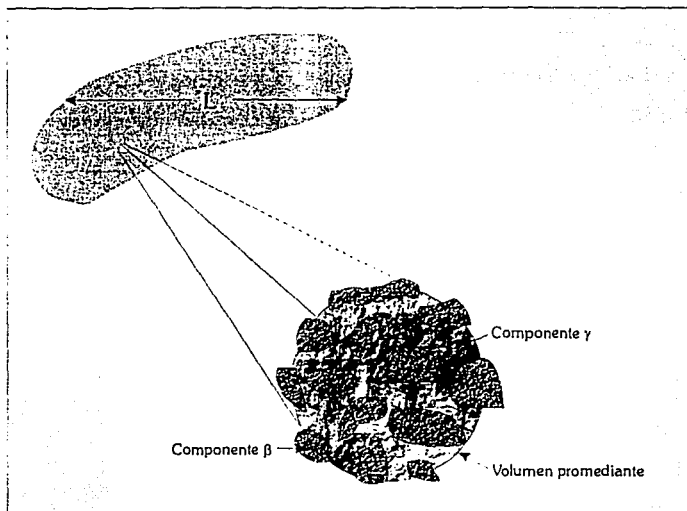


Figura 3.2 Región macroscópica y el volumen promediante para un sistema de dos componentes.

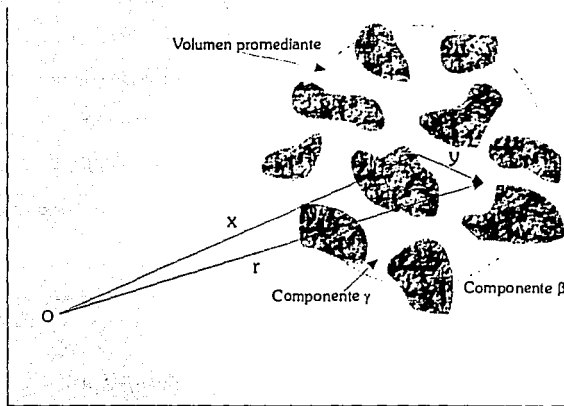


Figura 3.3 Vectores de posición asociados con el teorema del promedio volumétrico.

3.3 Promedio superficial.

En un estudio reciente (Whitaker, 1992) se presenta una derivación muy simple del del teorema del promedio superficial (TPS) en el cual se calcula la contribución al transporte de especies químicas (entre varias componentes) debido a las superficies interfaciales. Este punto es muy importante, ya que las demás aproximaciones presentadas no consideran los efectos de la superficie intercomponente. Estas contribuciones superficiales pueden tener una gran relevancia, por ejemplo en materiales de película delgada donde la conductividad eléctrica superficial es grande comparada con la conductividad eléctrica de bulto (Karczmerzki, 1960). Un estudio más completo del TPS se encuentra en el trabajo de del Río et al (1993), en el cual se desarrolla todo el formalismo matemático.

Si una cantidad Ψ_s representa una cantidad física transportada sobre la superficie intercomponente, entonces el promedio superficial se define como:

$$\langle \Psi_s \rangle_s = \frac{1}{A^{ij}} \int_{A^{ij}} \Psi_s dA. \quad (3.25)$$

El TPS para una cantidad escalar esta dado por:

$$\langle \nabla_s \Psi_s \rangle_s = \nabla \langle \Psi_s \rangle_s + \frac{1}{A^{ij}} \int_{A^{ij}} 2H \hat{n}_{ij} \Psi_s dA, \quad (3.26)$$

donde H es la curvatura de la superficie intercomponente y se define el gradiente superficial como

$$\nabla_s \equiv \left(\vec{1} - \hat{n}_{ij} \hat{n}_{ij} \right) \cdot \nabla, \quad (3.27)$$

donde la cantidad entre paréntesis se conoce como el operador de proyección sobre la superficie.

El TPS para una cantidad vectorial \vec{F}_s esta dado por:

$$\langle \nabla_s \cdot \vec{F}_s \rangle_s = \nabla \cdot \langle \vec{F}_s \rangle_s + \frac{1}{A^{ij}} \int_{A^{ij}} 2H \hat{n}_{ij} \cdot \vec{F}_s dA. \quad (3.28)$$

Se puede relacionar la superficie intercomponente A^{ij} con el volumen promediante V mediante el parámetro conocido como área volumétrica, definido por:

$$a_v = \frac{A^{ij}}{V}. \quad (3.29)$$

En este trabajo se utilizará el promedio volumétrico y superficial, para encontrar la función dieléctrica efectiva del SP, a partir de la ecuación de transporte de ondas electromagnéticas, los resultados que se obtengan serán verificados con la aproximación de Maxwell-Garnett en el límite cuando la contribución superficial desaparece.

Capítulo 4

Modelo del silicio poroso y resultados.

4.1 Introducción.

En el primer capítulo se presentó una revisión de las propiedades del SP y de diferentes modelos que sean dado para explicar algunas de sus propiedades. También se analizaron posibles aplicaciones. En los capítulos dos y tres se discutió sobre la función dieléctrica y algunos métodos para conocer propiedades efectivas en materiales inhomogéneos. En el presente capítulo se utilizará toda esta información para construir un modelo para el transporte de ondas electromagnéticas en el SP, y así poder obtener la ecuación efectiva de transporte y de ahí calcular la función dieléctrica efectiva del silicio poroso. Primeramente se propone un modelo geométrico para el SP, después se encuentra la función dieléctrica efectiva para el modelo geométrico propuesto (Lugo et al, 1994), así como también se muestra un resultado recientemente obtenido para la conductividad eléctrica efectiva (Tagüena et al, 1994). Al final se valida el modelo para la función dieléctrica efectiva del SP.

4.2 Modelo geométrico para el SP.

Para encontrar la función dieléctrica efectiva del SP es necesario proponer un modelo

geométrico. Se supondrá que el SP está formado por un sistema de dos componentes. El SC es la primer componente, la segunda componente es aire, pero en la superficie intercomponente existe una delgada película de $a - \text{Si} : \text{H}$. De la información del capítulo uno se sabe que se podría sustituir el $a - \text{Si} : \text{H}$ por óxido de silicio o siloxenos. De acuerdo a la información acerca de la estructura del SP, la geometría más simple posible es un arreglo periódico de cilindros paralelos y donde la celda unitaria es un cuadrado (ver figura 4.1a y 4.1b).

El modelo periódico de cilindros tiene percolación cuando la porosidad es del 21% aproximadamente, mientras que se ha observado que la luminiscencia en el SP se da a porosidades arriba del 50%. Esto sugiere usar un modelo periódico de columnas paralelas con una celda unitaria es también un cuadrado. En este modelo la percolación se da a una porosidad precisamente del 50% (ver figura 4.1c).

También es posible utilizar, para porosidades altas, un modelo geométrico conocido como la celda de Chang (Chang, 1982), el cual consiste de un arreglo periódico de cilindros paralelos con una celda unitaria circular. La ventaja de usar este modelo geométrico sobre los dos anteriores, es que existe una solución analítica al problema de la función dieléctrica efectiva del SP. La desventaja que presenta este modelo, es que el límite de percolación nunca se da (ver figura 4.1d) y por lo tanto solo es válido para porosidades altas.

Este tipo de modelos presentan una simetría alrededor del eje que apunta a lo largo de la columna o el cilindro, por lo que el sistema tendrá dos grados de libertad para encontrar a la función dieléctrica efectiva del SP.

Estos modelos han sido utilizados anteriormente (Tagueña et al, 1994; del Río et al, 1994) para el cálculo de la conductividad efectiva estática y dinámica del SP.

Es necesario obtener de la figura (4.1) expresiones para a_v y el radio r_1 de la columna, que representa a la componente uno, en función de la porosidad. En la celda de Chang

estos parámetros están dados por:

$$\begin{aligned} a_v &= \frac{2(1-P)}{r_1}, \\ r_1 &= r_2 \sqrt{(1-p)}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde r_2 es el radio de la celda unitaria circular.

Mientras que en la celda cuadrada:

$$\begin{aligned} a_v &= \frac{2(1-P)}{r_1}, \\ r_1 &= 2l \sqrt{\frac{(1-p)}{\pi}}, \end{aligned} \quad P > 1 - \frac{\pi}{4} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} a_v &= \frac{2(1-P)}{r_1} - \frac{2 \operatorname{Tan} \theta}{r_1}, \\ r_1 &= 2l \sqrt{\frac{(1-p) - \operatorname{Tan} \theta}{\pi - 4\theta}}, \\ P &= 1 - \operatorname{Tan} \theta - \left[\frac{\left(\frac{\pi}{4} - \theta\right)}{\cos^2 \theta} \right], \\ \theta &= \operatorname{ang} \cos \left(\frac{l}{r_1} \right), \quad \theta \in \left[0, \frac{\pi}{4} \right]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde $2l$ es la longitud de la celda unitaria cuadrada.

Con estas definiciones geométricas a continuación se calculará la función dieléctrica efectiva del SP.

4.3 Función dieléctrica efectiva del SP .

Para encontrar la función dieléctrica efectiva del silicio poroso, con el método del promedio volumérico, se debe considerar primeramente que el fluido de transporte (en analogía con el problema de difusión de masa o momento), que es en este caso ondas electromagnéticas. Después se procede a promediar la ecuación que rige al transporte de ondas electromagnéticas. El trabajo se desarrolla en completa analogía al problema de difusión volumétrica y superficial en una componente (del Río et al, 1993), y el de difusión volumétrica en dos componentes (Ochoa, 1994).

Debido a la complejidad matemática, es necesario realizar la suposición que el SP responde débilmente a cualquier campo magnético, por lo que el transporte de ondas electromagnéticas, esta descrito solamente por la parte del potencial escalar en la ecuación (2.22).

En el espacio de Fourier de frecuencias la ecuación (2.22) para ambas componentes en el SP es

$$\epsilon_i \nabla^2 \varphi_i = -\omega^2 \mu_0 \epsilon_i^2 \varphi_i \quad i = 1, 2, \quad (4.4)$$

donde μ_0 es la permitividad magnética del vacío.

Y además las condiciones sobre la superficie intercomponente son:

$$\begin{aligned} \hat{n}_{12} \cdot \epsilon_1 \nabla \varphi_1 + \hat{n}_{21} \cdot \epsilon_2 \nabla \varphi_2 &= \rho_s^{ext}, \\ \varphi_1 &= \varphi_2, \end{aligned} \quad (4.5)$$

con ϵ_i la función dieléctrica del medio i y ρ_s^{ext} es la densidad de carga superficial externa sobre la superficie intercomponente, ω la frecuencia y φ_i el potencial eléctrico en el medio i .

Con el objeto de obtener una descripción macroscópica se promedia con la ayuda de las ecuaciones (3.24), para ambas componentes

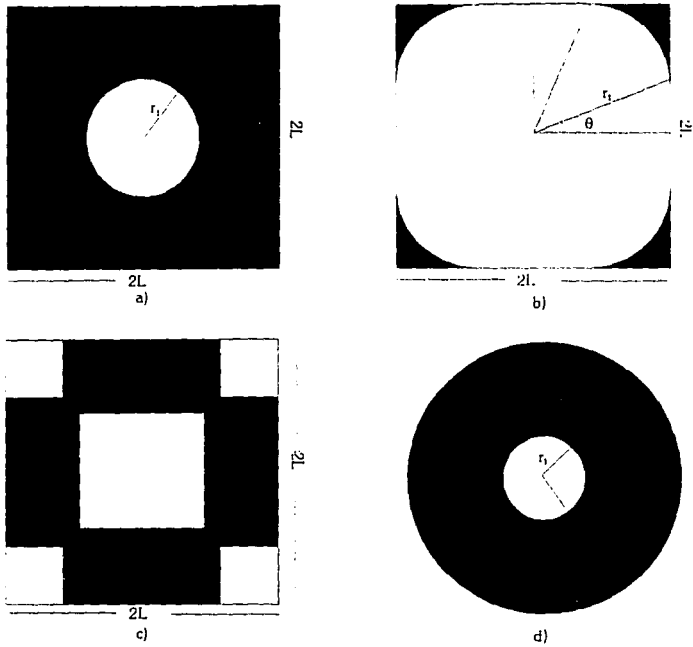


Figura 4.1 Geometrías periódicas para el modelo del silicio poroso. En a) se muestra la geometría de columnas cilíndricas en una celda unitaria cuadrangular, para porosidades altas. En b) se observa la misma geometría pero a porosidades bajas. En c) se muestra el modelo de columnas rectangulares para altas porosidades y en d) se muestra la celda de Chang para altas porosidades.

$$\langle \nabla^2 \varphi_i \rangle = \nabla \cdot \left[\nabla \langle \varphi_i \rangle^i + \frac{1}{V} \int_{A_{ij}} \hat{n}_{ij} \varphi_i dA \right] + \frac{1}{V} \int_{A_{ij}} \hat{n}_{ij} \cdot \nabla \varphi_i dA, \quad (4.6)$$

además:

$$\begin{aligned} \nabla \langle \varphi_i \rangle &= \nabla [f_i \langle \varphi_i \rangle^i] = \langle f_i \rangle \nabla f_i + f_i \nabla \langle \varphi_i \rangle^i, \\ \varphi_i &= \langle \varphi_i \rangle^i + \tilde{\varphi}_i, \\ -\nabla f_i &= \frac{1}{V} \int_{A_{ij}} \hat{n}_{ij} dA, \end{aligned} \quad (4.7)$$

con $\tilde{\varphi}_i$ y f_i las desviaciones microscópicas y la fracción volumétrica respectivamente. Sustituyendo las ecuaciones (4.7) en (4.4):

$$\epsilon_1 \langle \nabla^2 \varphi_i \rangle = \epsilon_i f_i \nabla^2 \langle \varphi_i \rangle^i + \nabla \cdot \left[\frac{\epsilon_i}{V} \int_{A_{ij}} \hat{n}_{ij} \tilde{\varphi}_i dA + \frac{\epsilon_i}{V} \int_{A_{ij}} \hat{n}_{ij} \cdot \nabla \varphi_i dA \right]. \quad (4.8)$$

Dado que la ecuación (4.8) presenta términos locales y términos no locales y lo que se busca es una ecuación no local, se introducen las desviaciones macroscópicas $\tilde{\varphi}_i$:

$$\tilde{\varphi} = \langle \varphi_i \rangle^i + \tilde{\varphi}_i, \quad (4.9)$$

con $\tilde{\varphi}$ el potencial eléctrico efectivo. Sustituyendo la ecuación (4.9) en la (4.8), sumando para ambas componentes, ya que se pretende describir el problema desde un punto de vista de campo medio y despreciando los términos con las desviaciones macroscópicas (vease sección 3.1), la ecuación (4.4) queda:

$$\begin{aligned} -\omega^2 \mu_0 [\epsilon_1^2 f_1 + \epsilon_2^2 f_2] \tilde{\varphi} &= [\epsilon_1 f_1 + \epsilon_2 f_2] \nabla^2 \tilde{\varphi} + \\ &\nabla \cdot \left[\frac{\epsilon_1}{V} \int_{A_{12}} \hat{n}_{12} \tilde{\varphi}_1 dA + \frac{\epsilon_2}{V} \int_{A_{21}} \hat{n}_{21} \tilde{\varphi}_2 dA \right] + \\ &\left[\frac{\epsilon_1}{V} \int_{A_{12}} \hat{n}_{12} \cdot \nabla \varphi_1 dA + \frac{\epsilon_2}{V} \int_{A_{21}} \hat{n}_{21} \cdot \nabla \varphi_2 dA \right]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

En las condiciones de frontera (4.5), aparece la densidad de carga superficial externa. En el modelo propuesto para el SP el material que se encuentre en la superficie intercomponente representará dicha densidad de carga superficial. Es posible modelar la densidad de carga superficial externa, suponiendo que viene dada por el producto de una densidad

de carga volumétrica multiplicada por un ancho efectivo. Entonces en esta aproximación la densidad de carga superficial debe satisfacer la siguiente ecuación sobre la superficie intercomponente:

$$\rho_s^{ext} = \epsilon_s d \nabla_s^2 \varphi_s + \omega^2 \mu_0 \epsilon_s^2 d \varphi_s, \quad (4.11)$$

donde ϵ_s es la función dieléctrica del material que se encuentre en la superficie intercomponente y d es el ancho efectivo de la superficie intercomponente.

Usando las ecuaciones (4.5) y (4.11) el último término de la ecuación (4.10) se transforma como:

$$a_v \langle \epsilon_s \nabla_s^2 \varphi_s \rangle_s + a_v \langle \omega^2 \epsilon_s^2 \varphi_s \rangle_s, \quad (4.12)$$

con a_v definida en la sección (3.3). Ahora, usando las ecuaciones (3.26), se promedia sobre la superficie intercomponente, de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \langle \nabla_s^2 \varphi_s \rangle_s &= \nabla \cdot \langle \nabla_s \varphi_s \rangle_s, \\ \langle \nabla_s \varphi_s \rangle_s &= \nabla \langle \varphi_s \rangle_s + \frac{2}{A^{21}} \int_{A^{21}} H \hat{n}_{21} \varphi_s dA, \\ -\nabla a_v &= \frac{2}{V} \int_{A^{21}} H \hat{n}_{21} \varphi_s dA. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Ahora al igual que se definen las desviaciones microscópicas del potencial eléctrico en cada componente, también se pueden definir las desviaciones macroscópicas y microscópicas superficiales. Además el promedio de componente en ambas componentes debe coincidir con el promedio superficial, cuando el centroide del volumen promediante se mueva a través de la superficie intercomponente y de esto se deduce que las desviaciones macroscópicas y microscópicas de cada componente deben coincidir con su similar sobre la superficie intercomponente. Es decir:

$$\begin{aligned} \varphi_s &= \langle \varphi_s \rangle_s + \tilde{\varphi}_s, \\ \tilde{\varphi} &= \langle \varphi_s \rangle_s + \tilde{\varphi}_s, \\ \langle \varphi_s \rangle_s &= \langle \varphi_1 \rangle^1 = \langle \varphi_2 \rangle^2, \quad \text{en la frontera.} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Entonces el primer término y segundo término de la ecuación (4.12) se puede escribir como

$$\begin{aligned} a_v \langle \epsilon_s d \nabla_s^2 \varphi_s \rangle_s &= a_v \epsilon_s d \nabla^2 \bar{\varphi} + \nabla \cdot \frac{2a_v \epsilon_s d}{A^{1/2}} \int_{A^{21}} H \bar{n}_{21} \varphi_s dA, \\ a_v \langle \omega^2 \mu_0 \epsilon_s^2 d \varphi_s \rangle_s &= a_v \omega^2 \mu_0 \epsilon_s^2 d \bar{\varphi}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

por tanto la ecuación promedio (4.10) queda:

$$\begin{aligned} -\omega^2 \mu_0 [\epsilon_1^2 f_1 + \epsilon_2^2 f_2 + a_v \epsilon_s^2 d] \bar{\varphi} &= [\epsilon_1 f_1 + \epsilon_2 f_2 + a_v \epsilon_s d] \nabla^2 \bar{\varphi} + \\ \nabla \cdot \frac{1}{V} \int_{A^{21}} [-\epsilon_1 \bar{\varphi}_1 + \epsilon_2 \bar{\varphi}_2 + 2\epsilon_s d H \bar{\varphi}_1] \bar{n}_{21} dA. \end{aligned} \quad (4.16)$$

La ecuación (4.16) todavía no es una ecuación de medio efectivo, ya que aparecen los términos de las desviaciones microscópicas del potencial escalar eléctrico. Por lo tanto es necesario encontrar una relación entre el potencial eléctrico efectivo macroscópico y las desviaciones microscópicas del potencial eléctrico.

4.4 Problema de cerradura para la función dieléctrica efectiva del SP.

El problema de cerradura para la función dieléctrica efectiva consiste en encontrar las fuentes de las desviaciones microscópicas. Una vez determinadas las fuentes de dichas desviaciones, se procede a calcularlas, ya sea de forma analítica o numérica.

Si se substituyen las ecuaciones (4.7), (4.9), (4.11) y (4.14) en el primer término de la ecuación (4.5) se puede proponer que las fuentes para las desviaciones microscópicas son

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_i &= \bar{g}_i \cdot \nabla \bar{\varphi} + \overleftrightarrow{B}_i : \nabla \nabla \bar{\varphi} + s_i + m_i \bar{\varphi} + \Psi \quad i = 1, 2. \\ \bar{\varphi}_s &= \bar{\varphi}_1. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Se puede demostrar también (del Río et al, 1993) que los términos: \overleftrightarrow{B}_i , s_i , m_i y Ψ son pequeños en comparación con \bar{g}_i , y por lo tanto el primer término será el más relevante.

Si se supone que la longitud de la onda electromagnética es mucho mayor que las longitudes características microscópicas de cada componente del SP, entonces es posible simplificar aún más el problema. La aproximación anterior se conoce como la aproxi-

mación de onda larga.

En la aproximación de onda larga la condición de frontera para la cerradura es:

$$\begin{aligned} \hat{n}_{12} \cdot \epsilon_1 \nabla \bar{g}_1 + \hat{n}_{21} \cdot \epsilon_2 \nabla \bar{g}_2 - \epsilon_s d \nabla_s^2 \bar{g}_1 &= [\epsilon_1 - \epsilon_2 - 2\epsilon_s dH] \hat{n}_{21}, \\ \bar{g}_1 &= \bar{g}_2. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Y en la misma aproximación la ecuación (4.16) queda

$$\overleftarrow{\epsilon} : \nabla \nabla \bar{\varphi} + \overrightarrow{B} \cdot \nabla \bar{\varphi} = 0, \quad (4.19)$$

donde

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\epsilon} &= [\epsilon_1 f_1 + \epsilon_2 f_2 + a_v \epsilon_s] \overrightarrow{1} + \overrightarrow{D}, \\ \overrightarrow{D} &= \frac{1}{V} \int_{A_{21}} \hat{n}_{21} [-\epsilon_1 + 2\epsilon_s dH + \epsilon_2] \bar{g}_1 dA, \\ \overrightarrow{B} &= \nabla \cdot \overrightarrow{D} \end{aligned} \quad (4.20)$$

y $\overleftarrow{\epsilon}$ es el buscado tensor efectivo de la función dieléctrica. Este tensor puede ser determinado si se conocen los campos vectoriales \bar{g}_i .

Ahora dado que el promedio de las desviaciones microscópicas es cero, y además se quiere que la descripción del sistema sea la de una ecuación de onda para el potencial eléctrico efectivo, se vuelve a usar la ecuación (4.17) al proponer (del Río, 1991) que las desviaciones microscópicas son producidas por el campo eléctrico efectivo y un campo vectorial \bar{g}_i asociado al mejor condensador local que reproduce la interacción del potencial externo con la microestructura. Este vector depende de la respuesta dieléctrica de los componentes y de la geometría del medio. Entonces se tiene que :

$$\frac{1}{V_i} \int_{v_i} \bar{\varphi}_i dV = \frac{1}{V_i} \int_{v_i} \bar{g}_i \cdot \nabla \bar{\varphi} dV = \left(\frac{1}{V_i} \int_{v_i} \nabla^2 \bar{g}_i dV \right) \cdot \nabla \bar{\varphi} = 0 \quad (4.21)$$

Retomando la ecuación (4.4):

$$\epsilon_i \nabla^2 \varphi_i = -\mu_0 \omega^2 \epsilon_i^2 \varphi_i \quad i = 1, 2., \quad (4.22)$$

y usando otra vez que

$$\varphi_i = \langle \varphi_i \rangle^i + \tilde{\varphi}_i, \quad (4.23)$$

se obtiene:

$$\epsilon_i \nabla^2 \langle \varphi_i \rangle^i + \epsilon_i^2 \omega^2 \mu_0 \langle \varphi_i \rangle^i = -\epsilon_i \nabla^2 \tilde{\varphi}_i - \epsilon_i^2 \omega^2 \mu_0 \tilde{\varphi}_i. \quad (4.24)$$

Volviendo a promediar (promedio volumétrico de componente) la ecuación (4.24), con la suposición de que el promedio volumétrico del potencial es idempotente, es constante dentro del volumen de componente y también su gradiente, se encuentra que:

$$\epsilon_i \nabla^2 \langle \varphi_i \rangle^i + \epsilon_i^2 \omega^2 \mu_0 \langle \varphi_i \rangle^i = -\epsilon_i \langle \nabla^2 \tilde{\varphi}_i \rangle^i. \quad (4.25)$$

Usando la ecuación (4.21), el segundo miembro de la ecuación (4.25) queda:

$$\langle \nabla^2 \tilde{\varphi}_i \rangle^i = \left(\frac{1}{V_i} \int_{V_i} \nabla^2 \tilde{g}_i dV \right) \cdot \nabla \tilde{\varphi}_i = 0, \quad (4.26)$$

en donde se ha usado la ecuación (4.17), por tanto la ecuación diferencial para las desviaciones microscópicas es:

$$\nabla^2 \tilde{\varphi}_i + \epsilon_i \omega^2 \tilde{\varphi}_i = 0. \quad (4.27)$$

Tomando la aproximación de onda larga y sustituyendo la ecuación (4.17) en la ecuación (4.27) se tiene que

$$\nabla^2 \tilde{g}_i = 0 \quad i = 1, 2. \quad (4.28)$$

La ecuación (4.24) gobierna el comportamiento de las desviaciones microscópicas en la aproximación de onda larga.

4.4.1 Componente longitudinal de la función dieléctrica del SP.

Debido a la simetría que presenta el modelo geométrico del SP, el tensor de función dieléctrica efectivo tiene sólo dos componentes independientes. Una componente de la función dieléctrica se obtiene cuando la onda electromagnética incide en el SP de manera paralela al eje de simetría de los cilindros o de las columnas cuadradas. Esta componente de la función dieléctrica se conoce como longitudinal y su expresión matemática se obtiene de proyectar el tensor efectivo de función dieléctrica en la dirección del eje de simetría de las columnas o cilindros. Escogiendo un eje cartesiano de coordenadas y utilizando el primer término de la ecuación (4.20) se tiene que:

$$\epsilon_{\parallel} = \hat{k} \cdot \overleftrightarrow{\epsilon} \cdot \hat{k} = \epsilon_1 f_1 + \epsilon_2 f_2 + \epsilon_s d a_v. \quad (4.29)$$

Una cosa importante que se puede observar es que la componente longitudinal de la función dieléctrica no depende si en el modelo geométrico se tienen columnas cuadradas o cilindros.

4.4.2 Componente transversal de la función dieléctrica del SP.

La segunda componente de la función dieléctrica se obtiene cuando la onda electromagnética incide en el SP de manera perpendicular al eje de simetría de los cilindros o de las columnas. Esta componente de la función dieléctrica se conoce como transversal y su expresión matemática se obtiene de proyectar el tensor efectivo de función dieléctrica en cualquiera de las direcciones del plano $X - Y$, ya que cualquiera de ellas es perpendicular al eje de simetría de las columnas o cilindros.

En este trabajo se escogió la dirección x . Por lo tanto, usando el primer y el segundo término de la ecuación (4.20) la componente transversal de la función dieléctrica es

$$\epsilon_{\perp} = \hat{i} \cdot \overleftrightarrow{\epsilon} \cdot \hat{i} = \epsilon_{\parallel} + \hat{i} \cdot \overleftrightarrow{D} \cdot \hat{i}. \quad (4.30)$$

Dado que el tensor \overleftrightarrow{D} depende del campo vectorial \vec{g}_1 , entonces sólo es necesario calcular la componente x de \vec{g}_1 para cerrar el problema. Debido a la complejidad

matemática que presentan las condiciones de frontera (ecuación 4.14), no es posible encontrar una solución analítica, para los modelos geométricos de cilindros o columnas cuadradas paralelas con una celda unitaria cuadrada. Sin embargo debido a que la luminiscencia en el SP se da a porosidades altas, es posible utilizar la celda de Chang (Chang, 1982).

En la celda de Chang las ecuaciones (4.18) y (4.28) se transforman (en forma adimensional) en:

$$\begin{aligned} \nabla^2 G_{1x} &= 0, \\ \hat{n}_{12} \cdot \nabla G_{1x} + \hat{n}_{21} \cdot \Delta \nabla G_{2x} - \frac{\epsilon_s d}{r_2 \epsilon_1} \nabla_s^2 G_{1x} &= \left[1 - \Delta - \frac{\epsilon_s d^2 H}{\epsilon_1} \right] (\hat{n}_{21} \cdot \hat{i}), \\ G_{1x} &= G_{2x} \quad \text{en } A^{21}, \end{aligned} \quad (4.31)$$

donde:

$$\begin{aligned} G_{ix} &= \frac{\bar{x}_i \cdot \hat{i}}{r_2}, \\ \Delta &= \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Dada la simetría de la celda de Chang, se pueden utilizar los operadores diferenciales en coordenadas cilíndricas, entonces las ecuaciones adimensionales (4.31) se transforman en:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi \frac{\partial G_{1x}}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial^2 G_{1x}}{\partial \theta^2} &= 0 \quad \text{con } \xi = \frac{r}{r_2} \text{ y } \theta \in [0, 2\pi] \\ \frac{\partial G_{1x}}{\partial \xi} - \Delta \frac{\partial G_{2x}}{\partial \xi} - \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \Lambda \frac{\partial^2 G_{1x}}{\partial \theta^2} &= \cos \theta [-1 - \Lambda + \Delta] \quad \text{en } \xi = \frac{r_1}{r_2}, \\ G_{1x} &= G_{2x} \quad \text{en } \xi = \frac{r_1}{r_2}, \end{aligned} \quad (4.33)$$

donde:

$$\Lambda = \frac{\epsilon_s d}{\epsilon_1 r_1}, \quad (4.34)$$

y r_1 es el radio del cilindro y r_2 el radio de la celda de Chang y además \hat{n}_{21} es igual a $-\hat{e}_r$, el vector unitario en la dirección radial. Además debemos pedir que las funciones que resuelven las ecuaciones (4.33) sean bien comportadas en el origen y al final de la celda,

es decir

$$\begin{aligned} G_{1z} &\neq \infty \quad \text{en } \xi = 0, \\ G_{2z} &= 0 \quad \text{en } \xi = 1. \end{aligned} \quad (4.35)$$

La solución al problema (4.33) y (4.35) está dada en el trabajo de Chang mediante

$$\begin{aligned} G_{iz} &= \Gamma_i(\xi) \cos \theta, \\ \Gamma_i(\xi) &= A_i \xi + \frac{B_i}{\xi}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Sustituyendo (4.36) en (4.33) y (4.35) se obtiene que

$$G_{1z} = - \frac{\xi \cos \theta}{\left[1 + \frac{2\Delta}{P(1+\Lambda-\Delta)}\right]}, \quad (4.37)$$

donde P es la porosidad. Al sustituir la ecuación (4.37) en la ecuación (4.20) para \vec{D} e integrando se tiene que la componente transversal del tensor de función dieléctrica será:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\perp} &= \epsilon_{\parallel} + \epsilon_1 \left[\frac{(1-P)(-1-\Lambda+\Delta)}{(1+\delta)} \right], \\ \delta &= \frac{2\Delta}{P(1+\Lambda-\Delta)}. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Es importante verificar que las ecuaciones (4.29) y (4.38) reproduzcan los casos límite previamente calculados por otras técnicas. si se quita la contribución de la superficie intercomponente se debe recuperar Maxwell-Garnett para un medio modelado como un cilindro dentro de otro, es decir cuando el ancho efectivo de la superficie tiende a cero, (cuando el parámetro $\Lambda \rightarrow 0$) se obtiene que:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\parallel} &= \epsilon_1 f_1 + \epsilon_2 f_2, \\ \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} &= f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Que son las expresiones correctas para la función dieléctrica efectiva en la aproximación de condensadores paralelos o de Maxwell-Garnett (ecuación 3.14).

4.4.3 Conductividad eléctrica dinámica efectiva del SP.

Recientemente se ha realizado un estudio de la conductividad eléctrica dinámica efectiva del SP (Tagueña et al, 1994). En ese estudio se sigue el mismo formalismo del presente trabajo, con la diferencia de que la ecuación de transporte y las condiciones a la frontera son:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} &= 0, \\ \frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s &= \vec{J} \cdot \hat{n}_{21}, \end{aligned} \quad (4.40)$$

donde ρ_1 es la densidad de carga volumétrica en la componente uno (SC), ρ_s es la densidad de carga superficial sobre la superficie intercomponente (a - Si : H), \vec{J}_s es la densidad de corriente superficial sobre la misma superficie. De la ley de Ohm se puede relacionar la densidad de corriente volumétrica con un campo eléctrico externo de la siguiente manera:

$$\vec{J} = -\sigma_1 \nabla \varphi_1, \quad (4.41)$$

donde σ_1 es la conductividad eléctrica en la componente uno. Una ecuación similar se usa para la superficie intercomponente. La ecuación de transporte efectiva que se obtiene es la siguiente:

$$(1 - P) \left(1 + \frac{a_v K}{1 - P} \right) \frac{\partial \langle \rho_1 \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\vec{\Sigma} \cdot \nabla \langle \varphi_1 \rangle \right), \quad (4.42)$$

donde $K = \rho_s / \rho_1$, y $\vec{\Sigma}$ es el tensor de conductividad efectivo dado por:

$$\vec{\Sigma} = (1 - P) \sigma_1 \left(\vec{T} + \frac{1}{V} \int_{A_{21}} \hat{n}_{21} \Omega \vec{g}_1 dA \right) + a_v K \sigma_s \vec{T}, \quad (4.43)$$

aquí $\Omega = 1 + (2HK \frac{a_v}{\sigma_1})$, σ_s es la conductividad eléctrica sobre la superficie y \vec{T} es el tensor unidad.

Al igual que el tensor de función dieléctrica, el tensor de conductividad eléctrica tiene dos componentes. La componente longitudinal y transversal. Es obvio que el campo vectorial \vec{g}_1 no se necesita para en el cálculo de la componente longitudinal. Sin

embargo, en la dirección transversal dicho término tiene que ser conocido. El problema de cerradura de las \vec{g}_1 para la conductividad eléctrica es igual al de la función dieléctrica. El modelo geométrico que se utiliza es el de cilindros paralelos con una celda unitaria cuadrada y la ecuación de cerradura para las \vec{g}_1 se resuelve de manera numérica para porosidades bajas.

La conductividad eléctrica es una propiedad muy difícil de estudiar experimentalmente, debido a que el SP es un material muy frágil y es difícil colocarle contactos eléctricos. Por este motivo como primera comparación en el citado trabajo, se utilizan las relaciones que existen entre la conductividad eléctrica y la función dieléctrica, para obtener valores de conductividad para el SC, el a-Si:H y el SP dependientes de la frecuencia. Es decir la parte real de la conductividad puede ser calculada como:

$$\begin{aligned}\sigma' &= \omega \epsilon'', \quad (m.k.s), \\ \sigma' &= \frac{\omega \epsilon''}{4\pi}, \quad (c.g.s),\end{aligned}\tag{4.44}$$

Donde se debe tener cuidado en la interpretación de la conductividad calculada de esta manera, ya que no corresponde a la conductividad de corriente directa, debido a que esta relación incluye la contribución de la densidad de corriente inducida.

4.5 Resultados.

Se realizó un programa de cómputo en lenguaje *Pascal* con el algoritmo dado por las ecuaciones (4.29 y 4.38). Se consiguió información de las funciones dieléctricas del SC (Jellison, 1992; Pierce y Spicer, 1972), del a-Si:H (Fried y Lohner, 1992; Pierce y Spicer, 1972) y de los Siloxenos (Rosenberg, 1994). Para comparar los resultados obtenidos para la función dieléctrica efectiva del SP usando el TPV y el TPS, se buscó la función dieléctrica experimental del SP (Koshida, 1993) y un cálculo de primeros principios de la función dieléctrica de un alambre cuántico (Buda, 1992).

En las figuras (4.2 y 4.3) se observa graficada a la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva en sus componentes longitudinal y transversal contra la energía. La

energía se encuentra en un intervalo de 1.5-12 eV, el ancho efectivo de la superficie inter-componente es de 10^{-9} m. Se grafica la función dieléctrica efectiva para dos porosidades del 80% y 95% y se comparan con las funciones dieléctricas del SC y del a - Si : H. En todas la gráficas el tamaño de la celda unitaria fue de 2×10^{-8} m.

Al aumentar la porosidad se observa que la respuesta dieléctrica disminuye, en ambas componentes de la función dieléctrica efectiva; la disminución es más notable en la parte transversal que en la longitudinal. La comparación con la función dieléctrica experimental del SP sólo se puede dar con la parte transversal de la función dieléctrica efectiva ya que en esa dirección fue medida. Los picos de absorción del SC se preservan aunque con menor intensidad en el SP experimental, es notable mencionar que estos picos también se preservan en este cálculo. En la región visible del espectro electromagnético, se observa, en ambas componentes de la función dieléctrica efectiva, un incremento en la respuesta dieléctrica; este incremento no se observa experimentalmente.

ESTA TESIS NO PUEDE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

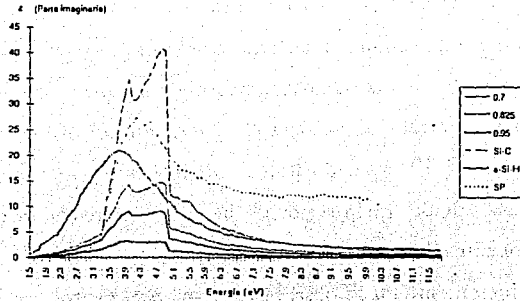


Figura 4.2 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente transversal) con la energía, para una $d=1 \times 10^{-9}$, una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} y tres porosidades del 70, 82.5 y 95%.

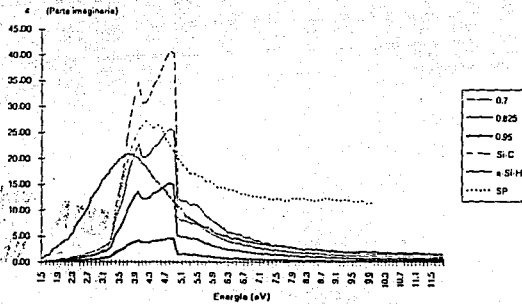


Figura 4.3 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente longitudinal) con la energía, para una $d=1 \times 10^{-9}$, una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} y tres porosidades del 70, 82.5 y 95%.

Para estudiar la relevancia de la respuesta dieléctrica superficial, en las figuras (4.4 y 4.5) se aumentó el valor del ancho efectivo d a $4 \times 10^{-8} \text{ m}$ para tres porosidades de la función dieléctrica efectiva, en ambas componentes (longitudinal y transversal). Para la parte longitudinal se observa que a medida que aumenta la porosidad la respuesta dieléctrica efectiva disminuye en intensidad, sin embargo la respuesta en el visible aumenta de manera considerable si se compara con el SC. Este aumento en el visible se debe a la respuesta dieléctrica del $a - \text{Si} : \text{H}$ en este modelo.

Para la parte transversal es notable mencionar que a porosidades del 70% la respuesta dieléctrica de la función dieléctrica efectiva coincide con la función dieléctrica experimental del SP en la región donde el SC tiene sus picos de absorción. En la parte del visible también tiene un incremento tendiendo a la respuesta dieléctrica del $a - \text{Si} : \text{H}$.

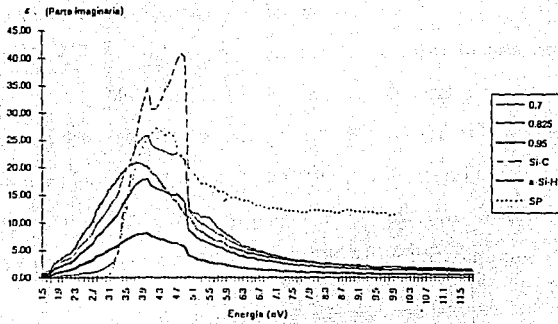


Figura 4.4 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente transversal) con la energía, para una $d=4 \times 10^3$ y una longitud de la célula unitaria de 2×10^3 y para tres porosidades del 70, 82.5 y 95 %.

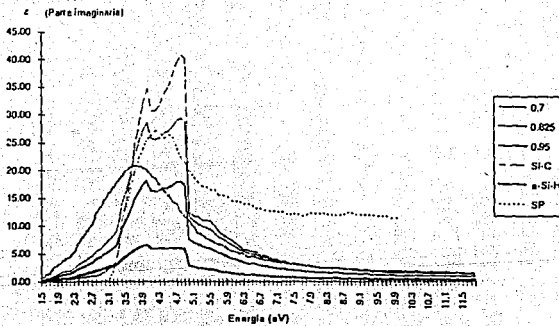


Figura 4.5 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente longitudinal) con la energía, para una $d=4 \times 10^3$ y una longitud de la célula unitaria de 2×10^3 y para tres porosidades del 70, 82.5 y 95 %.

En las figuras (4.6 y 4.7) se aumentó aún más el ancho efectivo d a 8×10^{-8} m. En la componente axial se observa que para porosidades del 70 % la respuesta dieléctrica efectiva es comparable ya a la respuesta dieléctrica del SC. En el visible la respuesta dieléctrica es dominada ya por el $a - Si : H$, incluso en la región que va de los 5-12 eV existe un aumento notable en la respuesta dieléctrica.

En la parte transversal se observa que para porosidades del orden del 80% la función dieléctrica efectiva coincide aproximadamente con la función dieléctrica del SP, es decir al aumentar la respuesta dieléctrica superficial aumenta la respuesta dieléctrica efectiva a pesar de que la porosidad aumentó. La región visible también es dominada por el $a - Si : H$.

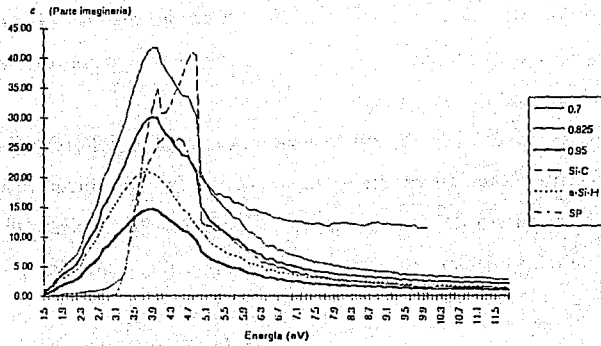
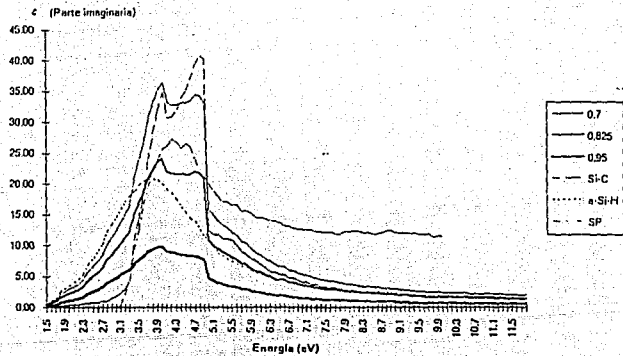


Figura 4.6 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente transversal) con la energía, para una $d=8 \times 10^{-9}$ y una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} y para tres porosidades del 70, 82.5 y 95 %.



dieléctrica (componente longitudinal) con la energía, para una $d=8 \times 10^{-9}$ y una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} y para tres porosidades del 70, 82.5 y 95 %.

Si se cambia ahora el a - Si : H en la superficie intercomponente por siloxenos y se realiza el mismo procedimiento que para el a - Si : H. Las gráficas están normalizadas, debido a que la respuesta dieléctrica de los siloxenos es un orden de magnitud menor que en SC o el a - Si : H. Se observa los siguiente.

En las figuras (4.8 y 4.9) el ancho efectivo d tiene un valor de 10^{-9} m y sólo se grafican dos porosidades, en un intervalo de energías de 1.5-4.5 eV. En la componente longitudinal se observa otra vez que a medida que aumenta la porosidad la respuesta dieléctrica disminuye. En el rango visible también se comienza a observar un incremento en la respuesta dieléctrica, este incremento se debe a que los siloxenos también tienen respuesta dieléctrica en esa región.

En la parte transversal el decremento de la respuesta dieléctrica con la porosidad es menor, esto se debe a que los siloxenos tienen una respuesta dieléctrica débil (comparada con el a - Si : H), el aumento en la región visible de la respuesta dieléctrica también se observa. Se tiene (al igual que con a - Si : H) también que un pico de absorción del SP coincide con el de SC y con función dieléctrica efectiva del SP.

En las figuras (4.10-4.13) sucede de manera cualitativa lo mismo que el caso del a – Si : H, es decir si se aumenta el ancho efectivo de la superficie en la región visible existe un aumento en la respuesta dieléctrica (más marcado en la componente longitudinal), tendiendo a dominar en esa región la respuesta dieléctrica de los siloxenos. Debido a esto un pico de absorción del SC se recorre hacia la parte del visible. También al aumentar la porosidad existe un decremento en la respuesta dieléctrica, pero a medida que aumenta el ancho efectivo de la superficie el decremento de la respuesta dieléctrica con la porosidad es menor.

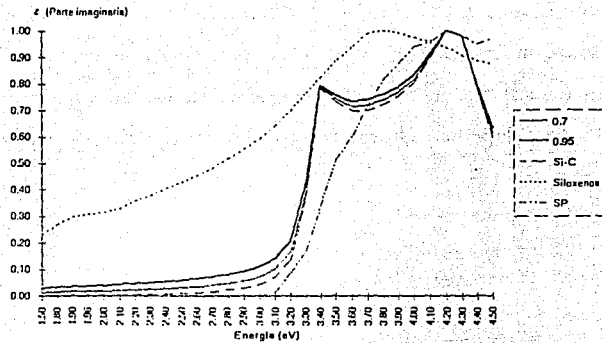


Figura 4.8 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente transversal) con la energía, para una $d=1 \times 10^{-9}$, una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} , para tres porosidades del 70, 82.5 y 95 % y siloxenos en la superficie.

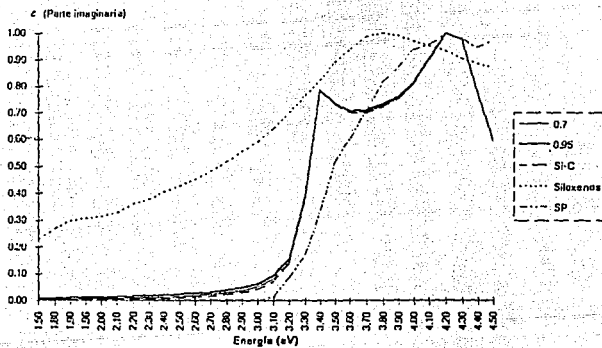


Figura 4.9 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente longitudinal) con la energía, para una $d=1 \times 10^{-9}$ y una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} y para tres porosidades del 70, 82.5 y 95 % y siloxenos en la superficie.

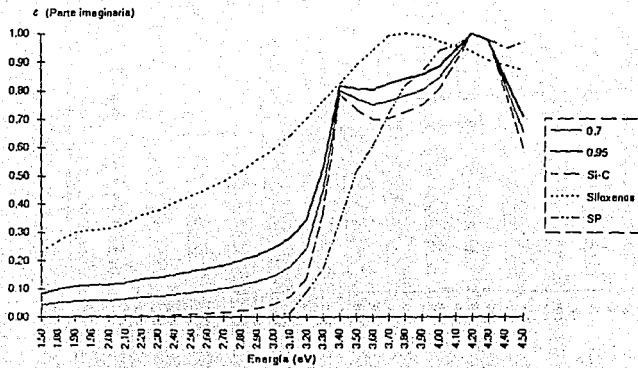


Figura 4.10 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente transversal) con la energía, para una $d=4 \times 10^{-9}$, una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} , para tres porosidades del 70, 82.5 y 95 % y siloxenos en la superficie.

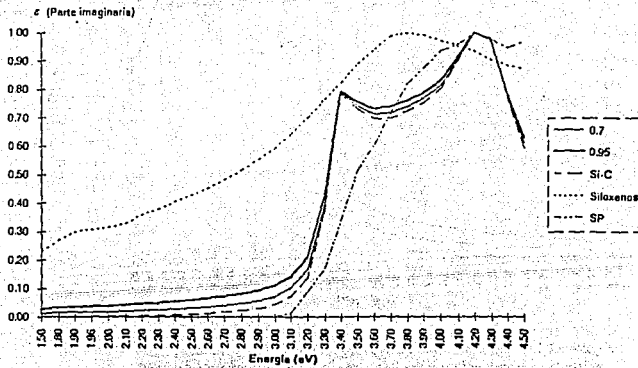


Figura 4.11 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente longitudinal) con la energía, para una $d=4 \times 10^{-9}$, una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} , para tres porosidades del 70, 82.5 y 95 % y siloxenos en la superficie.

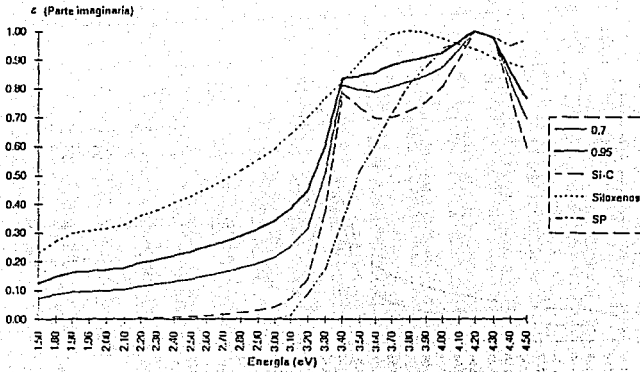


Figura 4.12 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente transversal) con la energía, para una $d=8 \times 10^{-9}$, una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} , para tres porosidades del 70, 82.5 y 95 % y siloxenos en la superficie.

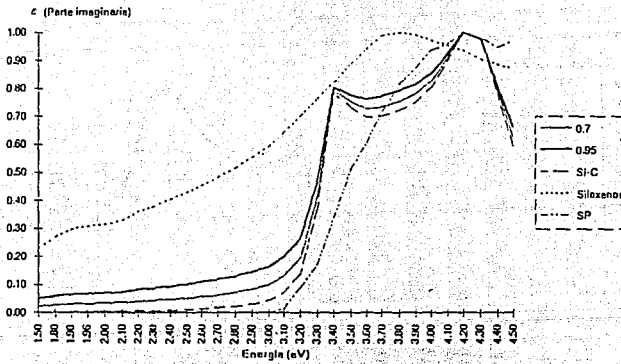


Figura 4.13 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente longitudinal) con la energía, para una $d=8 \times 10^{-9}$, una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} , para tres porosidades del 70, 82.5 y 95 % y siloxenos en la superficie.

FALLA DE ORIGEN

Es interesante comparar los resultados anteriores con un cálculo de primeros principios para la función dieléctrica de un alambre cuántico (Buda et al, 1992), en las figuras (4.14 y 4.15) se observa la gráfica normalizada de la función dieléctrica efectiva del SP a una porosidad del 70%, con un ancho efectivo de la superficie de $4 \times 10^{-9} m$, con a – Si : H en la superficie intercomponente. Estas gráficas se comparan con las del SC, a – Si : H, SP y el alambre cuántico.

Para la parte longitudinal se observa una respuesta dieléctrica cualitativa semejante a la del alambre cuántico. El pico de absorción del alambre cuántico es muy próximo a un pico de absorción de la función dieléctrica efectiva del SP.

A su vez la parte transversal presenta el mismo comportamiento cualitativo en la respuesta dieléctrica que la parte longitudinal. Claramente al considerar la superficie el comportamiento de la función dieléctrica efectiva del SP es muy parecido al de un alambre cuántico.

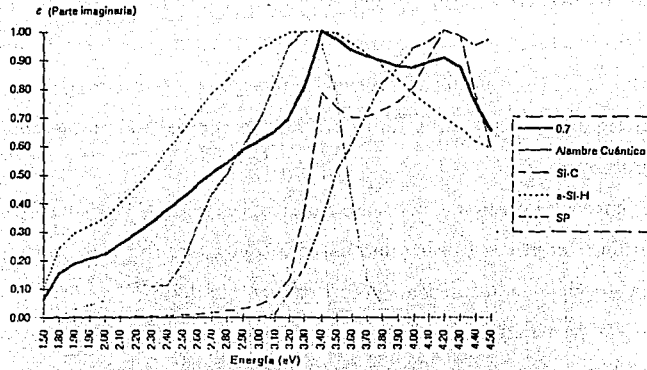


Figura 4.14 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente transversal) con la energía, para una $d=4 \times 10^{-9}$, una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} , una porosidad del 70%, a-Si:H en la superficie y comparada con el modelo de un alambre cuántico.

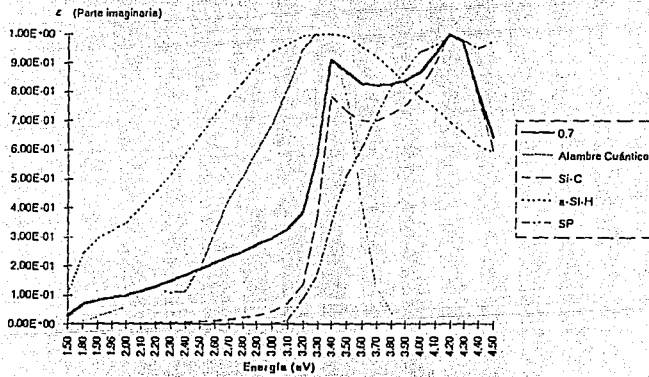


Figura 4.15 Comportamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica (componente longitudinal) con la energía, para una $d=4 \times 10^{-9}$, una longitud de la celda unitaria de 2×10^{-8} , una porosidad del 70%, a-Si:H en la superficie y comparada con el modelo de un alambre cuántico.

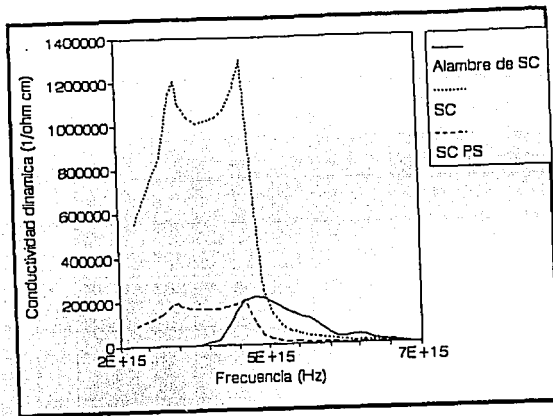


Figura 4.16 Comportamiento de la conductividad efectiva dinámica vs. la frecuencia para el SP, se compara con un alambre cuántico de SC y con SC.

FALLA DE ORIGEN

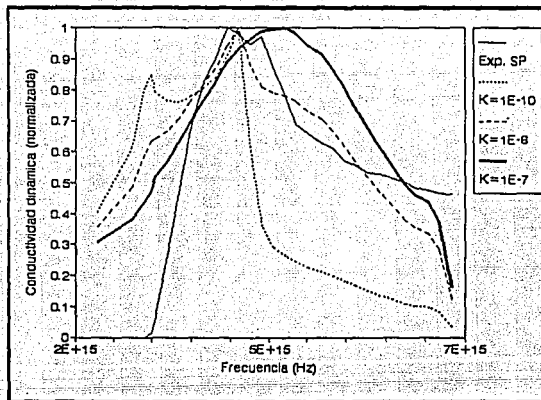


Figura 4.17 Comportamiento de la conductividad efectiva dinámica vs. la frecuencia para el SP, para diferentes para diferentes valores del parámetro superficial K, se compara con una curva experimental de SP.

CONCLUSIONES.

En este trabajo se estudió la función dieléctrica efectiva del SP. El SP es un material novedoso que posee la propiedad de emitir luz eficientemente a temperatura ambiente, en la región visible del espectro electromagnético. El SP presenta una morfología tipo coral o esponja inhomogénea. Las ramificaciones con diámetros del orden de nanómetros pasivados en la superficie principalmente con hidrógeno, están constituidas por SC. El espesor de las muestras de SP es del orden de micrómetros.

Las propiedades físicas antes mencionadas han provocado una avalancha de estudios teóricos que pretenden explicarlas. Dada la estructura inhomogénea del SP parece conveniente describirlo usando cantidades promedio o efectivas. Debido a los tiempos involucrados con los procesos que se llevan a cabo en la escala microscópica que son del orden de los movimientos atómicos y moleculares, un promedio temporal no resulta adecuado. En cambio como la estructura del SP cambia en una escala de nanómetros y la luminiscencia que nos interesa ocurre en el visible parece adecuado realizar un promedio espacial para obtener las propiedades efectivas.

Los materiales con varias componentes son difíciles de caracterizar debido a su estructura compleja. Esta complejidad no permite una descripción fácil de los fenómenos de transporte que ocurren en el material. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias, en nuestra escala, es justificable desarrollar una descripción análoga a un material homogéneo. Esta aproximación simplifica enormemente la complejidad matemática del problema junto con su interpretación física.

Es así como la similitud matemática de los fenómenos de transporte de conducción de calor y difusión de masa, en los procesos de transformación química, con los fenómenos de transporte de ondas electromagnéticas en materiales, ha permitido utilizar todo el marco teórico del TPV y del TPS en el presente trabajo. El TPS es una contribución muy importante en las teorías de medio efectivo, ya que las demás aproximaciones presentadas no han podido considerar los efectos de la superficie intercomponente. Estas

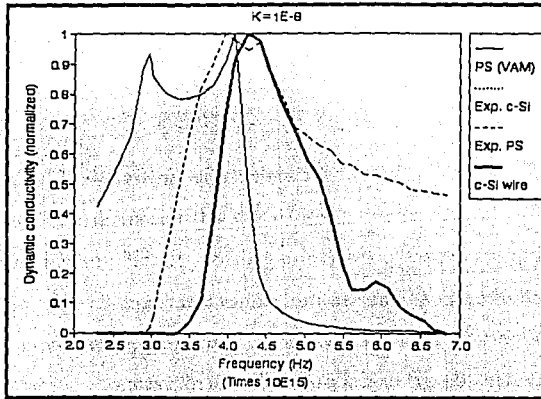


Figura 4.18 Comportamiento de la conductividad efectiva dinámica vs. la frecuencia para el SP; para el parámetro superficial K que mejor se ajusta, se compara con un alambre cuántico de SC, con el SC y con una curva experimental de SP.

contribuciones superficiales pueden tener una gran relevancia, por ejemplo en materiales de película delgada.

Estos son de los primeros resultados, donde el TPV y el TPS es aplicado a problemas físicos del estado sólido. Sin embargo, es importante establecer los límites del modelo propuesto en el presente trabajo. Como en cualquier método de integración espacial, los resultados caen dentro de un punto de vista de campo medio, es decir el modelo describe un comportamiento global. Mas aún, los resultados se obtienen al suponer la aproximación de respuesta lineal y de onda larga. Sin embargo, debido a que los resultados analíticos fueron obtenidos al estudiar la contribución volumétrica y superficial de manera independiente, entonces es posible explorar el papel de la respuesta efectiva de la superficie.

Se sabe que los cálculos para alambres cuánticos producen una brecha de energía directa y por eso en ellos aparece un pico de absorción en la región visible del espectro electromagnético, que puede explicar la luminiscencia roja del SP. Aunque es conocido que el SP no es un material de brecha directa y por lo tanto podría no tener una respuesta dieléctrica en esa región, a menos que la superficie intercomponente tuviese dicha respuesta. El modelo propuesto aquí presenta un incremento en la función dieléctrica efectiva en la región visible cuando la contribución superficial es mayor. Se encontró que la superficie puede jugar el papel de sintonizador de la respuesta dieléctrica del SP.

Como se ha mostrado durante el trabajo, el método puede ser utilizado con diferentes juegos de datos sobre la microestructura escogida, con la ventaja de que también se puede analizar el efecto de la porosidad y los cambios de las contribuciones de volumen y de superficie.

Debido a la inclusión de las contribuciones superficiales, los coeficientes de transporte efectivos pueden incrementarse o en su caso decrementarse, sin importar la porosidad.

La función dieléctrica efectiva para el SP, propuesta en este trabajo, contiene los límites físicos correctos: a medida que se hacen desaparecer los efectos de la superficie intercomponente se obtiene la aproximación de Maxwell-Garnett y se recupera el SC y

el aire cuando la porosidad tiende a 0 y a 1 respectivamente.

En este trabajo se obtuvieron las dos componentes (longitudinal y transversal) para el tensor de función dieléctrica efectiva para un modelo de columnas cilíndricas; se centró la atención en la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva. Dado las características del método se estudiaron los efectos de la porosidad y del cambio en la componente superficial considerada en el modelo. Algunos resultados relevantes son los siguientes:

Al aumentar la porosidad se observa que la respuesta dieléctrica disminuye en ambas componentes; la disminución es más notable en la parte transversal que en la longitudinal.

En la región visible del espectro electromagnético, se observa, en ambas componentes un incremento en la respuesta dieléctrica, al igual que en el modelo de los alambres cuánticos. Sin embargo este incremento no se observa experimentalmente.

A medida que se aumenta la respuesta dieléctrica de la superficie la función dieléctrica efectiva aumenta, al mantenerse la porosidad constante.

También se calculó la conductividad eléctrica efectiva con este modelo. El hecho de que el SP a altas porosidades tiene una resistividad eléctrica grande, puede ser explicado en términos de portadores de carga localizados, separados por estados deslocalizados por medio de una gran energía de activación. Sin embargo, los resultados aquí obtenidos muestran que los efectos de superficie pueden explicar el mismo comportamiento. También, dentro del modelo propuesto, a porosidades altas, el SP es más aislante que el SC. El papel de la superficie intercomponente como sintonizador es un resultado teórico que nos da argumentos cualitativos para la comparación con los resultados experimentales soportando la relevancia de la superficie para el SP.

La eficiente luminiscencia del SP augura un gran futuro tecnológico para este material. Entre otras posibles aplicaciones se encuentran: Diodos emisores de luz para, pantallas ópticas, interconexiones ópticas en circuitos, destacando en energía solar la posibilidad de construir celdas solares con eficiencias del orden del 10% y fotodetectores sintonizables.

Estos dispositivos podrán tener las siguientes características: Las pantallas ópticas

pueden contener los tres colores primarios, debido a que el SP presenta una luminiscencia y electroluminiscencia sintonizable desde el cercano infrarrojo al azul. Además su luminiscencia y electroluminiscencia son muy brillantes, lo cual es ideal para la fabricación de las pantallas ópticas. Las interconexiones ópticas serán más rápidas que las actuales en los circuito integrados.

Dadas las posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y celdas solares, es necesario explorar los cambios producidos por modificaciones de la superficie del SP en la respuesta dieléctrica y eléctrica. Este modelo puede considerar estas modificaciones.

La ciencia de materiales requiere de modelajes del estilo presentado en esta tesis, que permite no sólo entender las propiedades de los nuevos materiales; sino diseñarlos de acuerdo a necesidades específicas. Por ejemplo, se podría pensar en un material compuesto de columnas paralelas, recubiertas de otro material con ciertas características de conductividad y luminiscencia adecuada para celdas solares.

BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, T.B. y R. Jackson, *Ind. Engng. Chem. Fundam.* 6 (1967) 527.
- Aspnes D.E., *Thin Solids Films*, 89 (1982) 249.
- Atzek A. J.J. Capart, R. L. Carabb, K. H. Hefte y G. Seibert, "Proceedings of the International Colloquium Organizado por ECOSEC, Gordon and Breach Science Published (1971) 349.
- Badoz P.A., D. Bensahel, G. Bomchil, F. Ferrieu, A. Halimaoui, P. Perret, J.L. Regolini, I. Sagnes y G.Vincentt, *Materials Research Society* 283, (1993) 97.
- Bassini F., G.P. Parravicini, R.A. Ballinger, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, ed. Pergamon Press (1975).
- Baym G., *Lectures on Quantum Mechanics*, ed. W.A. Benjamin, (1981).
- Bohmil G., A. Halimaoui y R.Herino, *Microelectronic Eng.* 8 (1988) 293.
- Böttcher C.J.F. y P. Bordewick, *Theory of Electric Polarization*, 2th ed. Elsevier (1978).
- Brandt M.S., H.D. Fuchs, M. Stuzmann, J. Weber y M. Cardona, *Solid State Communications* 81 (1992) 307.
- Buda F., J. Kohnoff y M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 1272.
- Campbell I.H. y P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* 58, (1986) 739.
- Calcott P.D.J., K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane y D. Brumhead, *Materials Research Society* 283, (1993) 143.
- Canham, L.T., *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046.
- Canham, L.T., *Phys. World.* 71 (1992) 41.
- Canham, L.T., C. Pickering y D. Brumhead, *Appl. Surf. Sci.* 63 (1993) 22.
- Canham, L.T., *Nature* 368, (1994) 133.
- Chang H.-C., *Chem. Engng. Commun.* 15 (1982) 83.
- Collins R.T., *Appl. Phys. Lett.* 61, (1992) 1649.
- Cullis A.G. y L.T.Canham, *Nature* 353 (1991) 335.
- del Río J. A., J.A. Ochoa y S. Whitaker, *Chem. Engng. Sci.* 48 (1993) 2061.

del Río J. A., J. Tagüeña y J.A. Ochoa, *Solid State Communications*, 90 (1994) 411.

del Río y M. López de Haro, *ANES XV* (1991) 64.

Dubois A., *U. Rochester*, 9 (1993).

Ettedgui E., C. Peng, L. Tsybeskov, Y. Gao y P.M. Fauchet, *Materials Research Society* 283 (1993) 173.

Fauchet P.M., *Materials Research Society* 298 (1993) 271.

Fauchet P. M., *Materials Research Society* "Short Course on Light -Emitting Porous Silicon" (1994).

Fried M. y T. Lohner, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 5260.

Frohnhoff S. et al. *J. Luminiscence*.

Gereth R., H. Fisher, E. Link y S. Mattes, *Energy Conversion* 12 (1972) 103.

Grenoble, *Appl. Phys. Lett* 59, (1991) 304.

Hirao M., T. Uda y Y. Murayama, *Materials Research Society* 283, (1993) 425.

Hybertsen M., *Phys. Rev. Lett.* 72, (1994) 1514.

Jackson J.D., *Classical Electrodynamics*, 2th ed. J. Wiley (1975).

Jellison G.E., *Optical Materials* 1 (1992) 41.

Kanemitsu Y., *Phys. Rev.* B48, (1993) 2827.

Kanemitsu Y., H. Uto, Y. Matsumoto, T. Matsumoto, T. Futagi y H. Mimura., *Materials Research Society* 283, (1993) 221.

Karzmerzki J., *Thin Films and Polycrystalline Semiconductors*, (1960).

Kato Y., T. Ito y A. Hiraki, 1st European Whorkshop on Silicon on Insulators, Meylan. France, Marzo 1988, Abstract paper C-05.

Koch F., *Material Research Society* 298 (1993) 319.

Koshida N., *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2774.

Lahuerhaas J. M., *Materials Research Society* 256, (1992) 137.

Landauer R., *ETOPIM I* 40 (1978) 15.

Lehmann V., *M.R.S.* 256, (1992) 3.

Lehmann V., *J. Appl. Phys.* 32 (1993).

- Li K.-H., *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 3192.
- Linke H., P. Omling P., B.K. Meyer, V. Petrova-Koch, T. Musichik y V. Lehmann. *Materials Research Society* 283, (1993) 251.
- Lugo J. E., J. Tagüena, J.A. del Río y J.A. Ochoa, *Materials Research Society*, (1994).
- Mendoza A. G., "Espectroelipsometría de Películas de Plata con Anisotropía de Forma", Tesis de Maestría, B.U.A.P., (1992).
- Memming R. y G. Schwandt. *Surface Sci.* 4 (1965) 109
- Mimura H., T. Futagi, T. Matsumoto y Y. Kanemitsu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 164-166 (1993) 949.
- Mochan W.L., J. A. del Río, J. Tagüena y F.Vázquez, *Curso Propedéutico para ingreso a la Maestría en Energía Solar de la UAGPYP del LES-IIM UNAM*, (1993).
- Ochoa J. A., *Comunicación Privada*, (1993).
- Ochoa J.A., *Chem. Engng. Sci.* 49 (1994) 709.
- Pantelides S.T., *Physics Today* 45 (1992) 67.
- Peng C., L. Tsybeskov y P.M. Fauchet, *Materials Research Society* 283, (1993) 121.
- Petrova-Koch V., *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 943.
- Pierce D.T. y W.E. Spicer, *Phys. Rev.* B5 (1972) 3017.
- Prasad A., S. Balakrishnan, S.K. Jain y G.C. Jain, *J. Electrochem. Soc.*, (1981).
- Proot, *Appl. Phys. Lett.* 61, (1992) 1948.
- Read A.J. R.J. Needs, K.J. Nash, L.T. Canham, P.D.J. Calcott y A. Qteish, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 1232.
- Reitz J.R. y F.J. Milford, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*, ed. U.T.E.H.A. (1969).
- Ronga I., A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, and F. Muller, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1403.
- Sato, *Semiconductor Silicon*, (1994) 443.
- Slattery J.C., *A.I.Ch.E.J.* 13 (1976) 1066.
- Smestad G., M. Kunst y C. Vial, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 26 (1992) 277.

- Smith R.L. y S.D. Collins, *J. Appl. Phys.* 71, (1992).
- Steiner P., F. Kozlowski, H. Sandmaier y W. Lang, *Materials Research Society* 283, (1993) 251.
- Street P. "Amorphous Silicon", (1991).
- Tagüeña J., J.A. del Río y J.E. Lugo, *Materials Research Society*, (1994).
- Tamura H., *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1537.
- Tischler, *Appl. Phys. Lett.* 60, (1992)-639.
- Tsai C., K.-H. Li, J. C. Campbell y Al Tash, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2818.
- Tsybeskov, *Materials Research Society* 298, (1993) 307.
- Tsybeskov L. y P.M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* 64, (1994) 1983.
- Tsybeskov L., *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7821.
- Vial J.C., A. Bsiesy, G. Fishman, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain y R.M. Macfarlane, *Materials Research Society* 283, (1993) 241.
- Wooten F., *Optical Properties of Solids*, Academic Press (1972).
- Whitaker S., *A.I.Ch.E.J.* 13 (1967) 143.
- Whitaker S. y F. A. Howes, *Chem. Engng. Sci.* 40 (1985) 1387.
- Whitaker S., *Transport in Porous Media* 1 (1986) 3.
- Whitaker S., *Chem. Engng. Sci.* 47 (1992) 1677.
- Yu L.Z. y C. R. Wie, *Electro. Lett.* 28, (1992) 911.
- Zheng J.P., K.L. Jiao, W.P. Shen, W.A. Anderson y H.S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1993) 459.

APÉNDICE

Programa de cómputo para el cálculo de la función dieléctrica efectiva del Silicio Poroso

```
program funcion dielectrica;
uses crt;
type vector=array[1..30] of real;
var nombre1,nombre2,nombre3,eaxial,etrans:string; l,d:real;
max,j,np:byte; e1,e2,e3,x,ezfec,exxfec:vector;
procedure escribe(c:f:vector;g:real;h:string);
var archivo:text; i:byte;
begin assign(archivo,'a'+h); rewrite(archivo);
writeln(archivo,g);
for i:=1 to max do begin writeln(archivo,c[i],f[i]);
end;
close(archivo);
end;
procedure lee(b:string);
var y:vector;
i:byte;
archivo:text;
begin
i:=1;
assign(archivo,'a'+b);
reset(archivo);
while not eof(archivo) do
begin
readln(archivo,x[i],y[i]);
if b=nombre1 then e1[i]:=y[i];
```

```

if b=nombre2 then e2[i]:=y[i];
if b=nombre3 then es[i]:=y[i];
inc(i);
end;
max:=i-1;
close(archivo);
end;
procedure algoritmo;
var dp,r1,av,delta,delta1,lambda,p:real;
i:byte;
begin
p:=0.5;
dp:=0.5/np;
while p<=1 do
begin r1:=1*sqrt((1-p)/pi);
av:=2*(1-p)/r1;
for i:=1 to max do
begin
delta:=e2[i]/e1[i];
lambda:=(es[i]*d)/(e1[i]*r1);
delta1:=(2*delta1)/(p*((1-lambda)-delta1));
ezzefec[i]:=(e1[i]*(1-p))+(e2[i]*p)+(es[i]*d*av);
exxefec[i]:=(ezzefec[i])+((e1[i]*(1-p)*(1-lambda-delta))/(1+delta1));
end;
escribe(x,ezzefec,p,eaxial);
escribe(x,exxefec,p,etrans);
p:=p+dp end;
end;

```

```

procedure datos;
begin
  clrscr;
  writeln('nombre del archivo con la dielectrica 1');
  readln(nombre1);
  lee(nombre1);
  writeln('nombre del archivo con la dielectrica 2');
  readln(nombre2);
  lee(nombre2);
  writeln('nombre del archivo con la dielectrica superficial');
  readln(nombre3);
  lee(nombre3);
  writeln('tamaño de la celda unitaria');
  readln(l);
  writeln('espesor de la cascara superficial');
  readln(d);
  writeln('cuantas porosidades deseas iterar');
  readln(np);
end;
Begin
datos;
algoritmo;
end.

```