



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

OPTIMIZACIÓN DE ESPEJOS DE SILICIO POROSO

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

PRESENTA:
DENISE ESTRADA WIESE

DR. JESÚS ANTONIO DEL RÍO PORTILLA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

DR. SERGIO CUEVAS GARCÍA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA
INSTITUTO DE FÍSICA

MÉXICO, D. F. OCTUBRE 2014.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Al Dr. Jesús Antonio del Río Portilla por la dirección de esta tesis, por su paciencia y todo el apoyo que me ha brindado. Gracias por todas sus enseñanzas.

A los miembros de mi Comité Tutor y de mi Jurado por la supervisión de este trabajo de tesis: Dr. Sergio Cuevas García y Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda; Dra. Maria Beatriz de la Mora Mojica, Dr. Miguel Robles Pérez y Dr. Crescencio García Segundo. Gracias por su dedicación y sus acertados comentarios. Un especial agradecimiento a la Dra. Maria del Rocío Nava Lara por su valiosa colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Agradezco el apoyo financiero otorgado por CONACyT mediante la beca de maestría. Así como el apoyo recibido de los Proyectos PAPIIT-UNAM IN109812 y CONACYT 133763.

A mi compañero Jazael Gómez Ocampo por su ayuda en el programa de cómputo, por compartir conmigo cada clase y muchas aventuras. Al M.I. Salvador Escobar por su apoyo en el laboratorio de PS. Al Dr. Zeuz Montiel por los datos de índice de refracción. A J. Campos por su apoyo en el uso del espectrofotómetro e imágenes SEM.

A mis amigos Lluvia, Angela, Arturo, Tammy, y Pedro que con su amistad enriquecen mi vida. A Jorge por su cariño y su confianza en mí. A la Familia Locatelli por su amistad y apoyo incondicional. A mis maestros, gracias por tantos aprendizajes.

Mi más profundo y sentido agradecimiento es para mi familia. Su amor y su fé me motivan a seguir siempre adelante. Gracias por todo el apoyo que día a día me brindan, sin ustedes sería imposible. A mi hijo por todas las lecciones de vida que hemos compartido, por su amor, sonrisas y abrazos, por ser mi más grande alegría. Gracias.

Contenido

Introducción	1
1. Transferencia de calor en espejos de silicio poroso	6
1.1. Aspectos teóricos	7
1.2. Evolución de temperatura bajo radiación solar concentrada	10
2. Aproximante de Padé y diseño de espejos fotónicos	15
2.1. Espectros de reflectancia considerando absorción	16
2.2. Distribución de longitudes de onda centrales de Padé	19
2.2.1. Comparación de distribuciones	21
3. Espejos de silicio poroso	25
3.1. Silicio poroso	25
3.2. Fabricación de espejos de PS	26
3.3. Comparación entre espectros experimentales y teóricos	30
3.3.1. Comparación usando una función de mérito	33
3.3.2. Comparación experimental entre espejos	40
Conclusiones	42
Referencias	44
Apéndice A	47

Lista de Figuras

1.1.	Esquema del arreglo experimental para calentar cada muestra con el Sol [6].	11
1.2.	Espectro de reflectancia experimental de espejos de PS, c-Si, Al y Si-Al.	12
1.3.	Medición de Temperatura de tres espejos: a) Al, PS y c-Si b) Si-Al, PS y c-Si.	13
2.1.	Esquema de f subespejos de dos periodos cada uno. Cada subespejo s refleja una longitud de onda central $\lambda(s)$, aquí $s = 1, 2, \dots, f - 1, f$	20
2.2.	Comparación entre distribuciones de longitud de onda: La distribución de Padé $\max(\lambda(i) = 1466)$, que muestra la reflectividad máxima, la relación de recurrencia [5], una distribución lineal ($\lambda(i) = 1200$) y las distribuciones de Padé con $\lambda(i) = 600$ y $\lambda(i) = 1700$	22
2.3.	Espectros de reflectancia teóricos correspondientes a la distribución máxima de Padé y la relación de recurrencia [5].	23
3.1.	Arreglo experimental para la fabricación de PS [35].	27
3.2.	Imagen SEM y esquema de la sección transversal de un espejo de multicapas de PS. El reflector está formado por subespejos de $\lambda/4$ de dos periodos cada uno (también fabricamos espejos de de 3, 4 y 5 periodos). Los índices de refracción n_{iH} y n_{iL} son dependientes de la longitud de onda y son diferentes para cada subespejo, aquí $i = 1, \dots, f$	28
3.3.	Valores de índice de refracción ($n(\lambda)$) y coeficiente de extinción ($k(\lambda)$) para las capas preparadas con 3.0 y 40.0 mA/cm ²	29

3.4.	Reflectancia experimental vs modelo teórico de espejos formados por: a) subespejos de 2 periodos y b) subespejos de 3 periodos cada uno. .	31
3.5.	Reflectancia experimental vs modelo teórico de espejos formados por: a) subespejos de 4 periodos y b) subespejos de 5 periodos cada uno. .	32
3.6.	Comparación entre espectros experimentales de los espejos de PS. El número de periodos es diferente para cada multicapa.	35
3.7.	Espectros de reflectancia experimental y teórico con índice de refrac- ción modificado de: a) $n(\lambda) - 0.5$ y b) $n(\lambda) - 0.3$. Las líneas punteadas indican el rango de longitudes de onda donde se modificó $n(\lambda)$	36
3.8.	Espectros de reflectancia experimental y teórico con índice de refrac- ción modificado de: a) $n(\lambda_v) - 0.5$ y b) $n(\lambda_v) - 0.3$. Las líneas punteadas indican el rango de longitudes de onda donde se modificó $n(\lambda)$	37
3.9.	Espectros de reflectancia experimental y teórico con índice de refrac- ción modificado de: a) $n(\lambda_f) + 0.5$ y b) $n(\lambda_{lineal})$. Las líneas punteadas indican el rango de longitudes de onda donde se modificó $n(\lambda)$	38
3.10.	Comparación entre espectros experimentales del espejo de Padé y el espejo con la relación de recurrencia [5].	41
3.11.	Espectros de reflectancia para cada distribución de longitudes de onda de Padé.	50

Introducción

El consumo de energía en una sociedad representa una medida de progreso y bienestar. El modelo económico actual exige un continuo crecimiento económico y por tanto un incremento en la demanda de energía. Puesto que las fuentes de energía fósil y nuclear son finitas y acarrear consigo importantes problemas como la contaminación y la generación de gases de efecto invernadero, en un determinado momento la demanda no podrá ser abastecida y será necesario recurrir a otras fuentes de energía: las renovables. Las fuentes de energías renovables se reponen naturalmente a una escala temporal humana y su uso se traduce a un incremento de seguridad energética, la mitigación del cambio climático y grandes beneficios económicos [1]. De esta manera es fundamental para el progreso de nuestra sociedad la investigación y el desarrollo en energías limpias, inagotables con un menor impacto para el ambiente. Al día de hoy se ha invertido mucho tiempo y recursos para este fin. Según un estudio reciente del Laboratorio Nacional de Energías Renovables de EE. UU, la energía renovable ya representa el 23 % de toda la electricidad generada en el mundo [2]. Sin embargo, es de vital importancia aumentar este porcentaje lo antes posible para ayudar a construir una sociedad sustentable que no dependa de combustibles fósiles.

Dentro de las fuentes de energía renovables se encuentra la energía solar, obtenida a partir del aprovechamiento de la radiación solar que puede ser transformada en otras formas de energía. Por ejemplo, mediante paneles fotovoltaicos se genera electricidad o usando colectores solares se obtiene energía térmica. Las diferentes tecnologías se han adaptado para tener el mayor rendimiento posible de la energía obtenida del Sol. De esta forma, el desarrollo en sistemas de concentración solar se ha vuelto muy importante, incrementando la eficiencia en la captación de la radiación para su utilización.

La mayoría de los dispositivos para concentración solar consisten en un arreglo de espejos que redireccionan la radiación solar a un transformador de energía. Los espejos utilizados deben ser altamente reflectivos para evitar pérdidas de energía y deterioro de los espejos debido a la absorción de la radiación.

Los espejos fotónicos hechos de silicio poroso (PS) son una opción viable para este propósito debido a sus adecuadas propiedades ópticas [3]. Estos espejos se componen por cristales fotónicos unidimensionales que a su vez están formados por capas alternantes de diferente índice de refracción. Al incidir una onda de luz con cierta frecuencia en un cristal fotónico, esta es reflejada totalmente debido a la estructura periódica que genera brechas de transmisión prohibida. Esto sucede porque la onda incidente es parcialmente reflejada en la interfaz de cada capa. Debido a la periodicidad de las capas las múltiples reflexiones interfieren destructivamente evitando así la propagación de la onda. De esta manera las multicapas forman un espejo [4].

A pesar de su alta calidad reflectiva se ha mostrado que espejos de PS absorben radiación y se calientan [5]. De la Mora et al. compararon el incremento de temperatura de un espejo de aluminio con uno de PS al ser sometidos a alta radiación solar, midieron un incremento de temperatura de hasta 900 °C en el espejo de PS, mostrando degradación en la muestra. Sin embargo, debido a que el aluminio tiene un punto de fusión (660.3 °C) menor al del silicio poroso , encontraron que este se degrada con más facilidad, demostrando así la viabilidad de usar espejos de PS como espejos secundarios en concentradores solares.

Motivados por estos resultados estudiamos algunas propiedades térmicas en espejos de PS [6], introduciendo un novedoso método de medición de temperatura en espejos fotónicos mediante una cámara infrarroja. Fabricamos espejos de silicio poroso, los calentamos usando radiación solar concentrada y estudiamos la propagación de calor en las muestras. Para establecer la calidad de nuestros espejos realizamos una comparación con otros espejos de materiales distintos. Utilizamos una aproximación de medio efectivo para calcular propiedades térmicas en materiales compuestos, como el PS. Con este método pudimos analizar e interpretar cualitativamente los perfiles de temperatura experimentales, sin embargo se necesitaba un mejor entendimiento de los resultados e inferimos que era necesario mejorar los espejos de PS que fabricamos para poder comparar sus propiedades ópticas con espejos de aluminio y ofrecer reflectores de alta calidad para su uso en concentración solar.

Nuestro objetivo ahora es entender mejor los datos experimentales y desarrollar un método para diseñar y posteriormente fabricar espejos altamente reflectivos hechos de multicapas de PS. Como nuestro propósito es producir espejos

que reflejen el espectro solar, para ello es necesario considerar los diferentes procesos que la luz puede llevar a cabo al incidir en un material. Estos mecanismos son dependientes de la longitud de onda de la luz y de las propiedades del material. Debido a esto es importante tomar en cuenta el coeficiente de absorción del PS en la región de longitudes de onda de nuestro interés [8]. En este estudio calculamos los espectros de reflectancia utilizando el método de matriz de transferencia [9] considerando un índice de refracción complejo. Este está relacionado al coeficiente de absorción, de manera que en las simulaciones tomamos en cuenta no sólo la energía reflejada y transmitida sino también la energía absorbida dentro de la estructura de multicapas. Esta es una propiedad que no se ha tomado en cuenta en otras investigaciones. Algunos autores han reportado estudios teóricos sobre el ampliamiento del rango de reflectividad en espejos fotónicos [10–12], pero no han mostrado validación experimental. Otros [13] han mostrado diferentes formas de diseñar los espejos de PS, pero realizaron simulaciones sin tomar en cuenta la absorción en las multicapas. Nosotros presentamos una manera alternativa y optimizada para estructurar espejos de multicapas altamente reflectivos. Así mismo validamos experimentalmente nuestro método con espectros de reflectancia que consideran absorción.

El diseño de los espejos de multicapas es de gran importancia para reflejar en un amplio rango del espectro. Los espejos de PS que construimos están formados por cristales fotónicos donde cada uno compone un subespejo que refleja una longitud de onda central. Un arreglo continuo de estos subespejos forman el espejo de PS que refleja en un rango de longitudes de onda determinado. Las longitudes de onda centrales deben ser seleccionadas de manera que los subespejos respectivos se superpongan, y generen una brecha de energía homogénea. La manera en que las longitudes de onda centrales están distribuidas determina la calidad del espejo. Se han desarrollado muchas formas distintas de distribuir las longitudes de onda centrales en una estructura de multicapas [14–16]. En trabajos anteriores utilizamos la relación de recurrencia establecida en [5] para diseñar los espejos de PS. Sin embargo las evaluaciones preliminares indicaron que era necesario incrementar la reflectividad. Impulsados a mejorar nuestros espejos para su uso en aplicaciones solares, hemos desarrollado un método optimizado para distribuir las longitudes de onda centrales en una estructura de multicapas. Es importante notar que estos métodos pueden utilizarse para diseñar espejos dieléctricos en general, no únicamente usando PS. Nuestra técnica está basada en el aproximante de Padé, un método matemático utilizado para aproximar e interpolar funciones con polinomios racionales [17]. Este método proporciona una aproximación a funciones diversas por lo que es aplicado ampliamente en difer-

entes áreas de conocimiento [18]. La manera en que elegimos la distribución de longitudes de onda óptima se basa en la construcción de un conjunto de aproximantes de Padé. Cada uno se ajusta a una distribución de longitudes de onda centrales diferente. Después simulamos el espectro de reflectancia correspondiente a cada distribución de subespejos y escogemos la que muestre la máxima reflectividad. De esta manera usamos la distribución de Padé con reflectividad máxima para la fabricación de los espejos de PS.

Fabricamos espejos altamente reflectivos diseñados con este método y comparamos su espectro de reflectancia con el modelo teórico que considera absorción. Así, mostramos la viabilidad de utilizar la técnica del aproximante de Padé para un diseño óptimo de los espejos de PS. Al comparar nuestros cálculos con los espectros experimentales encontramos que el rango de reflectancia se incrementa un poco al aumentar el número de periodos por lo que exploramos algunas conjeturas para entender este comportamiento. Hicimos pequeñas modificaciones en los valores del índice de refracción en un espejo de PS simulando un posible cambio de porosidad en algunas capas de la estructura. Evaluamos estas suposiciones mediante el uso de una función de mérito, y encontramos que la porosidad de las primeras capas aumenta debido al contacto prolongado con el HF durante el proceso de fabricación.

Esta tesis está estructurada de la siguiente manera: En el primer capítulo presentamos el trabajo que realizamos para estudiar la transferencia de calor en espejos de PS [6]. Describimos el arreglo experimental que utilizamos para someter diferentes espejos bajo radiación solar concentrada. También presentamos un método para calcular propiedades térmicas efectivas de materiales compuestos. Hacemos uso de estos cálculos para analizar cualitativamente los perfiles de temperatura experimentales y determinar la calidad de los espejos estudiados. Este trabajo con algunas contribuciones adicionales fue resumido aquí y en [7], donde presentamos un análisis más completo. Reportamos un aumento mayor de temperatura en nuestro espejo de PS comparado con uno de aluminio. Este presentó una reflectividad más alta que el espejo de multicapas de PS, absorbió menos radiación y por lo tanto tuvo un menor incremento en la temperatura.

Los resultados obtenidos nos motivan a desarrollar un método optimizado de diseño para fabricar espejos de PS más reflectivos y de mejor calidad. Este método es descrito en detalle en el capítulo 2, a partir de donde nos dedicaremos a estudiar únicamente las propiedades ópticas de los espejos. Simulamos los espectros de reflectancia teóricos considerando absorción y describimos el método de matriz de transferencia con el que los calculamos. En seguida presentamos el

método de distribución de longitudes de onda centrales de Padé y demostramos la viabilidad de utilizarlo para diseñar espejos altamente reflectivos de PS. En el capítulo 3 presentamos el método de fabricación de espejos de multicapas de PS basados en el diseño de distribución de Padé. Después mostramos la comparación entre espectros experimentales y teóricos revelando concordancia entre ambos pero con algunas diferencias. Para entender las diferencias entre espejos presentamos algunas conjeturas y mediante una función de mérito encontramos una explicación física. Finalmente exponemos las conclusiones de esta tesis en donde sintetizamos el trabajo que realizamos.

Capítulo 1

Transferencia de calor en espejos de silicio poroso

El problema de energía puede ser mejorado al considerar contribuciones de la energía solar si se desarrollan métodos adecuados para concentrar, almacenar y convertir la radiación solar. En el caso particular de dispositivos de concentración solar se utilizan materiales altamente reflectivos. Comúnmente se emplean materiales como vidrio recubierto de plata, reflectores de aluminio [19] y recientemente se propusieron espejos fotónicos [5] hechos de PS. Estos últimos tienen la ventaja de ser selectivos y reflejan longitudes de onda específicas sin interferencia de frecuencias no deseadas. El PS es un excelente material para producir espejos de Bragg [10, 14], estructuras formadas por multicapas de índice de refracción alternante que reflejan la luz alrededor de una longitud de onda central.

Debido a la creciente necesidad de nuevas y mejores tecnologías en dispositivos de concentración solar es importante el estudio de la transferencia de calor en los materiales utilizados. Los espejos de silicio poroso han mostrado ser útiles en aplicaciones solares. Un reflector de buena calidad es el que tiene la máxima reflectividad y menor absorción, consecuentemente presenta un menor incremento de temperatura al ser sometido a alta radiación solar. El objetivo de nuestro trabajo es fabricar espejos hechos de multicapas de PS con mejores propiedades ópticas para su empleo en dispositivos solares.

Primero presentamos una síntesis de nuestro trabajo anterior [6] donde ana-

lizamos algunos aspectos preliminares de la transferencia de calor en espejos de silicio poroso. Aquí incluimos nuevas aportaciones para presentar un análisis más completo y así entender los resultados obtenidos. Para esto tomamos en cuenta las propiedades difusivas de los espejos en las mediciones y logramos una mejor comparación entre las muestras, determinando finalmente que los espejos de PS deben ser mejorados optimizando su reflectancia. Esta contribución fue publicada en [7]. A continuación describimos el trabajo que realizamos para estudiar la transferencia de calor en espejos de PS.

1.1. Aspectos teóricos

El silicio poroso es un material compuesto fundamentalmente por ramas nanométricas de silicio cristalino (c-Si) rodeadas de aire. La estructura y las características físicas, como la porosidad (c), son determinadas por los parámetros de fabricación. Para estudiar la transferencia de calor en este material es necesario identificar algunas propiedades como la conductividad térmica (κ) y el calor específico a presión constante (c_p). Estas características, propias de cada material, se usan para definir la difusividad térmica de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho c_p}, \quad (1.1)$$

donde ρ es la densidad y c_p el calor específico a presión constante. Al determinar la difusividad térmica podemos conocer la tasa de cambio con que el material aumenta su temperatura al ser expuesto a una fuente de calor.

Es útil obtener valores promedio de propiedades físicas en materiales compuestos donde la microestructura es dependiente de las condiciones de preparación. El transporte de calor en medios porosos puede ser descrito usando aproximaciones de medio efectivo, ya que la longitud característica de las nanoestructuras es mucho menor que la escala en la que podemos medir la temperatura. Al usar la fórmula para la conductividad en un material de dos componentes [20] calculamos para una capa de PS la conductividad térmica efectiva (κ_{eff}), y el calor específico efectivo a presión constante multiplicado por la densidad (ρc_p). La manera en que se obtuvieron ambas expresiones utilizando una aproximación racional es explicada con detalle en [6]:

$$\kappa_{eff} = \kappa_1 \frac{1 + c(\sqrt{\frac{\kappa_2}{\kappa_1}} - 1)}{1 + c(\sqrt{\frac{\kappa_1}{\kappa_2}} - 1)}, \quad \rho c_{p_{eff}} = \rho_1 c_{p_1} \frac{1 + c(\sqrt{\frac{\rho_2 c_{p_2}}{\rho_1 c_{p_1}}} - 1)}{1 + c(\sqrt{\frac{\rho_1 c_{p_1}}{\rho_2 c_{p_2}}} - 1)}. \quad (1.2)$$

Aquí $\kappa_1 = 148 \frac{W}{K \cdot m}$ es la conductividad térmica de silicio y $\kappa_2 = 0.024 \frac{W}{K \cdot m}$ la del aire [21]. Usamos $\rho_1 = 2330 \text{ kg/m}^3$ y $c_{p_1} = 700 \text{ J/kg} \cdot K$ [5] para la densidad y el calor específico del silicio cristalino (Si), y $\rho_2 = 1.05 \text{ kg/m}^3$, $c_{p_2} = 1012 \text{ J/kg} \cdot K$ para los valores del aire [21]. Notamos que la κ de ambos materiales difieren en varios órdenes de magnitud. Lo anterior implica que el Si tiene una mejor capacidad de conducir el calor que el aire. Cuando calculamos la κ_{eff} para una capa de PS encontramos que no puede transferir el calor tan eficientemente como el silicio cristalino. Esto quiere decir que al someter ambos materiales a una fuente de calor, el PS es un mejor aislante térmico.

Hasta aquí tenemos las propiedades de una capa de PS con una porosidad dada. Como nuestro interés se centra en conocer las propiedades térmicas de espejos de PS es necesario calcular las conductividades efectivas para una estructura de varias capas. Los espejos de multicapas de PS están formados por una superposición continua de subespejos. Estos están constituidos por p bicapas (llamadas periodos) de distintas porosidades. Cada capa tiene un ancho d_1 y d_2 siendo a el ancho total del subespejo. Dado que nos interesa el transporte de calor en la dirección transversal de las capas, podemos considerar a las capas como una colección de resistencias térmicas conectadas en serie y definir una resistencia efectiva para cada subespejo. De esta manera proponemos la siguiente fórmula para describir la propiedad efectiva \mathbf{K} en un subespejo, de manera general tenemos

$$\mathbf{K} = p \frac{(e_{eff_1} d_1 + e_{eff_2} d_2)}{a}, \quad (1.3)$$

donde e_{eff_1} es la propiedad efectiva en la primer capa y e_{eff_2} en la segunda. Aquí podemos usar como $e_{eff_{1,2}}$ a la conductividad térmica o el calor específico efectivos de cada capa obtenidos de la ecuación (1.2). Es decir, podemos sustituir $e_{eff_{1,2}} = \kappa_{eff_{1,2}}$ para la capa 1 o 2 respectivamente o de la misma manera $e_{eff_{1,2}} = \rho c_{p_{eff_{1,2}}}$.

Para encontrar la propiedad efectiva total de la multicapa $\mathbf{K}_{\text{eff}_m}$ consideramos f número de subespejos y seguimos la siguiente relación:

$$\mathbf{K}_{\text{eff}_m} = \frac{K_1 a_1 + K_2 a_2 + \cdots + K_f a_f}{a_1 + a_2 + \cdots + a_f}, \quad (1.4)$$

donde a_i es el espesor y K_i es la propiedad efectiva de cada subespejo obtenida de la ecuación (1.3), $i = 1, 2, \dots, f$.

Los espejos de PS que fabricamos se encuentran sobre un sustrato de *c-Si*, es decir no son autosoportados. Para calcular la conductividad efectiva total $\mathbf{K}_{\text{m}_{\text{total}}}$ de un espejo debemos considerar el sustrato de silicio como la última capa de la estructura. De la ecuación (1.4) se consideran sólo dos elementos: la conductividad y el ancho de la multicapa de PS k_m, a_m y los mismos para el *c-Si*, k_{c-Si} y a_{c-Si} ; tenemos entonces una relación de la forma:

$$\mathbf{K}_{\text{m}_{\text{total}}} = \frac{k_m a_m + k_{c-Si} a_{c-Si}}{a_m + a_{c-Si}}. \quad (1.5)$$

Usando la ecuación (1.4) y (1.5) encontramos valores para la conductividad térmica y la capacidad calorífica efectivas para espejos de multicapas de PS y otros espejos. Utilizamos estos valores para calcular la difusividad efectiva (α_{eff}) de cada muestra usando la ecuación 1.1. El espejo de PS para el cual calculamos α_{eff} está formado por 20 subespejos de 5 periodos cada uno. Los espejos con los cuales comparamos el reflector de PS son: un espejo de segunda superficie de aluminio (Al), formado por una delgada capa de aluminio ($1.5 \times 10^{-6} m$) cubierta por un vidrio de $3 \times 10^{-3} m$; una oblea de *c-Si* y una muestra de silicio cristalino aluminizado (Si-Al). Para fines comparativos también incluimos los cálculos para una multicapa autosoportada de PS (PS_a), esta puede ser preparada como es descrito en la literatura [22]. Los resultados son mostrados en la tabla 1.1 donde se utilizó el criterio de figuras significativas.

1.2 Evolución de temperatura bajo radiación solar concentrada 10

Tabla 1.1: Valores de espesor, conductividad térmica efectiva, calor específico efectivo y difusividad térmica efectiva de las muestras.

Muestra	a (m)	κ_{eff} ($\frac{W}{K \cdot m}$)	$\rho C_{p_{eff}}$ ($\frac{J}{K \cdot m^3}$)	α_{eff} ($\frac{m^2}{s}$)
multicapa autosoportada	6.88×10^{-5}	3.18	685×10^2	4.64×10^{-5}
multicapa PS + c-Si	1.07×10^{-3}	139	153×10^4	9.06×10^{-5}
c-Si	1.00×10^{-3}	148	163×10^4	9.07×10^{-5}
Al	3.00×10^{-3}	0.91	207×10^4	4.40×10^{-7}
Si-Al	1.00×10^{-3}	148	163×10^4	9.07×10^{-5}

Los valores para α_{eff} serán utilizados en breve para interpretar los resultados obtenidos a partir de los experimentos que realizamos. En la siguiente sección describimos el procedimiento experimental para medir el perfil de temperatura de los distintos espejos y al final mostramos los resultados obtenidos.

1.2. Evolución de temperatura bajo radiación solar concentrada

El procedimiento experimental que usamos para estudiar la transferencia de calor en un espejo de PS y compararlo con otros consistió en lo siguiente: Para calentar las muestras las sometimos simultáneamente bajo radiación solar concentrada. Con una lupa (3X), para cada espejo, logramos reducir aproximadamente $5 \times 10^{-3}m$ la imagen del Sol y concentrar la radiación solar sobre las muestras. Para medir el cambio de temperatura en los materiales reflectores utilizamos una cámara infrarroja (Flir- T-300). Un esquema del arreglo experimental se muestra en la figura 1.1. Tomamos imágenes infrarrojas durante aproximadamente 4- 5 minutos en cada sesión y las analizamos utilizando el software "Therma CAM Researcher Professional 2.1".

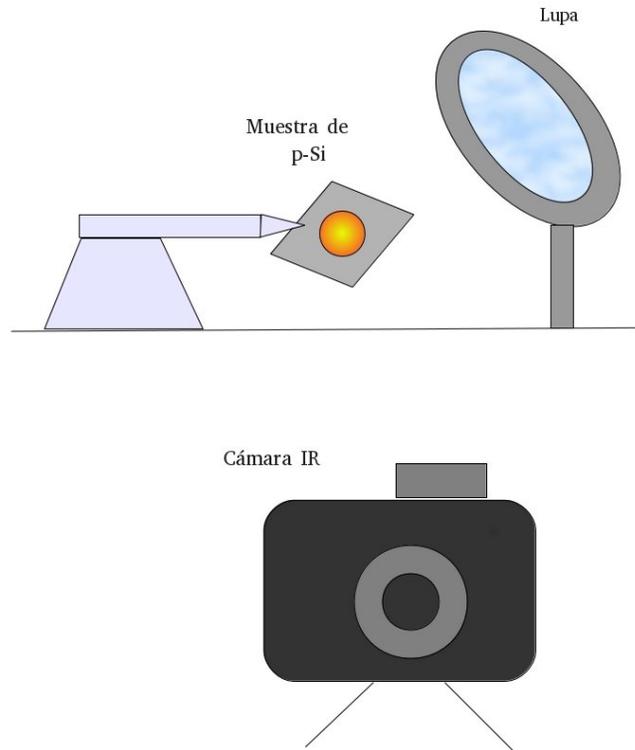


Figura 1.1: Esquema del arreglo experimental para calentar cada muestra con el Sol [6].

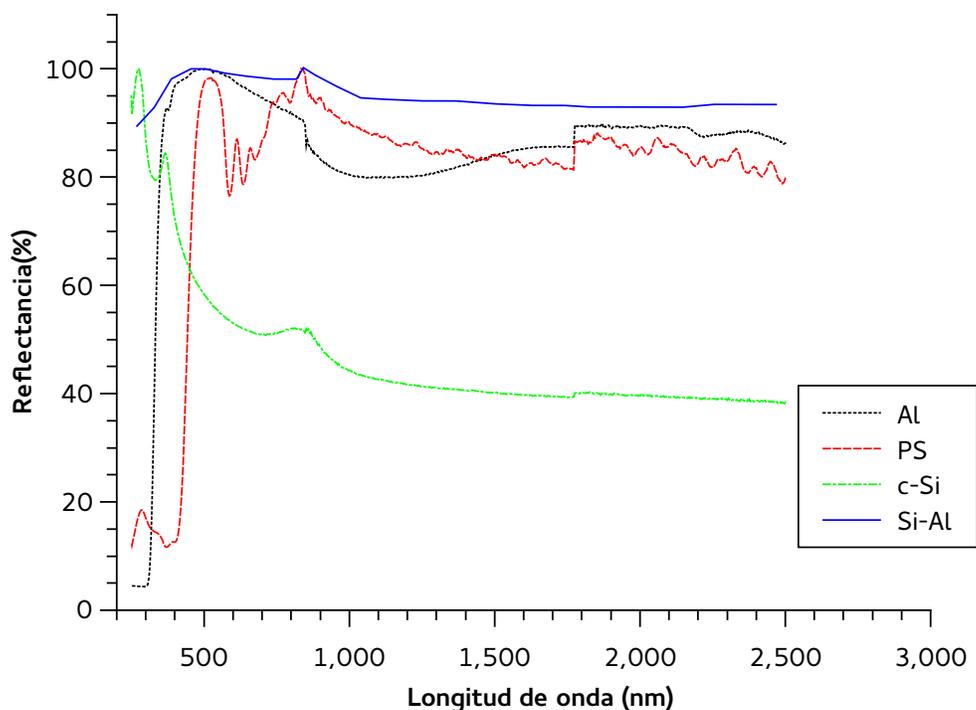


Figura 1.2: Espectro de reflectancia experimental de espejos de PS, c-Si, Al y Si-Al.

Con este arreglo experimental realizamos variadas mediciones. Primero observamos que el espejo de PS que fabricamos se calienta al ser sometido a la radiación solar a pesar de ser muy reflectivo. Medimos el espectro de reflectancia de todas las muestras para caracterizar su reflectividad, como se muestra en la figura 1.2. Después medimos el cambio de temperatura entre el espejo de PS, el espejo de aluminio (Al) y una oblea de c-Si al ser calentados simultáneamente. Los resultados indicaron un aumento de temperatura menor en el espejo de Al a pesar de ser menos reflectivo que el espejo de PS. Esto se debe a que la muestra de Al es tres veces más masiva que las otras dos y requiere más energía para aumentar 1 grado centígrado su temperatura. Para fines comparativos más acertados fabricamos mediante evaporación un espejo de c-Si aluminizado (Si-Al). Este espejo tiene el mismo tamaño que los demás, de manera que intercambiamos el espejo de Al por el de Si-Al. Realizamos mediciones de la misma manera que antes. Se presentaron algunas dificultades experimentales, como la irregular

1.2 Evolución de temperatura bajo radiación solar concentrada 13

medición inicial de temperatura o las condiciones ambientales desfavorables. Los resultados que obtuvimos no eran muy claros y reportamos únicamente conclusiones cualitativas [6]. Aquí presentamos un análisis diferente que nos permite entender mejor los resultados obtenidos.

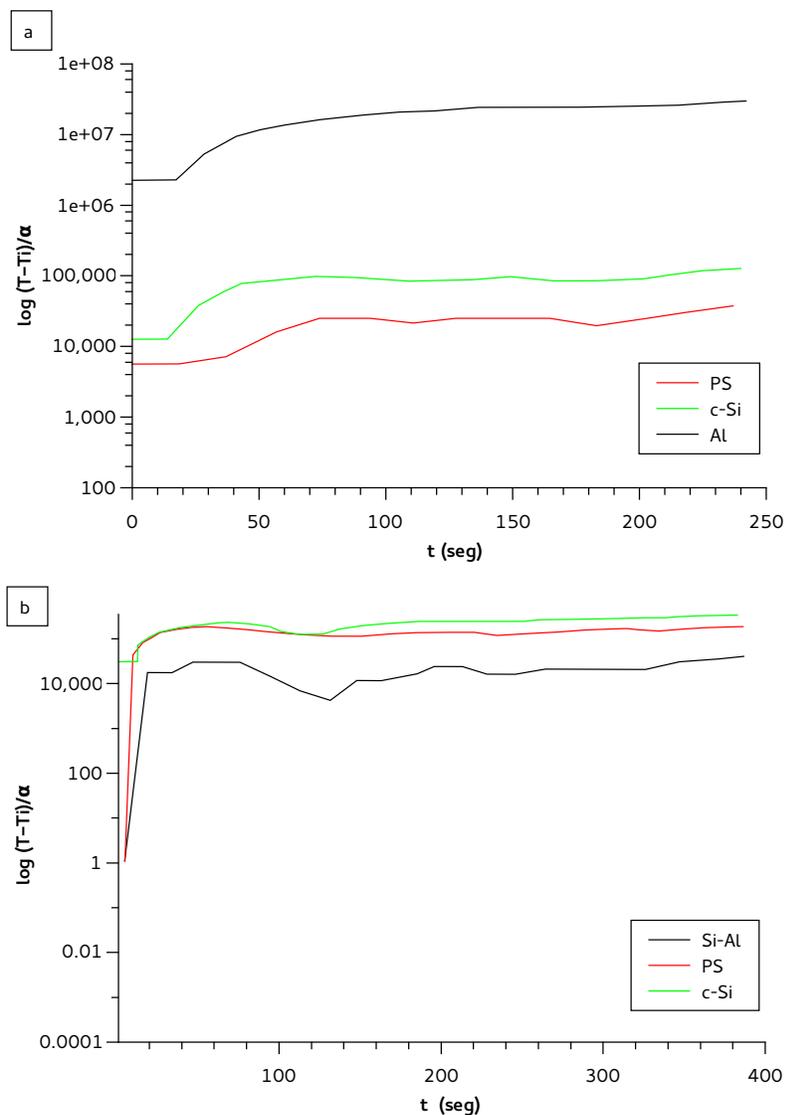


Figura 1.3: Medición de Temperatura de tres espejos: a) Al, PS y c-Si b) Si-Al, PS y c-Si.

Presentamos un análisis más completo al tomar en cuenta los cálculos de la difusividad efectiva en cada medición de temperatura. De esta manera mostramos ahora resultados independientes de las condiciones iniciales y considerando las propiedades difusivas del material $\Delta T/\alpha_{effj}$. Aquí ΔT es la diferencia entre la temperatura y el valor inicial T_i y α_{effj} la difusividad efectiva de cada muestra j obtenidos a partir de los cálculos de medio efectivo descritos en la sección anterior y resumidos en la tabla 1.1. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1.3. En la figura a) podemos ver que el espejo de PS disipa el calor mejor que los espejos de Al y c-Si. Se discutió en la tesis [6] que el espejo de Al era mejor espejo a temperaturas bajas que las demás muestras. Sin embargo, al tomar en cuenta las propiedades difusivas del material, como mostrado en la figura 1.3 aquí hemos demostrado que el espejo de PS es de mayor calidad.

Por otro lado, el espejo de Si-Al muestra un incremento de temperatura menor que los reflectores de PS y c-Si, figura 1.3b). Podemos explicar esto al presentar la siguiente relación, obtenida de los resultados de la tabla 1.1, entre los valores de α_{effj} para cada muestra

$$\alpha_{effAl} < \alpha_{effPSa} < \alpha_{effPS} < \alpha_{effc-Si} = \alpha_{effSi-Al}.$$

Esto implica que el Si-Al disipa la radiación absorbida con más eficiencia y se calienta menos. A pesar de que el c-Si y el Si-Al presentan valores similares, observamos que el Si-Al no incrementa tanto su temperatura como el c-Si. Esto puede estar relacionado a la alta reflectividad del espejo de Si-Al, que sobrepasa la reflectancia del c-Si y además es comparable con el espectro del espejo de PS, ver figura 1.2. Sin embargo, es importante enfatizar que ningún espejo con aluminio puede trabajar a temperaturas mayores a 800 °C ya que sobrepasa el punto de fusión del material.

Nuestro propósito es ahora diseñar y fabricar espejos de PS de mejor calidad, más reflectivos y que puedan competir con el Si-Al ya que ellos si pueden trabajar a temperaturas mayores a 800 °C. El desafío al que nos enfrentamos radica en proponer un método optimizado para la producción de reflectores hechos de multicapas de PS para su uso en aplicaciones solares. En el siguiente capítulo planteamos las bases de la metodología que utilizamos para el diseño y posteriormente para la fabricación de espejos altamente reflectivos de PS.

Capítulo 2

Aproximante de Padé y diseño de espejos fotónicos

En los dispositivos de concentración solar se utilizan espejos secundarios para evitar obstrucción de rayos y para simplificar la estructura. Ya mencionamos anteriormente que es posible utilizar espejos fotónicos hechos de silicio poroso (PS) para este propósito. Así mismo estudiamos algunos aspectos de la transferencia de calor en reflectores de PS. En el capítulo anterior mostramos la necesidad de producir espejos de PS más reflectivos para un mejor desempeño.

Los reflectores que nos interesa diseñar son para aplicaciones solares, de manera que deben reflejar el espectro solar. Para esto es necesario considerar la transmitancia, reflectancia y la absorción en la estructura de multicapas que forma al espejo fotónico. Los espectros que describen la cantidad de energía que es reflejada o transmitida en una superficie pueden calcularse mediante el método de matriz de transferencia [9]. Para tomar en cuenta la energía absorbida en el material es necesario incluir el índice de refracción complejo. En los cálculos de espectros de reflectancia que hacemos en este estudio utilizamos este método considerando la absorción.

Espejos de PS altamente reflectivos y que cubren un amplio rango del espectro pueden construirse con un arreglo continuo de subespejos de Bragg, donde cada subespejo refleja alrededor de una longitud de onda central. La superposición de los espejos cubren un rango de frecuencias que es determinado según la aplicación

deseada. La manera en que están ordenadas las longitudes de onda centrales de cada subespejo es muy importante para producir un reflector de alta calidad. En este capítulo desarrollamos un método para distribuir las longitudes de onda centrales basado en el aproximante de Padé. Primero esbozamos el cálculo de reflectancia con absorción para después explicar el método para los subespejos. Finalmente mostramos la efectividad de usar nuestra técnica para el diseño de espejos de multicapas al compararla con otras formas de distribución.

2.1. Espectros de reflectancia considerando absorción

La transmitancia y la reflectancia son capacidades propias de materiales que interactúan con la luz. Para el diseño de estructuras de multicapas es necesario conocer los espectros de reflectancia, transmitancia y tomar en cuenta la absorción en el material. Los espectros se pueden calcular usando la teoría de matriz de transferencia que consiste en analizar los campos electromagnéticos totales y las condiciones de contorno al incidir en un material. De acuerdo a esta teoría, la propagación del campo eléctrico \mathbf{E} en una multicapa es representado por una matriz \mathbf{M} :

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} E_{(l+1)} \\ H_{(l+1)} \end{bmatrix}, \quad (2.1)$$

donde E_I , H_I , $E_{(l+1)}$, $H_{(l+1)}$ son las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético en la primer y última interfaz respectivamente. Aquí l representa el número de capas de la estructura. La matriz de transferencia \mathbf{M} está dada por el producto de las matrices características \mathbf{M}_{d_j} de cada capa $j = 1, 2, \dots, l$:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{d_1} \mathbf{M}_{d_2} \cdots \mathbf{M}_{d_l}. \quad (2.2)$$

Para obtener la expresión de una de estas matrices se considera una onda linealmente polarizada, con cierta longitud de onda λ , que incide en un medio dieléctrico (una capa de PS por ejemplo). De las ecuaciones de Maxwell se derivan las condiciones de frontera, que en este caso implican que las componentes tangenciales de los campos eléctrico \mathbf{E} y magnético $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu$ sean continuas a través de las interfaces de los medios. Al tomar en cuenta que una onda transversal que atraviesa una película delgada experimenta un cambio de fase, se obtiene la expresión para la matriz característica de una capa. La deducción matemática

de esta descripción es detallada por Hecht en [9]. Se define entonces la matriz característica como:

$$\mathbf{M}_{d_j} \equiv \mathbf{M}_{d_j}(n_j, \lambda) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi n_j d_j}{\lambda}\right) & i \sin\left(\frac{2\pi n_j d_j}{\lambda}\right)/Y_j \\ Y_j i \sin\left(\frac{2\pi n_j d_j}{\lambda}\right) & \cos\left(\frac{2\pi n_j d_j}{\lambda}\right) \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Donde el índice de refracción y el espesor de la capa j son n_j y d_j . Al considerar un campo eléctrico transversal (TE) a incidencia normal se determina Y_j como:

$$Y_j = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_j. \quad (2.4)$$

Aquí ϵ_0 y μ_0 son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética en el vacío.

Estamos interesados en construir una multicapa de f número de subespejos con p número de periodos cada uno compuestos por capas de alto (H) y bajo (L) índice de refracción. Entonces, la matriz de transferencia para una estructura de este tipo está dada por:

$$\mathbf{M} = (\mathbf{M}_{d_H(1)}\mathbf{M}_{d_L(1)})^p (\mathbf{M}_{d_H(2)}\mathbf{M}_{d_H(2)})^p \cdots (\mathbf{M}_{d_H(f)}\mathbf{M}_{d_H(f)})^p. \quad (2.5)$$

Al reformular la ecuación 2.1 en términos de las condiciones de frontera y al expandir las matrices resultantes se obtienen las siguientes relaciones:

$$1 + r = m_{11}t + m_{12}Y_s t \quad (2.6)$$

y

$$(1 - r)Y_0 = m_{21}t + m_{22}Y_s t, \quad (2.7)$$

donde Y_a representa el medio incidente (aire) y Y_s a la interfaz con el sustrato; r y t son los coeficientes de reflexión y transmisión, o también llamados coeficientes de Fresnell. Resolviendo el sistema de ecuaciones se puede escribir el coeficiente de reflexión en términos de los elementos m_{ij} de $\mathbf{M}_{,,}$ entonces

$$r = \frac{Y_a m_{11} + Y_a Y_{(l+1)} m_{12} - m_{21} - Y_{(l+1)} m_{22}}{Y_a m_{11} + Y_a Y_{(l+1)} m_{12} + m_{21} + Y_{(l+1)} m_{22}}. \quad (2.8)$$

La reflectancia está dada por

$$R = |r|^2.$$

La reflectividad es usualmente simulada considerando solamente la parte real del índice de refracción complejo $\eta(\lambda)$, de manera que no se toma en cuenta la absorción. Sabemos que en la región de 300 a 1000 nm, las capas de PS presentan alta absorción [8] y como nos interesa fabricar espejos que reflejen en esa región, es necesario considerar un índice de refracción complejo en nuestros cálculos. Esto se estima al introducir ($\eta(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$) en los elementos de la matriz de transferencia, aquí k es el coeficiente de extinción, relacionado al coeficiente de absorción.

En algunos casos, el considerar absorción ha sido un obstáculo ya que la matriz de transferencia se vuelve numéricamente inestable. Esto puede suceder para longitudes de onda cortas o espesores grandes cuando se incluye el índice de refracción complejo en los cálculos [23]. Para determinar si este problema, llamado problema 3Ω , afectó nuestros cálculos de reflectancia comparamos las simulaciones obtenidas del método de matriz de transferencia con cálculos de una matriz híbrida \mathbf{H} . Este método alternativo es numéricamente estable en cualquier región y espesor [24, 25]. Los espectros obtenidos de ambos métodos no muestran diferencias significativas entre ellos, de manera que podemos confiar en nuestros resultados. Este problema se analiza con más detalle en la tesis de J.Gómez-Ocampo [26].

Para obtener la reflectancia de un espejo de multicapas sólo se necesita calcular la matriz característica de cada capa, multiplicarlas iterativamente y usar los elementos de la matriz de transferencia en la ecuación (2.8). Mediante un programa de cómputo en Mathematica [27] (mostrado en el Apéndice A) introducimos los valores necesarios para el cálculo de la reflectancia para cada longitud de onda de cada subespejo y así obtenemos el espectro de reflectancia dependiente de $\eta(\lambda)$ y λ para una estructura de multicapas.

A continuación presentamos el método que desarrollamos para ordenar las longitudes de onda centrales en una estructura de multicapas. Utilizamos el método de matriz de transferencia descrito aquí para calcular el espectro de reflectancia para cada distribución de longitudes de onda y subsecuentemente escoger la que presente una máxima reflectividad para la fabricación de los reflectores.

2.2. Distribución de longitudes de onda centrales de Padé

El aproximante de Padé es un método matemático de aproximación que tiene notables propiedades analíticas y numéricas. Tiene un rango de convergencia menos restrictivo que otras aproximaciones, por lo que presenta con frecuencia un mejor ajuste [28]. Normalmente se utiliza cuando hay una función fundamental que se quiere conocer. En este método, la serie de potencias del aproximante de Padé coincide con la serie de potencias de la función que está aproximando, y ha demostrado ser muy útil en la obtención de información cualitativa en muchos problemas de ciencias aplicadas [17]. Está definido como la razón de dos polinomios construidos de los coeficientes de la expansión de series de potencias. Sea $F(x)$ una función:

$$F(x) \equiv \sum_{i=0}^{\infty} c_i x^i. \quad (2.9)$$

Así una función racional dada por

$$R(x) \equiv \frac{p(x)}{q(x)}, \quad p(x) = \sum_{i=0}^m a_i x^i, \quad q(x) = \sum_{i=0}^n b_i x^i. \quad (2.10)$$

es llamada aproximante de Padé (m, n) de la función $F(x)$. Si la función y sus derivadas son continuos en $x=0$:

$$R(0) = F(0), \quad \frac{d^k}{dx^k} R(x)|_{x=0} = \frac{d^k}{dx^k} F(x)|_{x=0}, \quad k = 1, 2, \dots, m+n. \quad (2.11)$$

Entonces la función racional $R(x)$ tiene $m + n + 1$ ecuaciones, y $m + n + 2$ coeficientes desconocidos y el sistema está indeterminado. Para subsanar esto se utiliza comúnmente la normalización $b_0 = 1$ que además implica que $q(0) \neq 0$.

Los reflectores de multicapas que queremos diseñar están conformados por una superposición continua de f subespejos, cada subespejo s refleja una longitud de onda central diferente. Usamos el método de aproximante de Padé para encontrar la longitud de onda central para cada subespejo $\lambda(s)$. Por simplicidad usamos la aproximación de Padé $(1, 1)$ y la ecuación (2.10) queda como

$$\lambda(s) = \frac{a + a_1 s}{1 + b_1 s}. \quad (2.12)$$

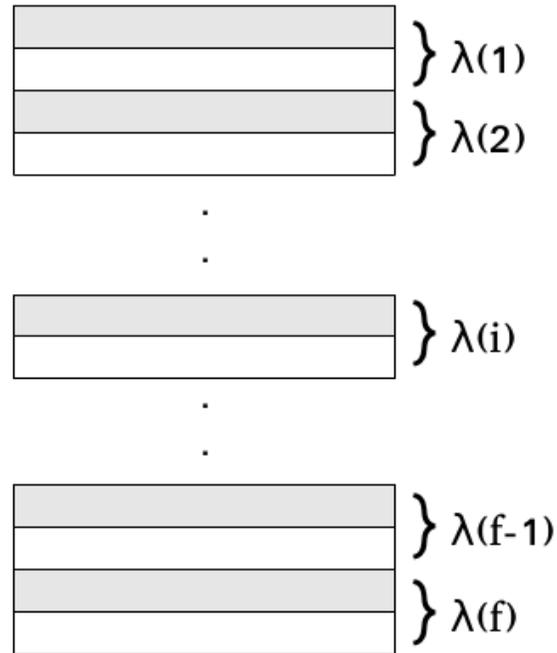


Figura 2.1: Esquema de f subespejos de dos periodos cada uno. Cada subespejo s refleja una longitud de onda central $\lambda(s)$, aquí $s = 1, 2, \dots, f-1, f$.

El sistema de ecuaciones que proponemos para ser resuelto y encontrar la distribución de longitudes de onda es

$$\lambda(1) = \frac{a + a_1 1}{1 + b_1 1}, \quad \lambda(i) = \frac{a + a_1 i}{1 + b_1 i}, \quad \lambda(f) = \frac{a + a_1 f}{1 + b_1 f}. \quad (2.13)$$

Aquí a , a_1 y b_1 son los coeficientes desconocidos, $\lambda(1)$ y $\lambda(f)$ son las longitudes de onda centrales del primer y último subespejo, dado por el rango deseado y $\lambda(i)$ es una longitud intermedia. Un esquema de los subespejos y sus respectivas longitudes de onda centrales es mostrado en la figura 2.1. El número de subespejos es seleccionado dependiendo del rango que longitudes de onda que se desean reflejar. Las oscilaciones del espectro de reflectancia se reducen cuando incrementa el número de subespejos, mejorando la calidad del reflector.

La longitud de onda del subespejo intermedio i puede tomar cualquier valor en el rango de longitudes de onda dado, de manera que para cada $\lambda(i)$ se puede

construir una función $\lambda(s)$ diferente. Dando un valor a $\lambda(i)$ se puede resolver el sistema de ecuaciones (2.13) y se obtienen las longitudes de onda de cada subespejo del reflector. Sin embargo, necesitamos saber cual valor de $\lambda(i)$ corresponde a la distribución de longitudes de onda que presente la mayor reflectividad. Para esto desarrollamos un programa computacional en Mathematica mostrado en el Apéndice A. Aquí escogemos el espejo intermedio como $i = f/2$ y damos valores discretos a $\lambda(i)$ en el rango $\lambda(1) < \lambda(i) < \lambda(f)$ en pasos de 5. Para cada valor de $\lambda(i)$ dado se obtienen valores para a , a_1 y b_1 . En cada caso se usa la ecuación (2.12) para construir una función que se ajusta a la distribución de longitudes de onda de cada subespejo. En cada subespejo, cada capa satisface la condición del cuarto de onda del camino óptico $(nd)_{H,L} = \lambda(s)/4$. Aquí n y d son el índice de refracción y el espesor de cada capa, los subíndices H y L indican alto y bajo índice de refracción. El programa en Mathematica calcula un espectro de reflectancia para cada distribución de longitudes de onda, obteniendo así un conjunto de espectros diferentes. Cada espectro de reflectancia cubre el mismo rango de longitudes de onda y al calcular el área bajo cada curva podemos determinar cual espectro es más reflectivo al escoger el espectro con el valor de la integral más alto. Para esto se hace una interpolación lineal a cada espectro y después se realiza una integración numérica. La distribución $\lambda(s)$ asociada al valor máximo de la integración será usada para la fabricación del espejo de multicapas de PS.

2.2.1. Comparación de distribuciones

Nos interesa ahora ilustrar nuestro método de Padé y determinar si es una técnica efectiva para diseñar espejos con alta reflectividad. Para esto realizamos una comparación entre diferentes distribuciones de Padé, una relación lineal y la fórmula de recurrencia que utilizamos en trabajos anteriores dada por: $\lambda_{s+1} - \lambda_s = 2s(\lambda_f - \lambda_1)/f(f+1)$ [5]. Establecemos el rango de reflectancia entre $\lambda(1) = 400$ nm y $\lambda(f) = 2000$ nm para un espejo formado por 20 subespejos de 5 periodos cada uno. La primera distribución de Padé es calculada usando $\lambda(i) = 1466$, la siguiente con $\lambda(i) = 600$ y la última con $\lambda(i) = 1700$. Cada valor de $\lambda(i)$ da una distribución de longitudes de onda diferente, por ejemplo con $\lambda(i) = 1200$ se obtiene la relación lineal. Las diferentes distribuciones de longitud de onda centrales están mostradas en la figura 2.2. La distribución de Padé, con $\lambda(i) = 1466$, presenta la máxima reflectividad. Esto fue determinado siguiendo el método de optimización descrito antes.

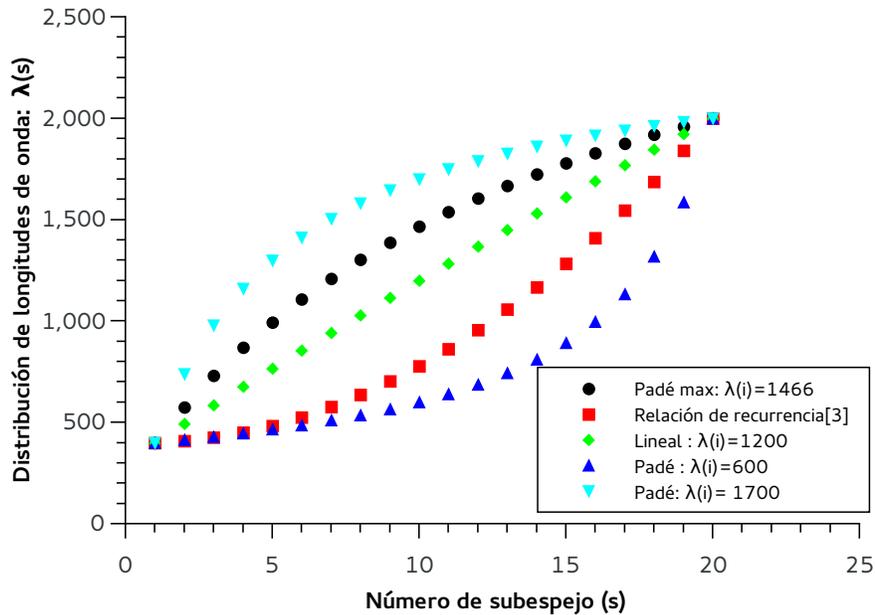


Figura 2.2: Comparación entre distribuciones de longitud de onda: La distribución de Padé $\max(\lambda(i) = 1466)$, que muestra la reflectividad máxima, la relación de recurrencia [5], una distribución lineal ($\lambda(i) = 1200$) y las distribuciones de Padé con $\lambda(i) = 600$ y $\lambda(i) = 1700$.

Tabla 2.1: Integración numérica para las distintas distribuciones de longitudes de onda.

$\lambda(s)$	Valores de integración ($\times 10^3$)
Padé \max_{1466}	164
Relación de recurrencia	148
Lineal	160
Padé $_{600}$	143
Padé $_{1700}$	162

Los espectros de reflectancia teóricos correspondientes a cada distribución de longitudes de onda son calculados usando el método de matriz de transferencia. Para cada curva hicimos una integración numérica y comparamos los valores

obtenidos en la tabla 2.1. El valor más alto corresponde a la distribución de Padé máx, esta fue obtenida siguiendo nuestro método optimizado de Padé.

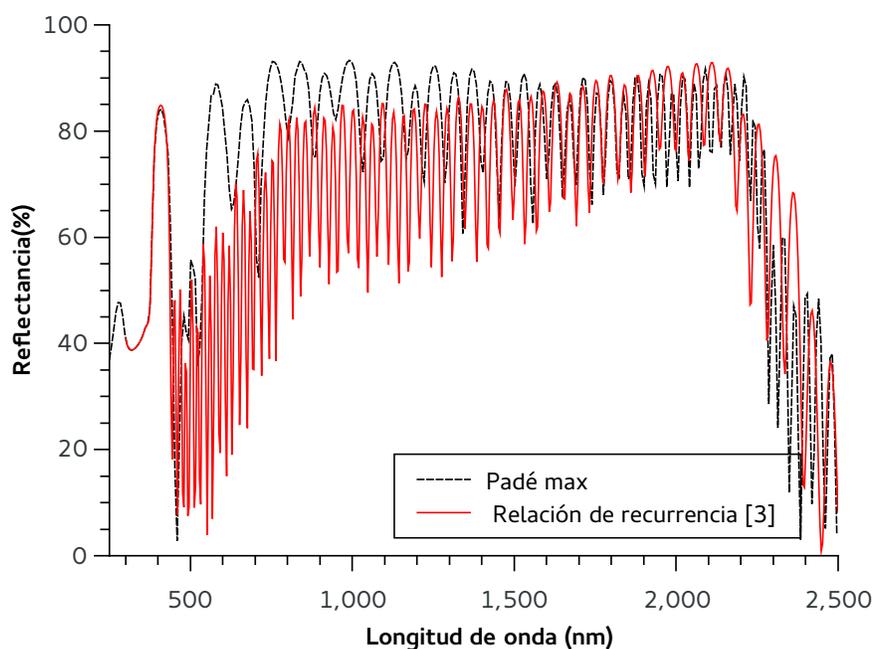


Figura 2.3: Espectros de reflectancia teóricos correspondientes a la distribución máxima de Padé y la relación de recurrencia [5].

Como ya mencionamos antes, los espejos que hicimos en trabajos anteriores para el estudio de transferencia de calor en [6] fueron fabricados siguiendo la relación de recurrencia [5]. Aquí hemos hecho la comparación entre espejos con las mismas características (número de subespejos, periodos y rango de reflectancia), pero siguiendo distribuciones de longitud de onda diferentes. En la figura 2.3 presentamos la comparación entre los espectros de reflectancia teóricos correspondientes a la distribución de Padé máxima y la relación de recurrencia. El espejo de Padé tiene una alta reflectancia en casi todo el rango de longitudes de onda y la mayor mejora ocurre a longitudes de onda cortas donde el PS presenta alta absorción. En el siguiente capítulo mostramos la comparación de los espectros experimentales correspondientes a estos dos espejos. Al integrar cada curva de reflectancia hemos mostrado que el espejo de Padé max es más reflectivo

que los demás y logramos incrementar la reflectividad de nuestros espejos en un 10%. Así podemos demostrar la efectividad de nuestra técnica y la manera en que optimiza la reflectividad de los espejos. Mostramos en el siguiente capítulo como utilizamos nuestro método para fabricar espejos altamente reflectivos de PS.

Capítulo 3

Espejos de silicio poroso

El silicio poroso (PS) es un material que se puede utilizar para fabricar espejos fotónicos debido a las diversas propiedades ópticas que presenta [3]. La producción del PS se realiza mediante un proceso de anodizado electroquímico de silicio cristalino (c-Si), utilizando una solución de ácido fluorhídrico (HF) como electrolito. La estructura del PS depende de las condiciones de fabricación, de manera que se pueden obtener distintas características del material. Esto nos permite proponer diferentes estructuras y fabricarlas de acuerdo a nuestras necesidades. En este trabajo fabricamos espejos de multicapas hechos de PS siguiendo el diseño propuesto en el capítulo anterior por el método de distribución de Padé. En este capítulo se describen los detalles de fabricación de espejos de PS, presentamos los espectros experimentales y teóricos de los reflectores y los comparamos usando una función de mérito.

3.1. Silicio poroso

El PS es un material nanoestructurado formado por columnas muy delgadas de silicio cristalino (c-Si) rodeadas de aire. La estructura y morfología del PS son muy similares a los de un coral o una esponja. Debido a sus variadas propiedades ópticas es un material utilizado en cuantiosas aplicaciones [29]. Se pueden fabricar espejos [14], filtros [30], sensores [31], guías de onda [32], entre muchos otros. Es un excelente material para producir espejos fotónicos unidimensionales como

espejos de Bragg. Esto se debe a que las multicapas de PS tienen un alto contraste de índice de refracción entre capas, de manera que la calidad fotónica es buena [33].

El PS se produce por ataque electroquímico de c-Si en presencia de un electrolito con HF. La estructura del PS depende de los parámetros de preparación, tales como la composición del electrolito, el tipo de sustrato, la densidad de corriente, etc. En particular, la porosidad y el espesor de una capa de PS dependen de la densidad de corriente aplicada y el tiempo de anodizado [14]. El proceso de formación del PS es complejo ya que intervienen varios parámetros. Debido a esto se han propuesto muchos modelos para describir los mecanismos de formación del PS, sin embargo el más aceptado es el de Lehmann y Gösele. Es bien sabido que para que se realice el ataque electroquímico y la formación de poros es necesaria la presencia de huecos electrónicos. Lehmann y Gösele propusieron que al inducir un campo eléctrico (**E**) se oxidan los átomos de Silicio de la superficie permitiendo a un ion de fluor (formado en la solución de HF debido a la corriente eléctrica) que los ataque generando los poros. Este proceso se repite hasta que el flujo de corriente se detiene. Debido al campo **E** los huecos se mantienen en la punta de los poros formados, de manera que el ataque es favorecido en la dirección del crecimiento del poro. La consideración principal es que una capa de PS ya formada no es afectada si se comienza un nuevo ataque electroquímico con condiciones diferentes. Esto nos permite fabricar multicapas de PS con capas de porosidades diferentes. Al ser aumentada la densidad de corriente se obtienen capas de mayor porosidad. El índice de refracción del sustrato original es modificado debido a la porosidad generada durante el ataque electroquímico, posibilitando una estructura de multicapas con índices de refracción diferentes. De esta forma podemos producir diversas estructuras de multicapas modificando únicamente las condiciones de fabricación. A continuación describimos el proceso de fabricación para realizar espejos de multicapas de PS.

3.2. Fabricación de espejos de PS

Para la fabricación de nuestros espejos usamos sustratos de c-Si tipo p, impurificados con Boro, con orientación (100) y una resistividad de $0.001\text{-}0.005\Omega\cdot\text{cm}$. En una de las caras de la oblea de c-Si depositamos mediante evaporación una película delgada de aluminio. Para obtener un contacto eléctrico óptimo se hornea a 500°C en una atmósfera de Nitrógeno. La muestra se coloca sobre una placa de cobre en una celda de teflón en donde se realiza el ataque electroquímico.

Un esquema del arreglo experimental es mostrado en la figura 3.1. La placa de cobre actúa como ánodo y usamos una malla de platino situada a cierta distancia sobre la oblea de c-Si como cátodo. Entre ambos electrodos hay una diferencia de voltaje controlada que genera una densidad de corriente constante. Al controlar la densidad de corriente podemos alternar la secuencia de capas de diferentes porosidades, permitiendo así la fabricación de multicapas con un potencial periódico.

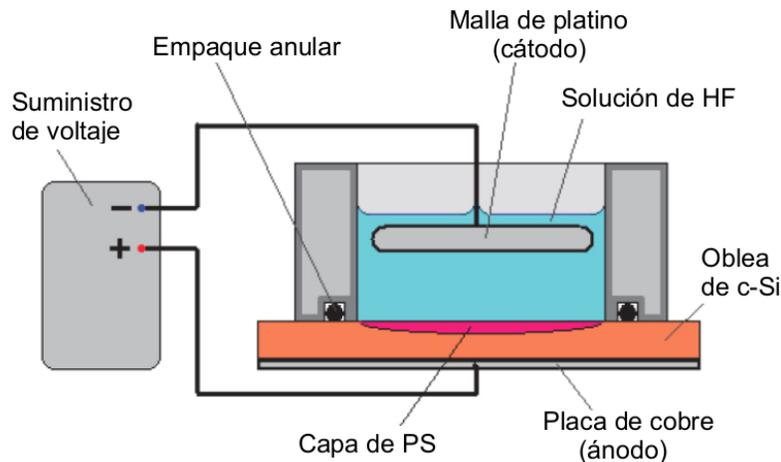


Figura 3.1: Arreglo experimental para la fabricación de PS [35].

El anodizado electroquímico comienza cuando se aplica la densidad de corriente entre la oblea de c-Si y el electrolito. Este está formado por etanol, HF y glicerina en una concentración de volumen 7: 3: 1. Las capas de alta y baja porosidad se producen al alternar la densidad de corriente entre 3.0 y 40.0 mA/cm^2 respectivamente. Como consecuencia las capas presentan índices de refracción diferentes.

Para formar un espejo de multicapas se necesita un arreglo continuo de f subespejos. Cada subespejo está diseñado para reflejar una longitud de onda central diferente y está formado por capas alternantes de índice de refracción alto (n_H) y bajo (n_L) llamados periodos. En cada capa la luz recorre un camino óptico (nd) donde se debe cumplir la condición del cuarto de longitud de onda: $\lambda(s)/4 = n_H d_H = n_L d_L$. Aquí d_H y d_L son los espesores de las capas, que se controlan mediante el tiempo de aplicación de la corriente y son determinados por la condición antes mencionada. En la figura 3.2 se muestra un esquema de la

estructura de multicapas. La distribución de longitudes de onda centrales de los subespejos es de gran importancia para construir espejos altamente reflectivos. Para esto usamos la $\lambda(s)$ obtenida del método de distribución de Padé. También necesitamos la parte real del índice de refracción ($n(\lambda)$) para cada capa de alta y baja porosidad para calcular su espesor usando la condición del cuarto de longitud de onda.

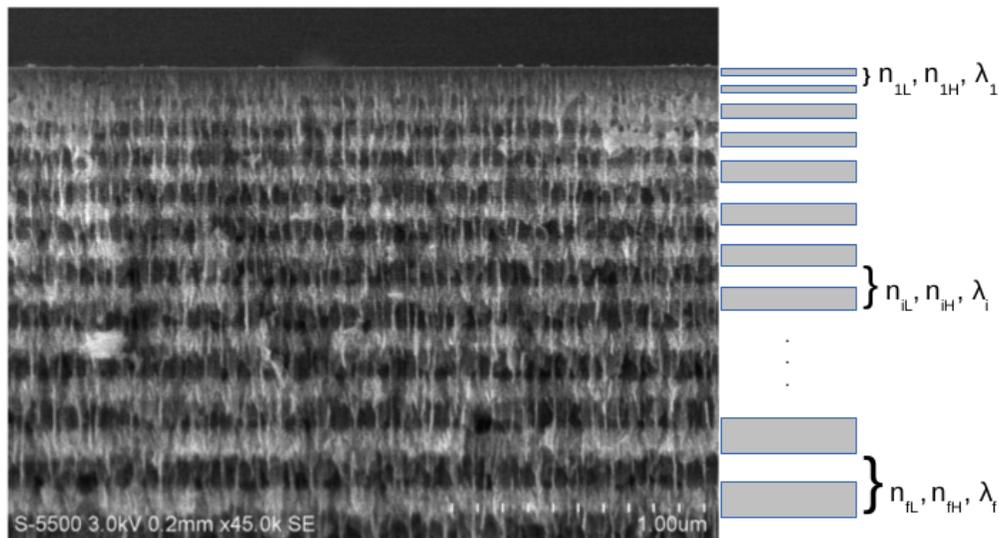


Figura 3.2: Imagen SEM y esquema de la sección transversal de un espejo de multicapas de PS. El reflector está formado por subespejos de $\lambda/4$ de dos periodos cada uno (también fabricamos espejos de de 3, 4 y 5 periodos). Los índices de refracción n_{iH} y n_{iL} son dependientes de la longitud de onda y son diferentes para cada subespejo, aquí $i = 1, \dots, f$.

El índice de refracción del PS es una función compleja de la longitud de onda y de la porosidad. Los índices de refracción ($n(\lambda)$) y los coeficientes de extinción ($k(\lambda)$) para las capas preparadas con 3.0 y 40.0 mA/cm^2 fueron determinados mediante una técnica de elipsometría espectroscópica (SE) en el IER-UNAM. Los datos obtenidos se muestran en la figura 3.3. Se utilizó un elipsómetro marca Horiba Yobin Yvon DH10 a un ángulo de incidencia de 70° en un rango de energía de 1.5 a 5.0 eV (248 - 827 nm). Para el proceso de ajuste de datos se utilizó el software DeltaPsi 2was. El método de ajuste considera un modelo óptico que aproxima la estructura columnar observado en el PS a una capa

uniaxial anisotrópica. Se considera la capa formada por c-Si y aire por el método de aproximación de medio efectivo de Bruggeman [34]. En el caso óptico se usó el método de Bruggeman en lugar del método de resistencias en serie que se utilizó en el transporte de calor. Esto se debe a que las longitudes de onda ópticas si pueden ser comparables con la estructura del PS. Aunque siguen siendo todavía de diferentes órdenes, una aproximación de medio efectivo es adecuada. A partir de una interpolación lineal de los datos obtenidos se generó una función compleja $\eta(\lambda)$ que utilizamos para el diseño y en la fabricación de los espejos de PS. Es muy importante notar que dado que hay una gran cantidad de cálculos involucrados con los datos experimentales no es adecuado utilizar la propagación de errores, por lo tanto en todo el trabajo hemos considerado el criterio de cifras significativas, cuidando que todas nuestras mediciones tengan al menos tres cifras significativas.

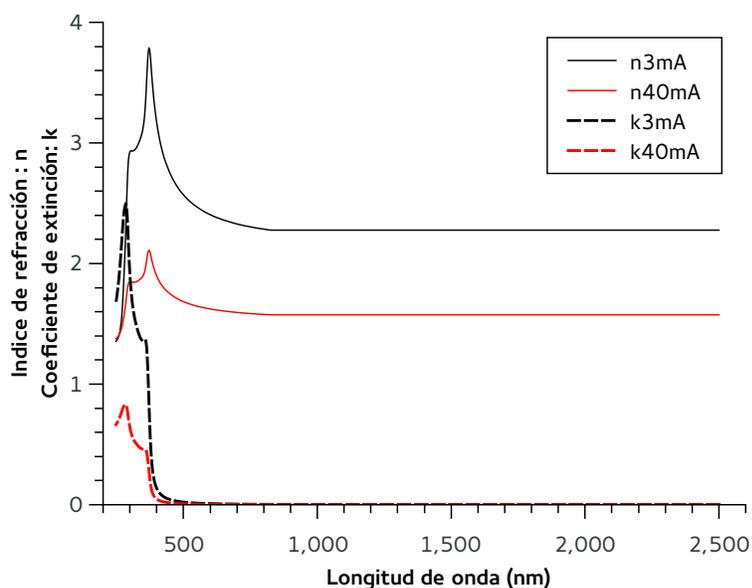


Figura 3.3: Valores de índice de refracción ($n(\lambda)$) y coeficiente de extinción ($k(\lambda)$) para las capas preparadas con 3.0 y 40.0 mA/cm^2 .

En la siguiente sección presentamos los espectros experimentales de los espejos de PS que fabricamos. Los resultados experimentales son comparados con nuestro modelo teórico y validados usando una función de mérito.

3.3. Comparación entre espectros experimentales y teóricos

Como ya hemos mencionado, los espejos de PS están formados por un arreglo continuo de subespejos, donde cada subespejo refleja una longitud de onda central distinta. Los espejos que fabricamos consisten en 20 subespejos cada uno. Para encontrar la longitud de onda central de cada subespejo seguimos el método de distribución de Padé descrito antes. El rango de reflectancia está determinado por las longitudes de onda inicial $\lambda(1) = 400$ nm y final $\lambda(f) = 2000$ nm. Dado que el número de subespejos es $f = 20$ seleccionamos $i = 10$. Reportamos cuatro espejos con estas mismas características. La diferencia entre ellos es el número de periodos que hay en cada subespejo: 2, 3, 4 y 5 periodos. Así mismo determinamos los valores de $\lambda(10)$ según el método de optimización de Padé y es distinto para cada espejo. Para el espejo de 2 periodos $\lambda(10) = 1256$, para el de 3 periodos $\lambda(10) = 1351$, la longitud de onda intermedia para el de 4 periodos es $\lambda(10) = 1501$ y para el de 5 periodos $\lambda(10) = 1466$.

Medimos el espectro de reflectancia utilizando un espectrofotómetro UV- Vis-IR (Shimadzu UV1601). Los espectros obtenidos son los espectros típicos adquiridos después de medir varios espejos fabricados con las mismas características. De manera general, la reflectancia se reporta como un valor porcentual, en donde el 100 % corresponde al valor máximo de reflexión de un espejo de alta calidad (espejo estándar de aluminio adecuado para el equipo Shimadzu UV1601) que se utiliza para calibrar el espectrofotómetro. Es decir, los valores de reflectancia obtenidos están referidos al espectro del espejo de Aluminio, de manera que mostramos una reflectancia relativa. Los espejos de PS que fabricamos son en algunas regiones del espectro más reflectivos que el espejo de referencia, así que observamos valores de reflectividad que sobrepasan el 100 %. Para subsanar esto normalizamos los espectros experimentales ($T_E(\lambda)$) con el valor máximo de reflectancia R_{max} de cada medición calculando: $T_N(\lambda) = T_E(\lambda)/R_{max}$.

Para tomar en cuenta la reproducibilidad estadística hicimos tres mediciones de la reflectancia de cada espejo, aquí presentamos su promedio. En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran los espectros experimentales comparados con nuestros cálculos teóricos. Los espectros teóricos fueron calculados con el método de matriz de transferencia considerando la absorción en las multicapas descrito en el capítulo 2.

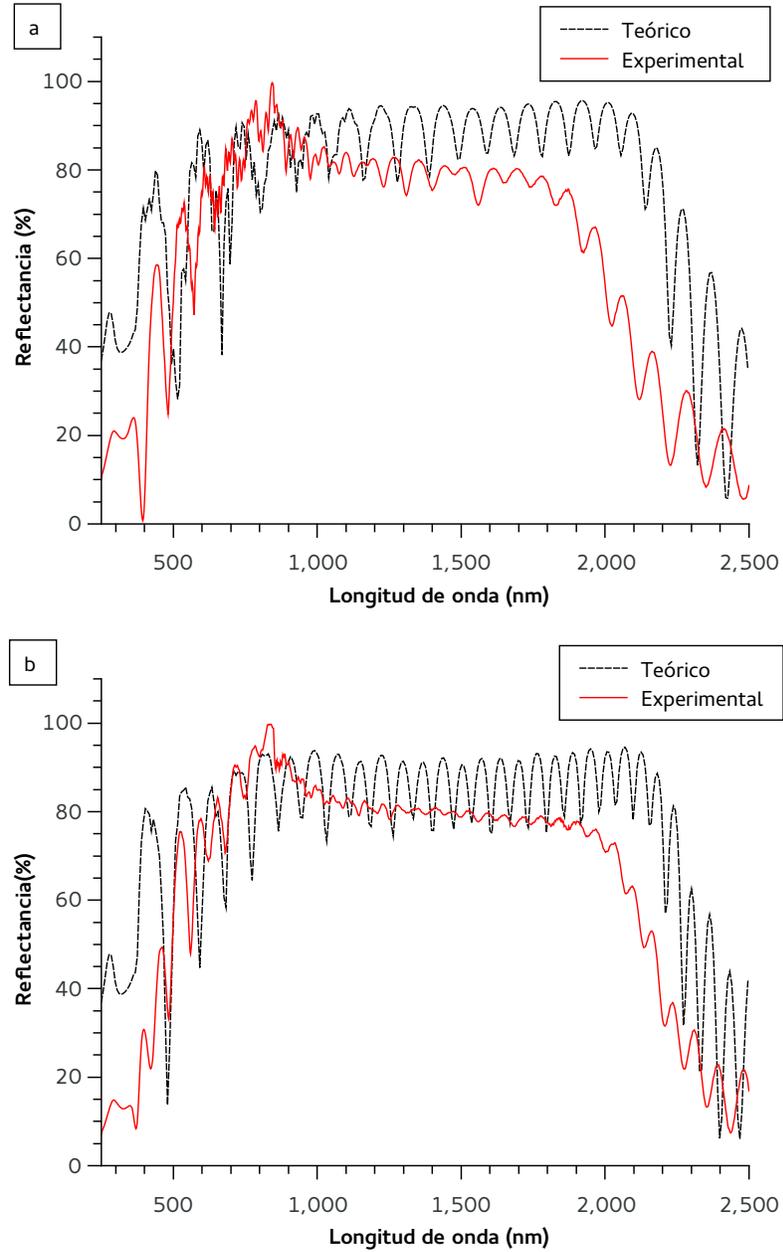


Figura 3.4: Reflectancia experimental vs modelo teórico de espejos formados por: a) subspejos de 2 periodos y b) subspejos de 3 periodos cada uno.

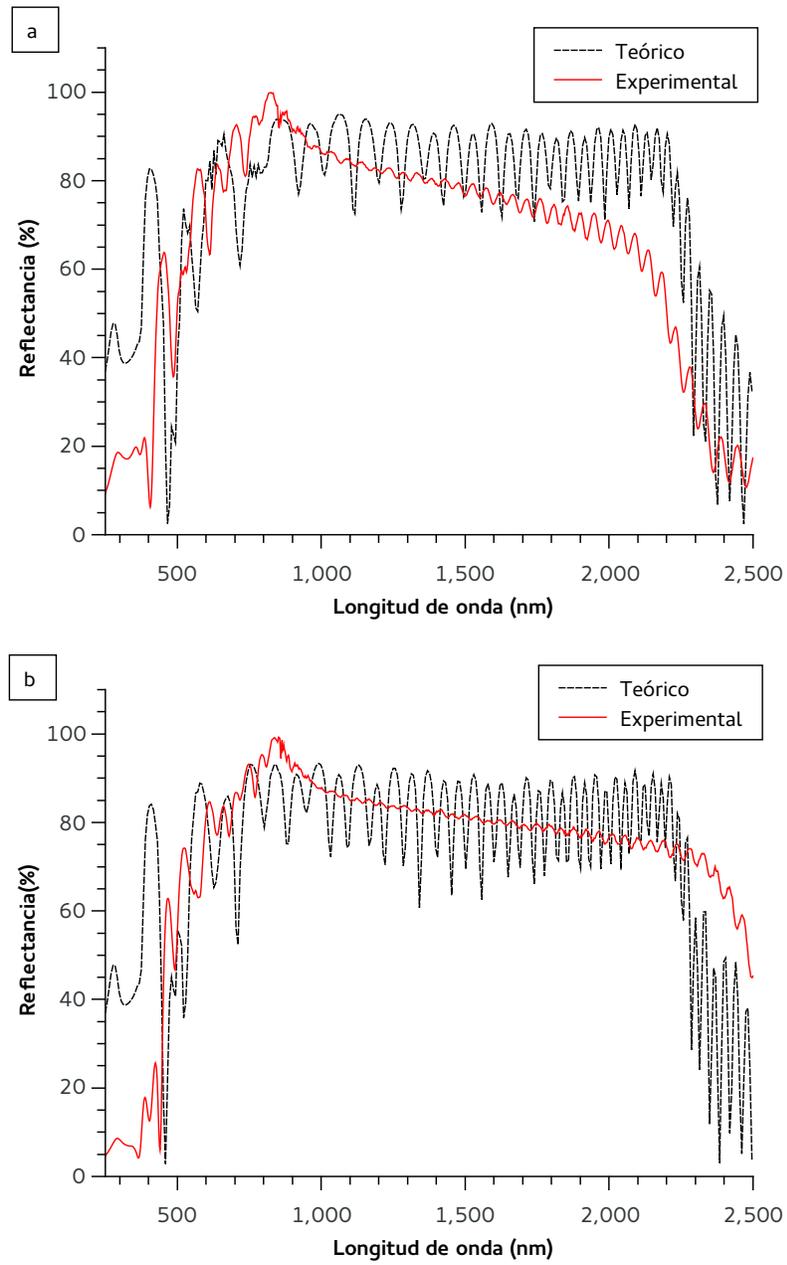


Figura 3.5: Reflectancia experimental vs modelo teórico de espejos formados por: a) subespejos de 4 periodos y b) subespejos de 5 periodos cada uno.

Observamos que los espejos de PS son altamente reflectivos cubriendo un amplio rango del espectro (400-2000 nm). Los datos experimentales se ajustan bien al modelo teórico de manera que podemos demostrar la eficiencia de nuestro método de optimización de espejos de alta calidad reflectiva, presentado en el capítulo anterior. No obstante, se observa un pico de reflectancia máxima alrededor de 800-900 nm en todos los espectros experimentales que no predice la teoría. En esta región el espejo de referencia de aluminio presenta una disminución en la reflectancia, de manera que se observa un incremento en la reflectancia de nuestros espejos.

Estamos reportando por primera vez, en nuestro conocimiento, simulaciones de espectros de reflectancia usando índices de refracción complejos y una comparación con espectros experimentales. Hemos demostrado la viabilidad de usar la distribución de longitudes de onda de Padé para diseñar los espejos de multicapas de PS. Con este método somos capaces de diseñar y fabricar espejos que reflejan en un amplio rango de longitudes de onda y utilizarlos para aplicaciones solares. Los reflectores de PS que fabricamos muestran algunas diferencias entre sus espectros experimentales, a pesar de estar diseñados para cubrir el mismo rango de frecuencias. Notamos que al aumentar el número de periodos aumenta un poco el rango de reflectividad de los espectros experimentales. En la siguiente parte discutiremos algunas explicaciones físicas para entender esto.

3.3.1. Comparación usando una función de mérito

Realizamos una comparación entre los espectros experimentales de los espejos de PS que fabricamos, mostrado en la figura 3.6. Estos espejos están diseñados para reflejar el mismo rango de longitudes de onda y difieren únicamente en el número de periodos. Los espectros de reflectancia muestran que al aumentar el número de periodos (i.e. el número de capas) el rango de reflectancia incrementa hacia longitudes de onda largas. Este es un resultado inesperado, ya que los espectros teóricos no muestran este comportamiento.

Es sabido que una capa de PS presenta un gradiente de porosidad que se atribuye a la disolución química de la capa durante el anodizado [36,37]. La concentración del electrolito varía con el espesor de las capas causando un gradiente en la porosidad del PS. En una estructura de multicapas este efecto aumenta con el número de capas ya que no se filtra suficiente HF en las últimas capas produciendo una porosidad menor en éstas y consecuentemente un índice de refracción mayor. Para subsanar este efecto se interrumpe el ataque electroquímico en intervalos de tiempo determinados, integrando pausas de 1 s al tiempo de an-

odizado. De esta manera la concentración del electrolito puede regresar al nivel inicial y así el gradiente de porosidad disminuye, aunque no completamente. Utilizamos este procedimiento en la fabricación de todos los espejos, sin embargo todavía observamos que no reproducimos el rango de la reflectancia. En este trabajo exploramos diferentes posibilidades para explicar este aumento en el rango de longitudes de onda que reflejan los espejos. Por ejemplo, asumiendo que algunas de las capas de los espejos de PS no tienen la porosidad o bien el índice de refracción con que se diseñaron. Otra hipótesis se basa en que esto podría estar relacionado al tiempo de exposición al HF durante el proceso de fabricación de los espejos de PS. Mientras más periodos tiene un subespejo más capas tendrá la multicapa y por lo tanto el tiempo de fabricación incrementa. Es posible que las primeras capas de la estructura se vuelvan más porosas por el contacto prolongado con el HF y entonces el índice de refracción cambie.

Para evaluar diferentes explicaciones simulamos espectros teóricos explorando distintos ajustes a los valores del índice de refracción $n(\lambda)$. Cabe mencionar que para determinar cada cambio en $n(\lambda)$ se evaluaron diferentes valores, aquí incluimos los más significativos. Para cada caso consideramos un espejo de 20 subespejos de 5 periodos cada uno con un rango de reflexión de 400 a 2000 nm. La metodología utilizada es la siguiente:

- Restamos 0.5 y 0.3 a los valores del índice de refracción en todo el rango de longitudes de onda, llamamos a estos ajustes: $n(\lambda) - 0.5$ y $n(\lambda) - 0.3$ respectivamente. Aquí estamos explorando la posibilidad de que la porosidad aumente en todas las capas de la estructura del espejo.
- Disminuimos 0.5 y en 0.3 en cada valor de $n(\lambda)$ de las primeras 30 capas de la estructura, estas corresponden a los primeros tres subespejos que reflejan desde 400 a 731 nm, nombrados: $n(\lambda_v) - 0.5$ y $n(\lambda_v) - 0.3$. Al hacer estos cambios al índice de refracción investigamos el incremento de la porosidad de las primeras capas del espejo. Durante el proceso de fabricación estas capas están más tiempo en contacto con el HF.
- Sumamos 0.5 al valor del índice de refracción en los últimos 16 subespejos, estos reflejan en el rango de 826 a 2000 nm, etiquetado como: $n(\lambda_f) + 0.5$. Examinamos con esto la disminución de la porosidad en las últimas capas del espejo. Debido a la morfología del PS es posible que no se filtre suficiente electrolito dentro de los poros ya producidos y el proceso de formación de las últimas capas no sea el esperado.

- Disminuímos linealmente en 0.1 el valor de $n(\lambda)$ en las primeras 40 capas del espejo, estas están relacionadas al rango de 400 a 826 nm, designado como $n(\lambda_{lineal})$. Aquí consideramos un aumento lineal en la porosidad de las capas. Suponemos que en las primeras capas hay un incremento mayor de porosidad que en las últimas. Conforme se van produciendo las capas, la porosidad se ve afectada al estar más tiempo en contacto con el electrolito.

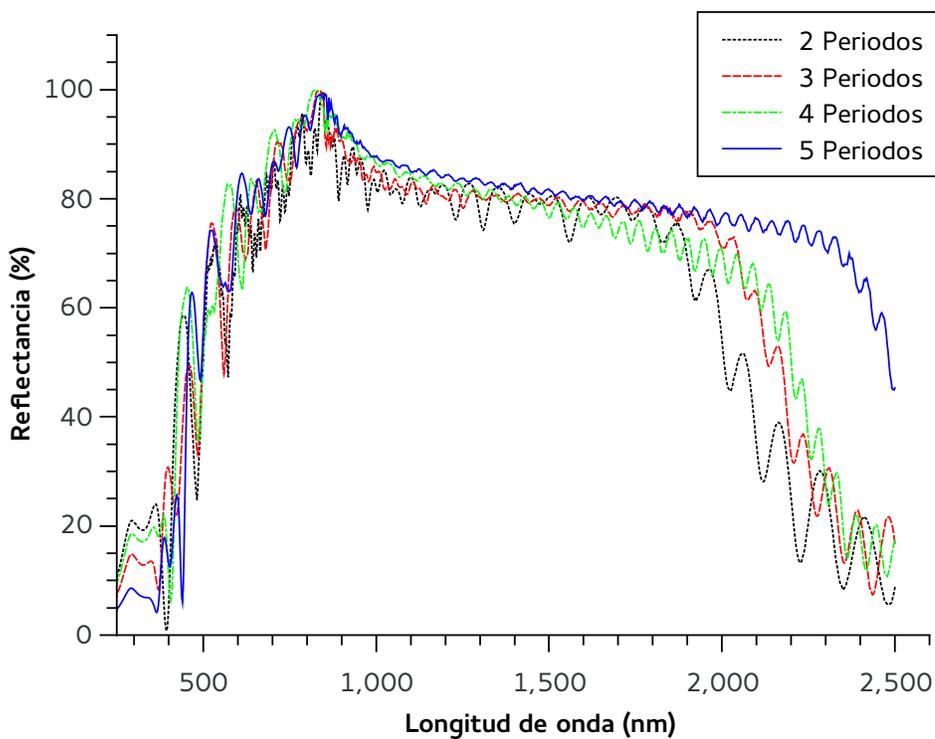


Figura 3.6: Comparación entre espectros experimentales de los espejos de PS. El número de periodos es diferente para cada multicapa.

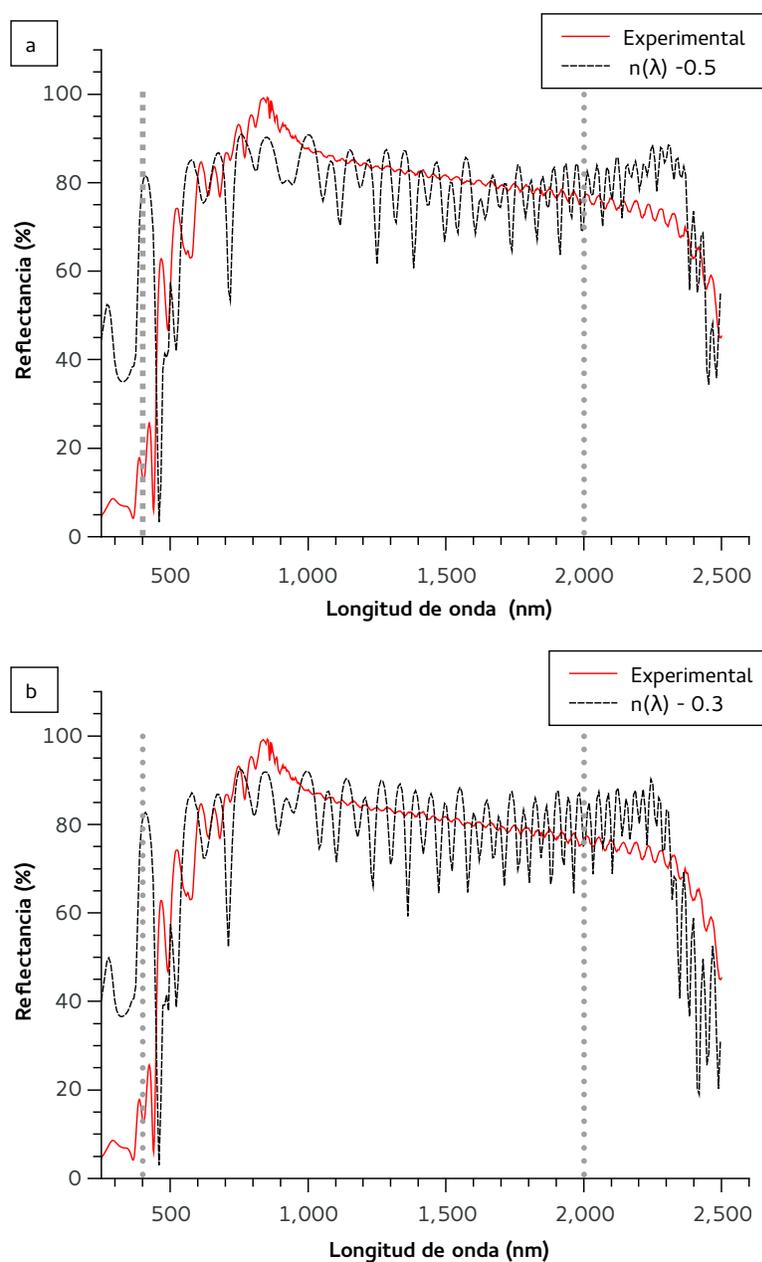


Figura 3.7: Espectros de reflectancia experimental y teórico con índice de refracción modificado de: a) $n(\lambda) - 0.5$ y b) $n(\lambda) - 0.3$. Las líneas punteadas indican el rango de longitudes de onda donde se modificó $n(\lambda)$.

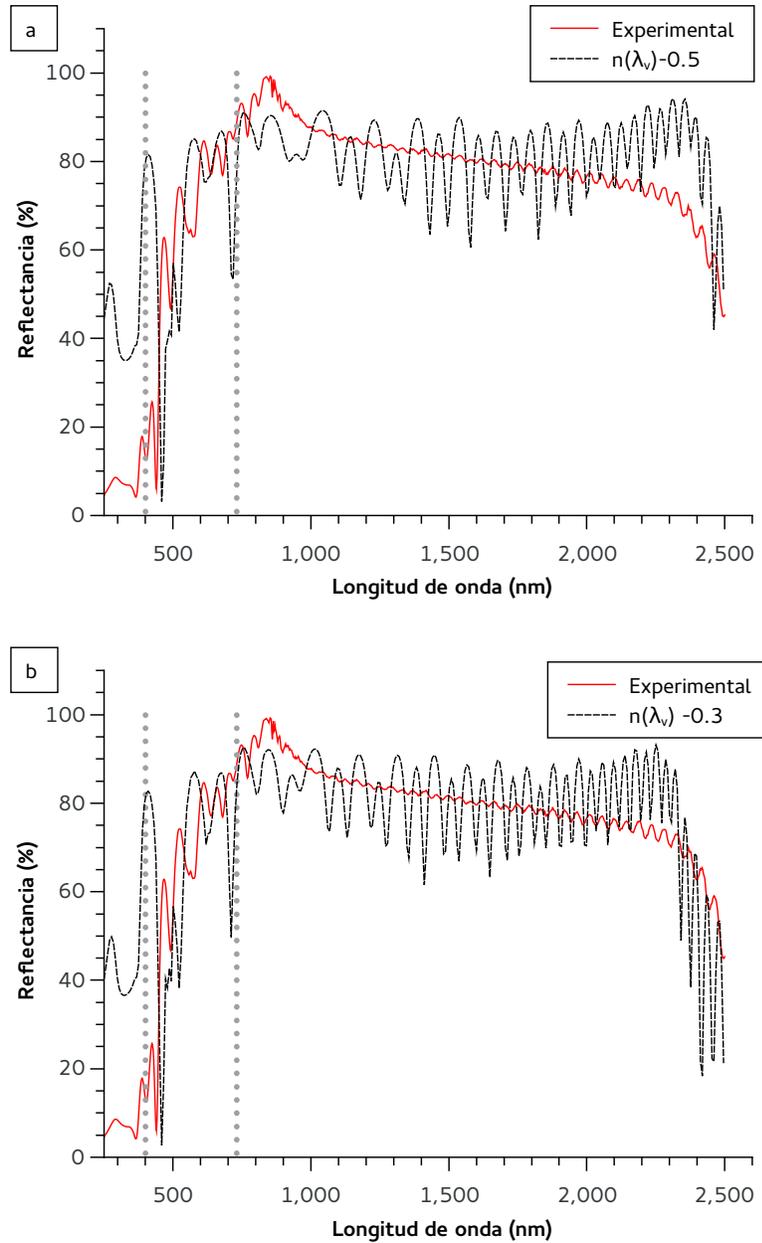


Figura 3.8: Espectros de reflectancia experimental y teórico con índice de refracción modificado de: a) $n(\lambda_v) - 0.5$ y b) $n(\lambda_v) - 0.3$. Las líneas punteadas indican el rango de longitudes de onda donde se modificó $n(\lambda)$.

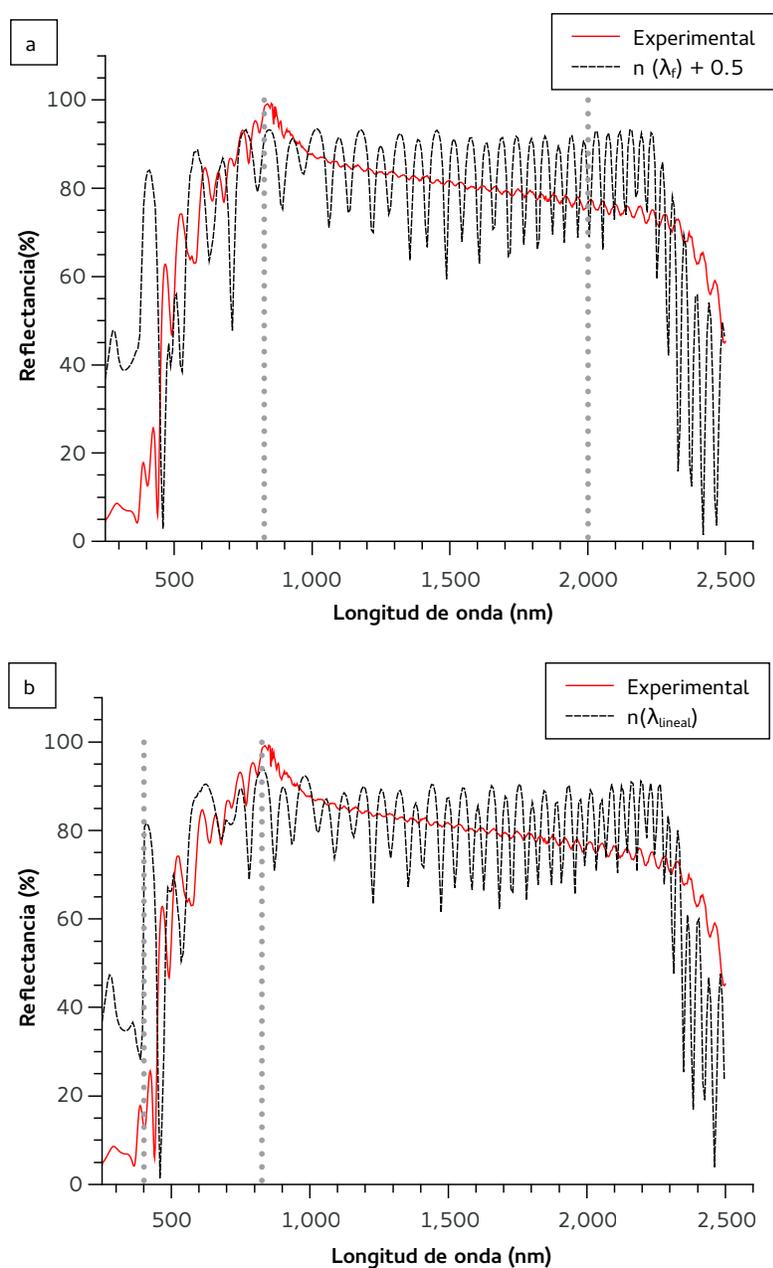


Figura 3.9: Espectros de reflectancia experimental y teórico con índice de refracción modificado de: a) $n(\lambda_f) + 0.5$ y b) $n(\lambda_{lineal})$. Las líneas punteadas indican el rango de longitudes de onda donde se modificó $n(\lambda)$.

Probamos todas las hipótesis enlistadas y mostramos en las figuras 3.7, 3.8 y 3.9 la comparación entre los espectros experimental y teóricos con las modificaciones mencionadas al índice de refracción. Las líneas punteadas indican el rango de longitudes de onda en donde fue cambiado $n(\lambda)$ en cada caso. Es difícil determinar sin una medida cuantitativa cual de los espectros cambiados se ajustan mejor a los resultados experimentales. De manera que debemos usar una función de mérito para medir la concordancia entre los espectros. Definimos la función de mérito como:

$$N = \sqrt{\frac{\int (S(\lambda) - E(\lambda))^2 d\lambda}{(\int E(\lambda) d\lambda)^2}} \quad (3.1)$$

donde $S(\lambda)$ y $E(\lambda)$ son los espectros simulados y experimentales respectivamente. Es claro que N debe ser pequeña para mostrar que hay coincidencia entre experimentos y teoría. En la tabla 3.1 mostramos los resultados obtenidos al usar la ecuación (3.1) para los diferentes $S(\lambda)$ determinados a partir de los cambios al índice de refracción.

Tabla 3.1: Valores para la función de mérito N calculada para cada simulación $S(\lambda)$.

$S(\lambda)$	N ($\times 10^{-3}$)
$n(\lambda) - 0.5$	3.77
$n(\lambda) - 0.3$	4.12
$n(\lambda_v) - 0.5$	3.76
$n(\lambda_v) - 0.3$	4.48
$n(\lambda_f) + 0.5$	5.47
$n(\lambda_{lineal})$	5.03

Basados en estos cálculos podemos determinar cual espectro de reflectancia simulado se aproxima más a los datos experimentales. En la tabla 3.1 podemos ver que todos los valores de N son pequeños, pero el valor más cercano a cero corresponde al modelo $n(\lambda_v) - 0.5$ donde se disminuyó el índice de refracción de las primeras capas del espejo. Podemos verificar visualmente este resultado al observar la figura 3.8a) y constatar que ambos espectros cubren el mismo rango de longitudes de onda.

Presentamos una posible explicación cualitativa de este comportamiento al analizar el proceso de fabricación. Las capas de PS se forman mediante anodizado electroquímico y a pesar de que el ataque ocurre preferentemente en la punta

de los poros es posible que haya ataque lateral cuando el material es expuesto al HF durante más tiempo. Como el espejo está formado por una estructura de multicapas, el espesor del reflector incrementa con el número de periodos de los subespejos. Cuando se aumenta el tiempo de anodizado las primeras capas de la estructura están en contacto con el HF más tiempo que las últimas. Se ha demostrado que es posible fabricar PS por ataque químico sin la aplicación de densidad de corriente [38], de manera que la porosidad de PS puede incrementar al aumentar el tiempo de fabricación (en nuestro caso de 3 horas). Esto altera el índice de refracción de las primeras capas y consecuentemente el camino óptico. Las longitudes de onda de cada subespejo cambian y todo el espectro de reflectancia del espejo experimenta un corrimiento. Para analizar cuanto afecta este problema la porosidad de las capas de PS es necesario realizar un estudio más profundo.

3.3.2. Comparación experimental entre espejos

En el capítulo anterior mostramos una comparación entre espectros teóricos de un espejo de Padé con otro que obedece la relación de recurrencia [5]. Al integrar cada curva de reflectancia teórica revelamos que el espejo de Padé es más reflectivo. Ahora presentamos una comparación entre espectros experimentales para demostrar la veracidad de lo antes estipulado. Fabricamos dos espejos formados por 20 subespejos de 5 periodos cada uno, con un rango de reflectancia de 400 a 2000 nm. La diferencia entre ambos espejos es la distribución de longitudes de onda centrales de los subespejos que siguen. El espejo de Padé se diseñó usando el método de optimización de Padé y el otro reflector se estructuró siguiendo la relación de recurrencia que usamos en trabajos anteriores [6]. En la figura 3.10 se observa que el espejo de Padé cubre un rango más amplio del espectro que el otro espejo. Al calcular el área bajo la curva de cada espectro obtenemos los siguientes valores: 164×10^3 para el espejo de Padé y 155×10^3 para el espejo con la relación de recurrencia.

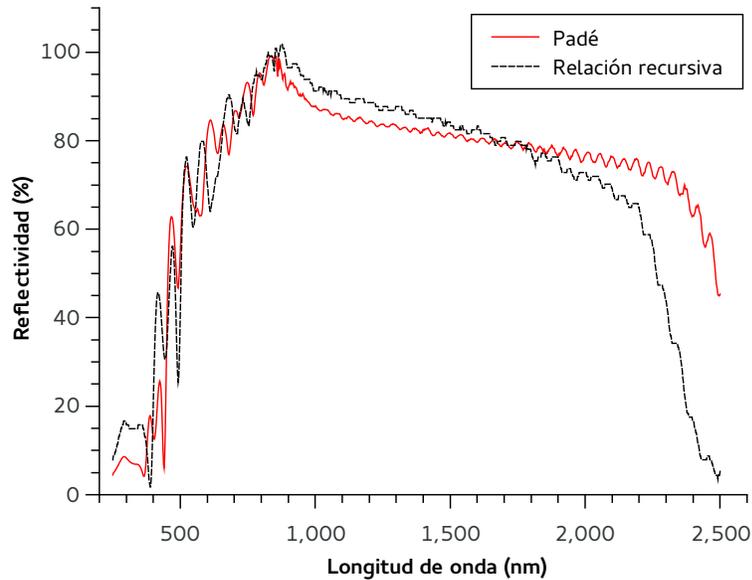


Figura 3.10: Comparación entre espectros experimentales del espejo de Padé y el espejo con la relación de recurrencia [5].

Podemos afirmar ahora que el método de Padé es mejor que la técnica que utilizamos antes. Los espejos que siguen la distribución de Padé cubren un rango más amplio del espectro y tienen valores de reflectancia más altos. Con esto mostramos que el método de Padé es una herramienta útil para diseñar espejos altamente reflectivos para su uso en aplicaciones solares u otras. Finalmente, hemos encontrado la manera de mejorar la reflectividad de los espejos de PS. Estamos ahora preparados para estudiar en un futuro la transferencia de calor en estos espejos y dar continuidad al trabajo descrito en el capítulo 1.

A continuación presentamos las conclusiones de esta tesis donde resumimos el trabajo que hemos expuesto aquí.

Conclusiones

Los espejos fotónicos hechos de silicio poroso (PS) pueden ser utilizados en aplicaciones de concentración solar, a pesar de que presentan calentamiento y se degradan sus propiedades ópticas [5] ya que su punto de fusión es más alto que el del aluminio. En el primer capítulo de esta tesis presentamos el estudio realizado previamente en [6] sobre algunos aspectos de la transferencia de calor en espejos. Aquí fabricamos un espejo de PS de alta reflectividad y lo comparamos con una oblea de c-Si, un espejo de Al y un reflector de Si-Al. Propusimos un método para cacular propiedades térmicas efectivas en materiales compuestos, tales como el PS. Así mismo se presentó nueva información al utilizar estos valores combinados con resultados experimentales, obtenidos a partir del calentamiento simultáneo de las muestras, para explicar el comportamiento de la temperatura en los espejos. Concluimos que el espejo de Si-Al es el más reflectivo y con la mayor difusividad térmica efectiva, razón por la cual presenta un aumento de temperatura menor. Nuestro primer espejo de PS es casi tan reflectivo que el Si-Al, pero tiene un valor menor de α_{eff} , de manera que mostró un incremento mayor de temperatura. Sin embargo, el aluminio pierde sus propiedades a temperaturas más bajas [5]. De acuerdo a estos resultados nos planteamos como objetivo mejorar la calidad reflectiva de los espejos de PS para que puedan competir con el Si-Al.

En este trabajo hicimos un estudio teórico y experimental para diseñar y fabricar espejos hechos de PS altamente reflectivos. El método que proponemos puede ser utilizado para diseñar cualquier espejo fotónico. Nuestras estructuras fotónicas están formadas por un arreglo de subespejos donde cada uno refleja una longitud de onda central formando así un rango de reflectancia continuo. Simulamos los espectros de reflectancia de los espejos usando el método de matriz de transferencia considerando un índice de refracción complejo. Esta es una consid-

eración importante ya que no ha sido tomado en cuenta en otras investigaciones en silicio poroso. El modelo que usamos para diseñar los espejos y determinar la distribución de longitudes de onda centrales está basado en el método de aproximación de Padé. Mediante un programa en Mathematica construimos un conjunto de distribuciones de longitudes de onda diferentes y escogemos el que presenta la mayor reflectividad. De esta manera obtenemos una función optimizada para las longitudes de onda centrales que podemos utilizar para la fabricación de los reflectores.

Fabricamos cuatro espejos diferentes mediante anodizado electroquímico y comparamos los espectros experimentales con los teóricos. Nuestros resultados están en buena concordancia con las simulaciones, sin embargo presentan algunas diferencias. Los cuatro espejos fueron diseñados para reflejar en un mismo rango de longitudes de onda con el mismo número de subespejos, pero variando el número de periodos. Notamos en los espectros experimentales que el rango de reflectancia experimenta un ensanchamiento hacia la región de longitudes de onda largas conforme incrementa el número de periodos. Este es un resultado que no predice el modelo teórico, de manera que exploramos diferentes explicaciones físicas para poder entender las causas. Realizamos pequeñas modificaciones a los valores del índice de refracción simulando cambios en la porosidad de las capas de PS y evaluamos los cálculos usando una función de mérito. Así encontramos evidencias que la porosidad de las primeras capas de PS aumenta posiblemente debido al contacto prolongado con el HF. Por esto el índice de refracción de cada capa es alterado y consecuentemente la longitud de onda central de cada subespejo de manera que se corre un poco el espectro de reflectancia del espejo de multicapas. Reprodujimos este aspecto con cambios pequeños en los valores del índice de refracción de las primeras capas. Estos cambios requieren una validación experimental que puede ser motivo de trabajo futuro.

Aquí hemos desarrollado un método optimizado para diseñar y fabricar espejos que cubren un amplio rango del espectro. Con estas herramientas somos capaces de fabricar espejos que no se limitan solamente a aplicaciones solares, incluyen la posibilidad de diseñar reflectores para cualquier uso. Como trabajo futuro nos hemos propuesto estudiar la transferencia de calor en nuestros espejos altamente reflectivos de PS y poder así explorar otras aplicaciones.

Bibliografía

- [1] International Energy Agency (2012). Energy Technology Perspectives 2012: <http://www.iea.org/Textbase/npsum/ETP2012SUM.pdf>
- [2] Twenergy: <http://twenergy.com/energias-renovables/el-23-de-la-electricidad-mundial-ya-es-suministrada-por-fuentes-renovables-1147>
- [3] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure porous silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports* 38:1126, (2000).
- [4] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, Photonic Crystals *Princeton University Press*, 2nd ed. (2008)
- [5] M.B. de la Mora, O.A. Jaramillo, R. Nava, J. Tagüeña Martínez and J. A. del Río. *Sol. Energ. Mat Sol. C.* **93**, 1218, (2009).
- [6] D. Estrada -Wiese, *Transferencia de calor en multicapas de silicio poroso*, Tesis de licenciatura en ciencias (física), Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2012.
- [7] D.Estrada-Wiese, J.A. del Río, M.B. de la Mora, *Heat transfer in photonic mirrors*, *J Mater Sci: Mater Electron*, **25**, 4348, (2014).
- [8] M.C. Arenas, Hailin Hu, R. Nava and J.A. del Río, *Int. J. Modern Phys. B* **24**, 4835, (2010).
- [9] E. Hecht and Zajac, Óptica. *Adelphi University*, 3th ed.

- [10] E. Xifré-Pérez, L.F. Marsal, J. Ferré-Borrull, and J. Pallarès, *J. Appl. Phys* **102**, 063111, (2007).
- [11] E. Xifré- Pérez, L. F. Marsal, J. Pallarès, and J. Ferré- Borrull, *J. Appl. Phys* **97**, 064503, (2005).
- [12] R. Archuleta-García and D. Moctezuma-Enriquez, *J. of Electromagn. Waves and Appl.* **24**, 351, (2010).
- [13] J.O. Estevez, J. Arriaga, A. Méndez Blas and V. Agarwal. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 061914, (2009).
- [14] V. Agarwal and J.A. del Río, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 10, (2003).
- [15] P. Han and H. Z. Wang, *J. Opt. Soc. Am.* **20**, (2003).
- [16] A. Mouldi, M. Kanzari, *Optik* **123**, 125, (2012).
- [17] J. Kallrath, BASF-AG, (2002), <http://www.astro.ufl.edu/kallrath/files/-pade.pdf>
- [18] G. A. Baker Jr., J. L. Gammel and J.G. Wills, *J. Math. Anal. Appl.* **2**, 405, (1961).
- [19] T.Fend, B.Hoffschmidt, G.Jorgensen, H.Küster, D.Krüger, R.Pitz-Paal, P. Rietbrock, K. J. Riffelmann, *Sol.Energy* **74**, 149, (2003).
- [20] J.A. del Río, R W.Zimmerman, R.A. Dawe, *SSC* **106**, 183, (1998).
- [21] W. M. Haynes, Handbook of Chemistry and Physics, 94th ed, (CRC,2013-2014), <http://www.hbcnetbase.com/>
- [22] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi and H. Mimura *Phys Rev B* **48**, 2827, (1993).
- [23] M. J. S. Lowe, *IEE T. Ultrason. Ferr.* **42**, 525- 542, (1995).
- [24] R. Pérez-Álvarez, F. García Moliner, Transfer Matrix, Green Function and Related Techniques: Tools for the Study of Multilayer Heterostructures. *Universitat Jaume I*.
- [25] E. L. Tan, *J. Acoust. Soc. Am.* **119**, 45- 53, (2006).

- [26] J. Gómez-Ocampo, *Efectos de la dispersión y la absorción en los cálculos numéricos de la matriz de transferencia.*, Tesis de Maestría en Ciencias (física), Universidad Nacional Autónoma de Morelos, 2014.
- [27] Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 8.0, Champaign, IL (2012).
- [28] G. A. Baker Jr., *J. Math. Anal. Appl.* ,**43**, 498, (1974).
- [29] A. Shokrollahi, M. Zare, A. Mortezaali and S. Ramezani Sani, *J. Appl. Phys* **112**, 053506, (2012).
- [30] V. Agarwal and J. A. del Río, *Int. J. Modern Phys. B* **10**, 99, (2006).
- [31] M. J. Schöning, F. Ronkel, M. Crott, M. Thust, J. W. Schultze, P.Kordos and H. Lüth, *Electrochim. Acta*, **42**, 3185, (1996).
- [32] E. Xifré-Pérez, L.F. Marsal, J. Ferré-Borrull, J. Pallarès, *J. Lumin*121, 301, (2006).
- [33] R. Nava, M.B de la Mora, J. Tagüeña- Martínez, and J.A. del Río, *Phys. Status Solidi C*,1, (2009).
- [34] H. G. Tompkins, E. A. Irene, Handbook of Ellipsometry. William Adrew Publishing and Springer, Unites States of America, (2004).
- [35] M. B. de la Mora, M. Ocampo, R. Doti, J. E. Lugo and J. Faubert (2013), ISBN: 978-953-51-1004-0, *InTech*, DOI: 10.5772/52975. Available from: <http://www.intechopen.com/books/state-of-the-art-in-biosensors-general-aspects/porous-silicon-biosensors>
- [36] R.Herino, G.Bomchil, K. Barla, C.Bertrand and J. L. Ginoux,*J. Electrochem. Soc.* **134**, 8 (1987).
- [37] S. Billat, M. Thönissen, R. Arens-Fischer, M.G. Berger, M. Krüger, H. Lüth, *Thin Sol. Films* **297**, 22 (1997)
- [38] E. R. L. Loustrau, J. A. del Río, J. Tagüeña-Martínez, L. E. Sansores, R. Nava, *J. Nanostruc. Chem.*, **3** 21, (2013).

Apéndice A

El programa en Mathematica para calcular la distribución de longitudes de onda de Padé se presenta a continuación. Resolvemos el sistema de ecuaciones (2.13) para cada $\lambda(i)$ y encontramos la distribución $\lambda(s)$ correspondiente a cada valor. Usando el método de matriz de transferencia simulamos el espectro de reflectancia para cada distribución y mediante una integración numérica determinamos cual distribución tiene la reflectancia máxima. Aquí, seleccionamos la distribución de mayor reflectancia y la usamos para la fabricación de los espejos de multicapas de PS.

Método de Matriz de transferencia

La reflectancia de un espejo de multicapas es calculado aquí al usar el método de matriz de transferencia. La rutina para construir la matriz de transferencia para la estructura de multicapas se describe a continuación.

Los espesores para cada capa, obtenidos a partir de la condición de cuarto de onda: $d = \lambda/4n$ están definidos como

```
d[i_, j_, k_] := MirrorSetup[[i, j]]/  
(4 RefractiveIndex[[i, j, k]])
```

La matriz característica para una capa es

```
M1[l_, n1_, d_] := {{Cos[2 Pi*n1*d/l], I Sin[2 Pi*n1*d/l]]/  
(Constn*n1)}, {I Sin[2 Pi*n1*d/l]*(Constn*n1),  
Cos[2 Pi*n1*d/l]}}
```

La matriz para un periodo está dado por

```
MPair[l_, n1_, n2_, d1_, d2_] := M1[l, n1, d1].
M1[l, n2, d2]
```

La matriz de transferencia definido como el producto de matrices MPair

```
TransfM[l_, n1_, n2_, d1_, d2_, Np_] :=
MatrixPower[MPair[l, n1, n2, d1, d2], Np]
TotalTransfM[l_, n1_, n2_, i_] :=
Flatten[{TempMat = TransfM[l, n1, n2,
d[i, 1, 1], d[i, 1, 2], NumberOfPeriods[[1]]];
Do[TempMat= TempMat.TransfM[l, n1, n2, d[i, j, 1],
d[i, j, 2], NumberOfPeriods[[j]]], {j, 2, nf}];
TempMat}, 1]
```

El coeficiente de reflexión se obtiene de

```
ReflComplx[l_, n1_, n2_, i_] :=
(Constn*AirIndex*TotalTransfM[l, n1, n2, i][[1, 1]] +
Constn^2*AirIndex*SiliconIndex* TotalTransfM[l, n1,
n2, i][[1, 2]] - TotalTransfM[l, n1, n2, i][[2, 1]] -
Constn*SiliconIndex*TotalTransfM[l, n1, n2, i][[2, 2]])/
(Constn*AirIndex*TotalTransfM[l, n1, n2, i][[1, 1]] +
Constn^2*AirIndex*SiliconIndex*TotalTransfM[l, n1, n2, i]
[[1, 2]]+ TotalTransfM[l, n1, n2, i][[2, 1]] +
Constn*SiliconIndex* TotalTransfM[l, n1, n2, i][[2, 2]])
```

La reflectancia se calcula con

```
Reflectance[l_, n1_, n2_, i_] := Abs[ReflComplx[l, n1, n2,
i]]^2
```

Cálculos de distribución de longitudes de onda de Padé

La rutina que calcula la distribución de longitudes de onda de Padé se describe en seguida. Primero se resuelve el sistema de ecuaciones (2.13) para cada $\lambda(i)$ y se encuentra la distribución $\lambda(s)$ asociada a cada valor. Usando la rutina descrita arriba se calcula el espectro de reflectancia para cada espejo con una

distribución de longitudes de onda diferente. Haciendo una integración numérica a a cada espectro se determina cual distribución tiene la máxima reflectividad.

Insertamos los datos del espejo de multicapas: numero de sub- espejos, numero de periodos de cada subespejo, el rango de longitudes de onda $\lambda(1)$ y $\lambda(f)$, y el conjunto de valores $\lambda(i)$:

```
numsubespejos = 19;
periodossubespejo = 5;
\[\Lambda]1 = 400;
\[\Lambda]f = 2000;
\[\Lambda]i = Table[i, {i, \[\Lambda]0 + 1, \[\Lambda]f - 1, 5}];
n1 = 1;
f = numsubespejos + 1;
ni = f/2;
```

El sistema de ecuaciones de Padé (2.13) que proponemos resolver es

```
s = Table[NSolve[(a + b*n1)/(1 + c*n1) ==
\[\Lambda]1 && (a + b*f)/(1 + c*f) ==
\[\Lambda]f && (a + b*ni)/(1 + c*ni) ==
\[\Lambda]i[[i]], {a, b, c}][[1, j, 2]],
{i, 1, Length[\[\Lambda]i]}, {j, 1, 3}];
```

La distribución de longitudes de onda de Pade $\lambda(s)$ está dada por

```
lamda[n_, a_, b_, c_] := (a + b*n)/(1 + c*n);
```

El conjunto de distribuciones de longitudes de onda de Padé son

```
longitudes = Table[lamda[n, s[[i, 1]], s[[i, 2]],
s[[i, 3]], {i, 1, Length[s]}, {n, n1, f}];
MirrorSetup = Table[longitudes[[i, j]],
{i, 1, Length[longitudes]}, {j, n1, f}];
```

Se debe hacer una tabla de periodos

```
NumberOfPeriods = Table[periodossubespejo, {i, 1, f}];
```

El índice de refracción se obtiene de un conjunto de datos llamados $n_{3mAinterp}$ y $n_{40mAinterp}$, importados al programa. Se crea una tabla con estos datos de la siguiente manera

```
RefractiveIndex = Table[{n3mAinterp[MirrorSetup[[i, j]]],
```

```
n40mAinterp[MirrorSetup[[i, j]]], {i, 1, Length
[MirrorSetup]}, {j, 1, f}];
```

Se definen el índice de refracción de la primer superficie (aire) y de la última (silicio).

```
Constn = Sqrt[8.85418*10^-14/(1.25663*10^-8)];
AirIndex = 1;
SiliconIndex = 3.4;
```

La reflectancia con el índice de refracción complejo para cada distribución de Padé se calcula como

```
tablareflectancia = Table[{i, Reflectance[i,
n3mAinterp[i] - I k3mAinterp[i], n40mAinterp[i]
- I k40mAinterp[i], j]}, {j, 1, Length[MirrorSetup]},
{i, 249, 2500, 7}];
tqb[i_] := Interpolation[tablareflectancia[[i]],
InterpolationOrder -> 1]
```

Los espectros de reflectancia para cada distribución son

```
Table[Plot[tqb[j][i], {i, 344, 2498}], {j, 1,
Length[tablareflectancia]}]
```

Aquí se obtiene un conjunto de espectros de reflectancia para cada distribución de Padé $\lambda(s)$. Una parte de las gráficas obtenidas se muestra en la figura 3.11.

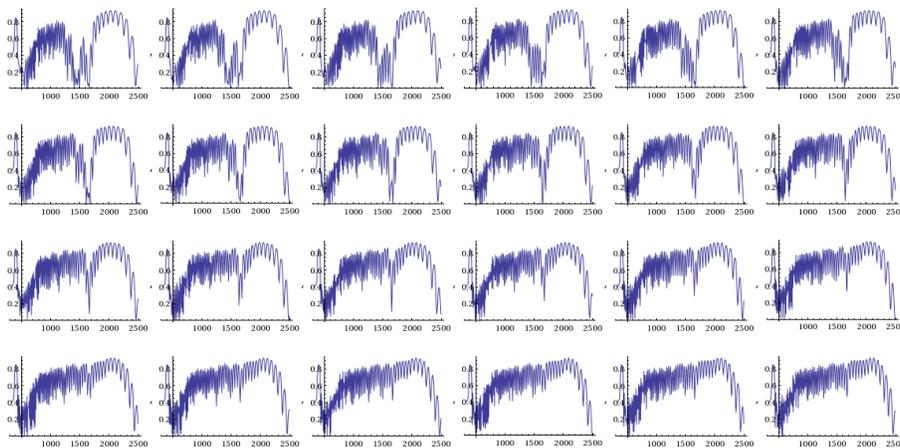


Figura 3.11: Espectros de reflectancia para cada distribución de longitudes de onda de Padé.

Ahora se hace una integración numérica de cada espectro de reflectancia

```
integra = Table[NIntegrate[tqb[i][x], {x, 249, 2495}],  
{i, 1, Length[tablareflectancia]}];
```

Obtenemos una tabla de valores de $\lambda(i)$ y los valores de cada correspondiente integral de reflectancia al hacer

```
pepe = Table[{ $\lambda$ [i][i], integra[[i]]}, {i, 1,  
Length[tablareflectancia]}];
```

El valor máximo de la reflectancia y el valor de $\lambda(i)$ correspondiente se obtienen al hacer

```
Do[If[pepe[[i, 2]] == Max[integra], Print[pepe[[i]]],  
{i, 1, Length[tablareflectancia]}]  
{1466,1647.8}
```