



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

**“DISEÑO Y FABRICACIÓN DE REFLECTORES FOTÓNICOS  
OMNIDIRECCIONALES BASADOS EN SILICIO POROSO  
NANOESTRUCTURADO”**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**  
**ALESSIO PALAVICINI CRUZ**

**TUTOR**  
**DR. CHUMIN WANG CHEN**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**COMITÉ TUTOR**  
**DRA. VICENTA SÁNCHEZ MORALES**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**MÉXICO, D. F.    NOVIEMBRE 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.

**Dedicada con cariño a mis padres  
Araceli Cruz Rueda  
Héctor Alfredo Palavicini Urzáis  
Y a mi hermana  
Nadia Palavicini Cruz**

## **Agradecimientos**

Agradezco al Dr. Chumin Wang Chen por la dirección de esta Tesis y su tutoría a lo largo de mi Maestría.

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

A los miembros del jurado Dr. Oracio Navarro Chávez, Dr. Luis Antonio Pérez López, Dr. Miguel Cruz Irisson y Dra. María de los Ángeles Ortiz Flores por sus apreciables comentarios sobre esta tesis.

Al Dr. Pedro Alfaro Calderón por sus valiosas aportaciones a la investigación presentada en esta tesis.

Al Técnico Académico M. C. Omar Novelo Peralta del IIM por la obtención de imágenes de microscopía electrónica.

A la Técnica Académica M. I. Lourdes Yolanda Flores Salgado de la DGTIC por su ayuda para la utilización de la supercomputadora Miztli.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado a través del proyecto CONACyT-131596.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación por permitir el uso de la supercomputadora Miztli.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la UNAM por permitirme usar sus instalaciones y recursos durante la realización de mis estudios.

A mis compañeros de cubículo: Dr. César Gabriel Galván Peña, Dr. Pedro Alfaro Calderón, Adrián Alejandro Bartolo González, José Ángel Castellanos Reyes, Carlos Alberto Maciel Escudero, José Eduardo Gonzáles Mireles y del 4to. Piso del depto. de Física: Dr. Carlos Ramírez Ramos, M. C. Fernando Sánchez Rueda y M. C. Juan Guillermo Munguía Fernández por su amistad y su apoyo académico y moral.

## Resumen

En la historia de la civilización, los reflectores ópticos han sido de gran importancia para el desarrollo de la óptica y recientemente para la tecnología fotónica. Entre los diversos reflectores existentes hoy en día, aún persiste el reto de la reflexión total omnidireccional para todas las frecuencias. En la búsqueda de este espejo idealizado surgen las multicapas dieléctricas, las cuales reflejan ondas electromagnéticas mediante interferencias constructiva y destructiva de las ondas reflejadas y transmitidas por cada capa. En esta tesis se estudia la transmitancia infrarroja de multicapas elaboradas con silicio poroso, donde las capas de alta y baja porosidad se alternan formando grupos de multicapas periódicas. El silicio poroso tiene la virtud de provenir de un material abundante en la corteza terrestre, de ser compatible con la microelectrónica actual y de tener una constante dieléctrica variable por construcción. El diseño de dichas multicapas se realizó mediante el método de matriz de transferencia dentro de la teoría clásica del electromagnetismo, donde la función dieléctrica del silicio poroso se calcula a través del modelo de medio efectivo de Bruggeman.

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

Además, los espectros infrarrojos obtenidos presentan picos de absorción no predichos por la teoría electromagnética, los cuales podrían atribuirse a los modos vibracionales de los enlaces que se encuentran en la superficie de los poros. Con el fin de verificar esta hipótesis se realizaron cálculos ab-initio dentro del formalismo de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) empleando el código CASTEP dentro de Materials Studio. Dichos cálculos se llevaron a cabo a través de un modelo de superceldas donde se crean los poros removiendo átomos de silicio a partir de una estructura de silicio cristalino. La superficie de estos poros se satura inicialmente con átomos de hidrógeno, los cuales son gradualmente sustituidos por átomos de oxígeno y radicales hidroxilo. Estas estructuras se someten a una optimización geométrica para encontrar la configuración de menor energía y posteriormente se calculan las estructuras electrónicas y vibracionales, así como sus espectros de absorción infrarrojos, los cuales se comparan con los datos obtenidos por FTIR.

En resumen, esta tesis presenta un diseño de dispositivo óptico basado en la teoría clásica del electromagnetismo, complementado por la teoría cuántica de sólidos y verificado por la realización experimental de multicapas de silicio poroso. Esta estrecha colaboración entre teoría y experimento representa el proceder ideal en el desarrollo de la ciencia de materiales.

# Contenido

<b>Introducción</b>	4
<b>Capítulo 1. Silicio Poroso</b>	6
1.1. Formas alotrópicas del Silicio	5
1.2. Electroquímica de la síntesis	18
1.3. Caracterización estructural	24
<b>Capítulo 2. Multicapas de Silicio Poroso</b>	26
2.1. Cristales fotónicos	26
2.2. Matrices de transferencia	28
2.3. Espejos omnidireccionales de banda amplia	33
<b>Capítulo 3. Diseño y Fabricación de Reflectores</b>	35
3.1. Diseño de heteroestructuras ópticas	35
3.2. Reflector basado en bloques de multicapas	37
3.3. Fabricación y caracterización de reflectores	40
3.4. Modelo ab-initio de absorción infrarroja.	45
<b>Conclusiones</b>	50
<b>Apéndice A. Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad</b>	51
<b>Referencias</b>	54

## Introducción

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

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

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

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

En esta tesis nos enfocamos en el estudio de reflectores omnidireccionales hechos de grupos de multicapas periódicas de silicio poroso. Dicho estudio se llevó a cabo desde dos perspectivas, la predicción teórica y la síntesis/caracterización experimental. Con respecto a la predicción desarrollamos programación computacional basada en la teoría clásica del electromagnetismo y en la técnica de matriz de transferencia, con el fin de calcular la reflectancia de una heteroestructura óptica para diferentes longitudes de onda y ángulos de incidencia. En relación con la parte experimental, sintetizamos multicapas de silicio poroso sin sustrato con el objeto de medir su espectro de transmitancia en un rango del infrarrojo cercano que comúnmente se utiliza para la telecomunicación a través de fibras ópticas. Dichos espectros son comparados con los obtenidos de los cálculos numéricos y con ello analizamos su desempeño como reflectores

omnidireccionales. Además, estudiamos la oxidación en silicio poroso mediante cálculos ab-initio dentro de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) y sus efectos en los espectros de absorción infrarroja. Los resultados obtenidos de dicho estudio ab-initio complementan el entendimiento de los espectros experimentales.

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

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

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

El cuarto capítulo presenta las muestras sintetizadas, los resultados de las mediciones estructurales y ópticas, así como su comparación con las predicciones teóricas. Además, proponemos una estructura de grupos de multicapas periódicas y analizamos su desempeño como reflector omnidireccional de amplio rango de frecuencias.

Por último, en la sección de conclusiones se enlistan los puntos relevantes de esta tesis, así como algunas reflexiones y posibles extensiones del trabajo presentado. En particular, este estudio teórico-experimental con resultados de buena concordancia, incluyendo los de primeros principios, fue una experiencia interesante para mi formación en la Ciencia de Materiales.

# Capítulo 1 Silicio Poroso

El silicio, con número atómico 14 es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre [Mosby, 2009]. En la naturaleza se encuentra generalmente en forma de compuestos -conocidos como silicatos- principalmente con oxígeno, como el sílice o dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Estos compuestos se hallan en minerales tales como el cuarzo -una forma cristalina de  $\text{SiO}_2$ - y a su vez es el principal constituyente de arenas, arcillas y gravas.

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

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

## 1.1 Formas alotrópicas del Silicio

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

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

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



- **Silicio cristalino**

Los cristales se pueden representar como una red de puntos más una base. La base es un conjunto de átomos que se repite periódicamente, mientras que la red de puntos es un conjunto de puntos matemáticos que representan la ubicación espacial de la base. La red de puntos se representa por medio de vectores de posición  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ , donde  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  son tres vectores no coplanares y los  $n_i$  son números enteros. Se puede demostrar que en un espacio tridimensional sólo existen 14 redes de puntos distintas, llamadas redes de Bravais, al exigir simultáneamente las simetrías traslacional y rotacional [Kittel, 1996].

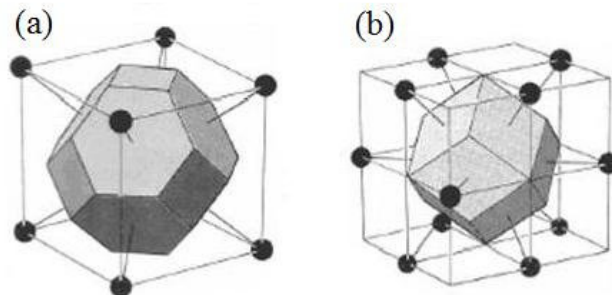
Además, para cada red de Bravais se puede definir una red recíproca con vectores

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (1)$$

donde

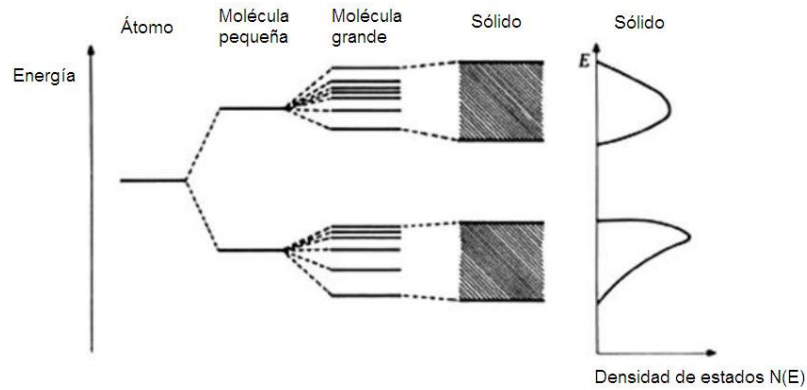
$$\mathbf{A} \equiv 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{B} \equiv 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \text{y} \quad \mathbf{C} \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a}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

son los vectores base de dicha red. Se define la primera zona de Brillouin a partir de la llamada celda de Wigner-Seitz, la cual se construye de la siguiente manera: en la red recíproca se dibujan rectas uniendo un punto con sus vecinos cercanos. Ahora se traza un plano perpendicular a cada recta y que pase por el punto medio de la recta, como se muestra en la Figura 1.1(a) para una red de Bravais cúbica centrada en las caras (*fcc*, por sus siglas en inglés) cuya red recíproca es una red cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*), así como en la Figura 1.1(b) para una red de Bravais *bcc* cuya red recíproca es una *fcc* [Kittel, 1996].



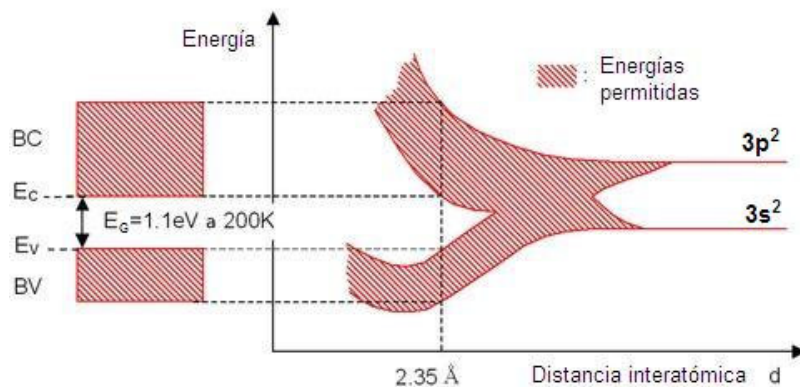
**Figura 1.1.** Celdas de Wigner-Seitz en el espacio recíproco de una red de Bravais (a) cúbica centrada en las caras (*fcc*) y (b) cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*).

En un átomo existen niveles energéticos discretos permitidos para los electrones cuyos valores son determinados por la mecánica cuántica. Mientras que, por ejemplo, en una molécula diatómica homonuclear ocurre un desdoblamiento cuántico que consiste en la formación de dobletes para cada nivel atómico. En una molécula grande el desdoblamiento ocurre múltiples veces y cuando se tiene un sólido formado por  $10^{23}$  átomos, las energías permitidas forman bandas, como se muestra en la Figura 1.2. Las energías que no pueden ser accedidas por los electrones forman las denominadas brechas energéticas ( $E_G$ ).



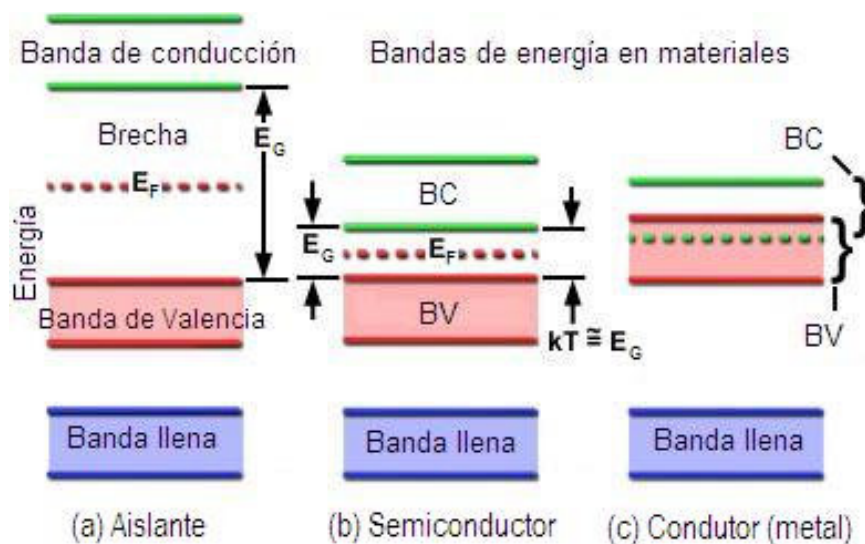
**Figura 1.2.** Esquema de niveles de energía para un átomo, una molécula y un sólido, donde se aprecia la formación de bandas de energía en los sólidos. Se observa también la densidad de estados para cada banda en el sólido.

En particular, para el caso del silicio el origen de las bandas electrónicas se resume en la Figura 1.3: cuando la distancia interatómica ( $d$ ) en un sistema con  $10^{23}$  átomos tiende a infinito, se tienen  $10^{23}$  niveles degenerados; mientras se acercan estos átomos, dichos estados degenerados experimentan un desdoblamiento cuántico debido al traslape de nubes electrónicas. Existe una hibridación  $sp^3$  en el caso del silicio cristalino que consiste en la combinación de los orbitales atómicos  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$  y  $3p_z$  formando los nuevos orbitales  $sp^3$  para tener mayor traslape orbital con sus cuatro primeros vecinos. Esto permite la formación de un estado enlazante de menor energía electrónica total a pesar de que la configuración  $sp^3$  es un estado atómico excitado. La última banda llena en orden ascendente de energía se denomina banda de valencia (BV), cuya máxima energía es  $E_V$ , y la siguiente se llama banda de conducción (BC) con energía mínima  $E_C$ . Los experimentos confirman la disminución de la brecha energética ( $E_G \equiv E_C - E_V$ ) con el aumento de la temperatura, lo cual es consistente con el hecho de que la distancia interatómica de equilibrio ( $2.35 \text{ \AA}$ ) es menor que la distancia donde se cruzan las bandas  $3s$  y  $3p$ , como se muestra en la Figura 1.3.



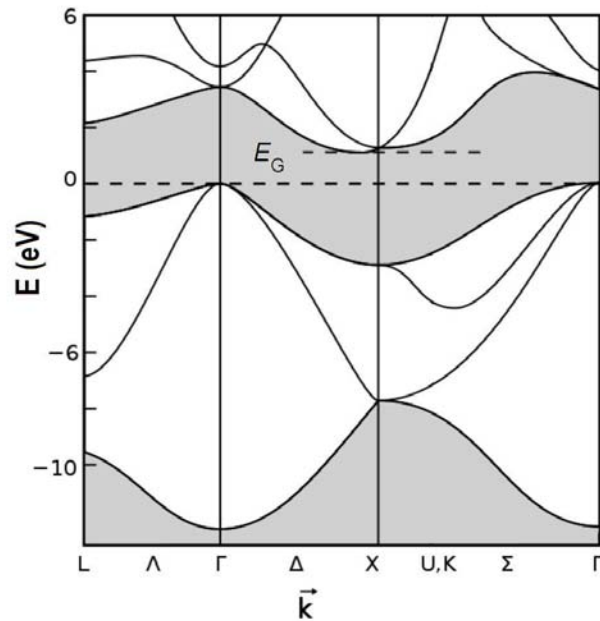
**Figura 1.3.** Esquema de la formación de bandas de energía en el silicio, donde los niveles atómicos son altamente degenerados cuando  $d \rightarrow \infty$ , mientras que existe una estructura de bandas cuando  $d = 2.35 \text{ \AA}$  es la distancia interatómica de equilibrio para  $c$ -Si.

La energía de Fermi ( $E_F$ ) es la energía del nivel más alto ocupado por los electrones en un sólido a temperatura cero Kelvin. En general, la  $E_F$  puede encontrarse en una banda o en una brecha, como se muestra en la Figura 1.4. Si la  $E_F$  se encuentra en medio de una banda permitida de energía, el material es conductor, ya que tiene estados de energía desocupados y los electrones sobre la superficie de Fermi pueden aumentar su energía cinética bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. Por el contrario, si la  $E_F$  se encuentra en una banda prohibida teniendo sólo bandas totalmente llenas y totalmente vacías, el material es un aislante eléctrico puesto que los electrones no pueden incrementar su energía cinética a menos que el campo eléctrico sea tan grande que rompa el dieléctrico. A temperatura de 0 K existen solamente aislantes o conductores. Sin embargo, a temperatura ambiente ( $T \approx 300\text{ K}$ ) si el material tiene una  $E_G < 3\text{ eV}$  se considera como semiconductor, ya que existe un número importante de electrones en la banda de conducción. Por ejemplo, en el silicio cristalino  $E_G \approx 1.14\text{ eV}$ , produciendo una densidad electrónica en la banda de conducción  $n \approx 10^{10}\text{ cm}^{-3}$  a temperatura ambiente, por lo que el silicio cristalino intrínseco tiene una resistividad eléctrica del orden de  $10^4\ \Omega\cdot\text{cm}$ .



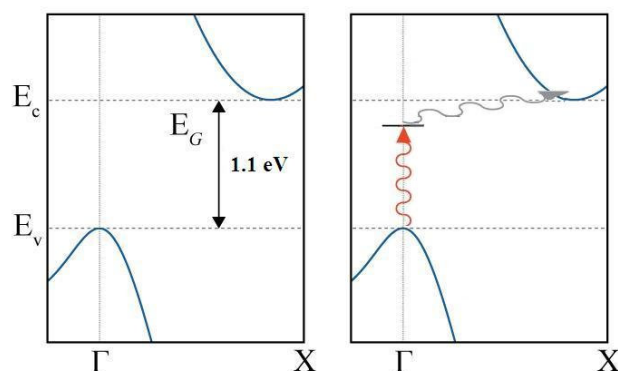
**Figura 1.4.** Estructura de bandas electrónicas de un (a) aislante, (b) semiconductor y (c) conductor o metal, donde  $E_G$  y  $E_F$  son respectivamente las energías de la brecha y de Fermi.

En la Figura 1.5 se muestra la estructura de bandas del silicio cristalino como función del vector de onda ( $\mathbf{k}$ ) obtenida a partir de cálculos a primeros principios [Yu, 2001], la cual ha sido parcialmente confirmada por espectroscopia de foto-emisión con resolución angular (ARPES) [Kheifets, 2003].



**Figura 1.5.** Estructura de bandas electrónicas del silicio cristalino calculada usando la teoría del funcional de la densidad.

Para que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción es necesario que adquiera por lo menos la energía equivalente al tamaño de la brecha ( $E_G$ ). En un proceso de excitación óptica se debe conservar además el momento lineal cristalino ( $\hbar\mathbf{k}_{\text{fotón}} + \hbar\mathbf{k}_v = \hbar\mathbf{k}_c$ ), donde  $\mathbf{k}_{\text{fotón}}$  es el vector de onda del fotón,  $\mathbf{k}_v$  y  $\mathbf{k}_c$  son los vectores de onda del electrón cuando se encuentra en la banda de valencia y en la banda de conducción, respectivamente. Sin embargo, la magnitud de  $\mathbf{k}_{\text{fotón}} \approx 2\pi/5000 \text{ \AA}^{-1}$  para la luz visible es aproximadamente mil veces menor que un típico vector de onda de un electrón en la primera zona de Brillouin, por lo que  $\mathbf{k}_v \approx \mathbf{k}_c$ . Si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se localizan en el mismo punto  $\mathbf{k}$ , tenemos lo que se llama brecha directa; pero si no es así, como en el caso del silicio, la transición del electrón debe ser asistida por un fonón, como se muestra en la Figura 1.6.



**Figura 1.6.** Representación esquemática de una transición no vertical, donde un electrón pasa de la banda de valencia a la de conducción absorbiendo un fotón con la asistencia de un fonón.

El silicio cristalino (*c*-Si) posee una estructura *fcc* con una base de dos átomos cuya constante de red es de 5.43095Å y tiene una brecha de energía indirecta de 1.11eV a temperatura ambiente. Se ha logrado producir *c*-Si con una pureza química de 99.99999999% [Hashim, 2007]. El silicio monocristalino se puede obtener por medio del método Czochralski [Aleksic, 2002] en forma de lingotes cilíndricos y posteriormente son cortados para obtener obleas de *c*-Si.

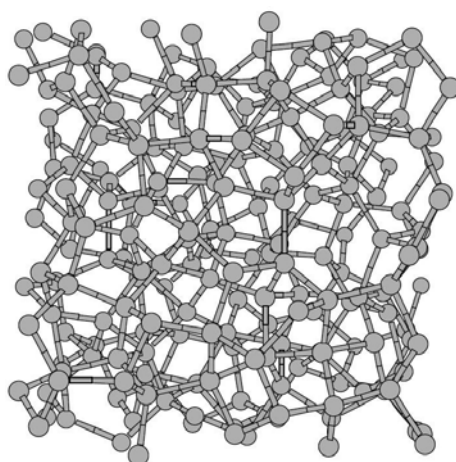
Al dopar el silicio con elementos del grupo III de la tabla periódica como boro, galio, indio o aluminio, se aumenta el número de portadores de carga positivos (huecos) en la banda de valencia. Mientras que usando elementos del grupo V como fósforo, arsénico o antimonio, se aumenta el número de electrones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

Por último, se pueden adquirir obleas de silicio monocristalino dopado con boro (de tipo *p*) o con arsénico (de tipo *n*). Éstas tienen forma circular, con diámetros desde una hasta doce pulgadas y espesores de alrededor de medio milímetro. Sus resistividades eléctricas pueden variar desde los 10000 hasta 0.001 Ω-cm. Además, las obleas de *c*-Si son generalmente cortadas en las direcciones cristalinas [100], [110] y [001].

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

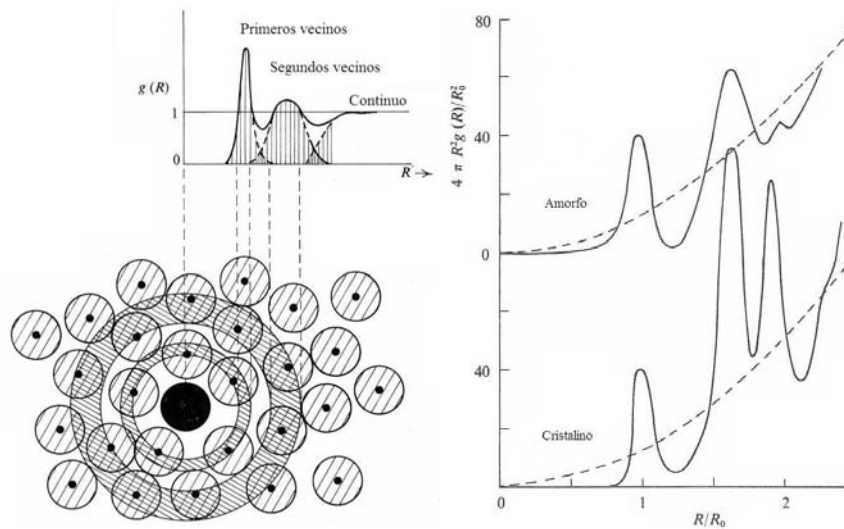
### • Silicio amorfo

Además de la estructura cristalina, los sólidos pueden tener estructura amorfa, en la cual el arreglo de sus átomos no presenta un orden de largo alcance [Ziman, 1979]. Existen distintos tipos de desorden estructural. Los más comunes en sólidos son el sustitucional y el topológico. En el caso de desorden sustitucional, existe una red cristalina pero los tipos de átomos que ocupan los puntos de la red están desordenados. En cambio, el desorden topológico se refiere al desorden espacial de los átomos, es decir, no forman una red cristalina, como se ve en el ejemplo de la Figura 1.7.



**Figura 1.7.** Red desordenada de átomos, conservando la coordinación local de cuatro primeros vecinos, la cual sirve como modelo para el silicio amorfo.

Una herramienta para estudiar los materiales con desorden topológico es la función de distribución radial  $[g(R)]$ , la cual mide la densidad local de átomos a una distancia  $R$  con respecto a un átomo arbitrario y es una medición del nivel de desorden del sistema. Un ejemplo de  $g(R)$  se ilustra en la Figura 1.8, donde se aprecia la similitud de los picos de primeros vecinos entre el caso cristalino y el amorfo, mostrando el orden de corto alcance en éste último. La  $g(R)$  puede obtenerse experimentalmente mediante difracción de neutrones o de rayos X.

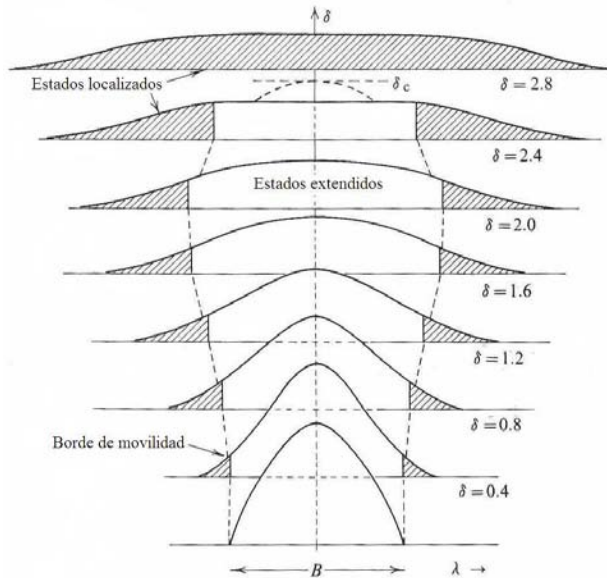


**Figura 1.8.** (Izquierda) Un ejemplo de la función de distribución radial (FDR). (Derecha) Comparación entre la FDR del  $\alpha$ -Si y del  $c$ -Si a temperatura finita.

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

En 1958 el físico norteamericano Philip W. Anderson encontró que en sistemas desordenados, o específicamente en semiconductores no cristalinos, existen estados electrónicos localizados, es decir, el módulo de la función de onda decae exponencialmente dentro del sólido si el potencial está formado por escalones de altura aleatoria, esto es la llamada localización de Anderson. Existe un desorden crítico ( $\delta_c$ ) donde ocurre lo que se conoce como transición metal-aislante, en la que todos los estados electrónicos en el material están localizados si el nivel de desorden es mayor que  $\delta_c$ , esto es, no hay transporte electrónico, como se muestra en la Figura 1.9. En 1979, E. Abrahams y sus colaboradores demostraron, usando el método de escalamiento, que si los electrones no interactúan entre sí, los sistemas aleatoriamente desordenados de una y dos dimensiones siempre tienen estados localizados pero en tres dimensiones existe una transición metal-aislante, es decir, en sólidos tridimensionales existen sólo estados localizados si  $\delta > \delta_c$  [Abrahams, 1979]. Aún en este caso existe una conducción electrónica por saltos a

temperatura finita y en consecuencia, la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) tiene dependencia con la temperatura (T) de la forma  $\sigma \sim \exp(-B/T^{1/4})$  donde B depende de la extensión radial de las funciones de onda y de la densidad de estados [Mott, 1977].

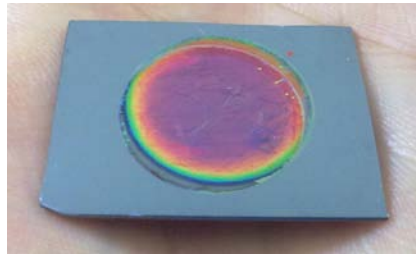


**Figura 1.9.** Aparición de más estados localizados en los bordes de la banda conforme al incremento del desorden ( $\delta$ ) y a partir de un valor crítico ( $\delta_c$ ) todos los estados son localizados.

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

- **Silicio poroso**

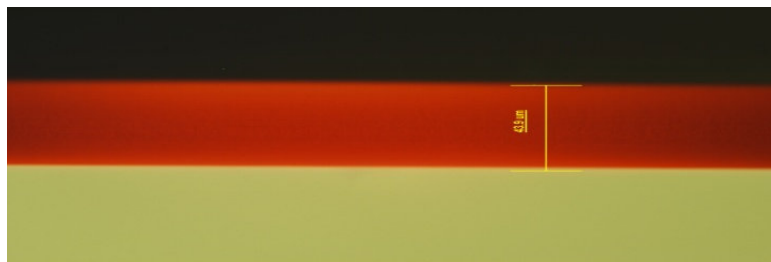
A finales de la década de los cuarentas del siglo pasado, comenzó el desarrollo de los transistores de estado sólido que posteriormente reemplazaron a los de bulbo. A principios de la década de los cincuenta, el primer transistor basado en el silicio monocristalino de alta pureza fue presentado en los laboratorios Bell, donde además se estudiaba el ataque químico y electroquímico para cortar y pulir semiconductores con el fin de producir transistores de contacto puntual. En 1956, Arthur Uhlir Jr. reportó por primera vez la formación de una película oscura eléctricamente aislante durante el ataque electroquímico de obleas de silicio cristalino con disoluciones de HF [Uhlir, 1956]. Más adelante se mostró que dicha película se trataba de silicio poroso (PSi) como la que se observa en la Figura 1.10. Esta línea de investigación fue pronto abandonada debido a la aparición del método de difusión para fabricar junturas N-P.



**Figura 1.10.** Película de silicio poroso sobre una oblea de silicio cristalino obtenida en nuestro laboratorio.

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

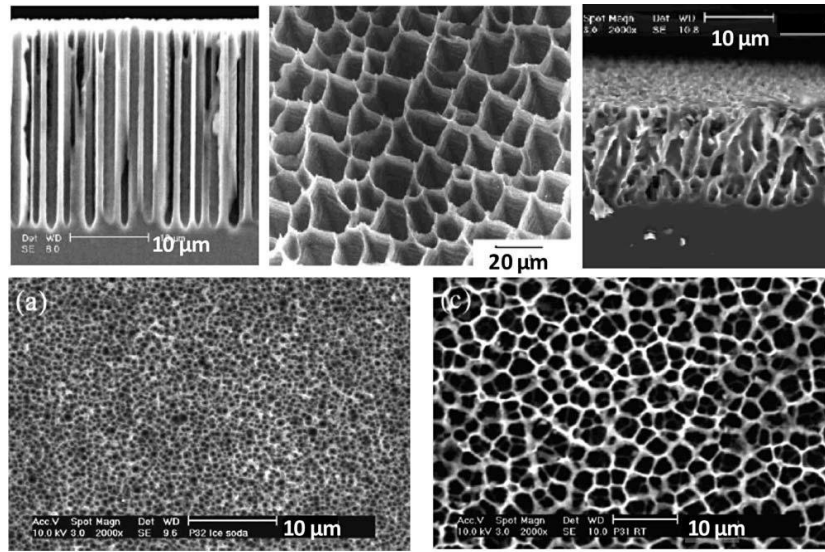
Además de una eficiente foto- y electroluminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente (véase la Figura 1.11), el P*Si* posee características que incentivan su estudio para futuras aplicaciones. Por ejemplo, puede alcanzar un área superficial de alrededor de 300 metros cuadrados por gramo [Cisneros, 2010] y además es bio-compatible [Bisi, 2000], es decir, se puede utilizar dentro de un sistema biológico sin que tenga efectos tóxicos.



**Figura 1.11.** Sección transversal de una película de silicio poroso, observada a través de un microscopio óptico. La película porosa se ve roja debido a que está iluminada con luz UV y es fotoluminiscente.

El P*Si* está formado por una red de poros con paredes de *c*-Si. Los poros son huecos de aire cuyo diámetro típico va desde 5 hasta 100 nanómetros, aunque pueden hacerse macroporos que exceden varias micras. Además, dependiendo del sustrato de *c*-Si y de los parámetros de anodización es posible obtener una gran variedad de morfologías y porosidades, como se ve en la Figura 1.12. En particular, los poros son cilíndricos orientados a lo largo de la dirección preferencial [100] si el sustrato es de tipo  $p^+$ , es decir, altamente dopado con elementos del grupo III. Por otro lado, si el sustrato es de tipo  $p^-$  o  $n$  los poros se ramifican y se interconectan. Este último tipo requiere iluminación para crear huecos que promuevan la formación de poros.





**Figura 1.12.** Ejemplos de morfologías posibles en silicio poroso [Korotcenkov, 2010].

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

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

$$f = V_p / V_{PS} . \quad (3)$$

El volumen del P*Si* se puede calcular como

$$V_{PS} = Ad , \quad (4)$$

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

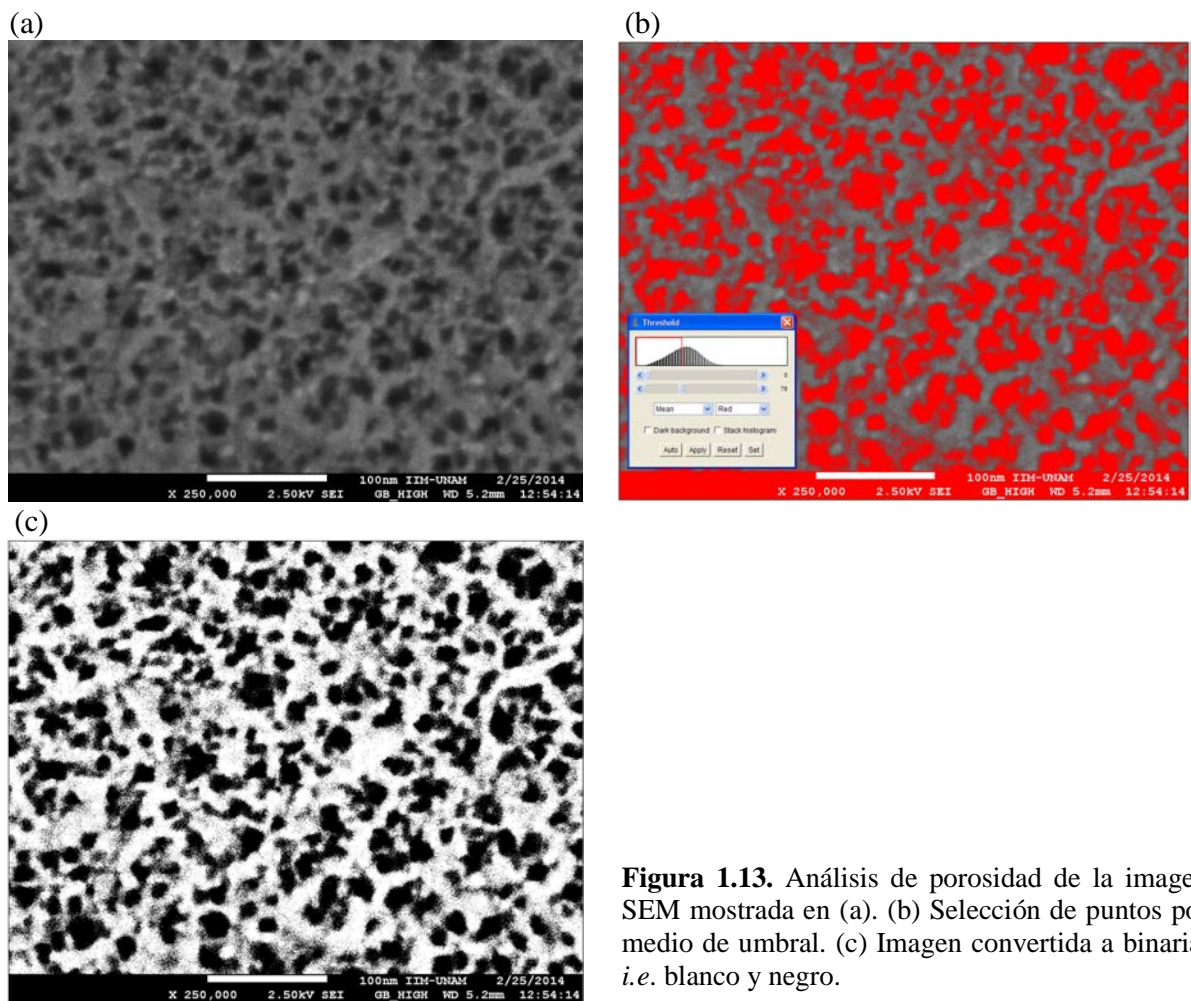
$$V_p = \frac{\Delta m}{\rho_{Si}} . \quad (5)$$

De modo que, sustituyendo (4) y (5) en (3), obtenemos la porosidad

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

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

Una forma alternativa de caracterización de la porosidad es con el análisis de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), como la de la Figura 1.13(a). Utilizando el programa llamado ImageJ, la imagen obtenida con el microscopio se convierte de escala de grises a binaria, tomando como umbral de conversión el nivel de gris que se encuentra en la media del histograma de píxeles de la imagen. En la Figura 1.13(b) se muestra el histograma de niveles de gris y los puntos rojos son los que se encuentran por debajo de la media de dicho histograma, los cuales se convierten en puntos negros y los restantes en blancos para obtener la imagen binaria de la Figura 1.13(c). A partir de esta imagen binaria, se toma la relación entre píxeles negros, los cuales representan poros ya que forman zonas oscuras causadas por las cavidades, y los blancos, que son las partes sólidas que interactúan con los electrones.



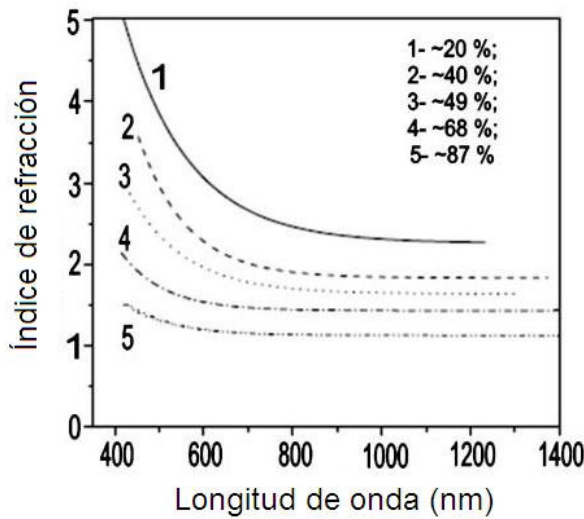
**Figura 1.13.** Análisis de porosidad de la imagen SEM mostrada en (a). (b) Selección de puntos por medio de umbral. (c) Imagen convertida a binaria, *i.e.* blanco y negro.

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

Con la inclusión de poros en las muestras de *c*-Si, sus propiedades físicas cambian considerablemente. Por ejemplo, la resistividad del PSi puede llegar a  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  cuando la

porosidad es mayor que 50%. Se cree que tanto el número de portadores como la movilidad de los mismos disminuyen como consecuencia de la aparición de los poros; lo primero se debe al aumento de la brecha energética, mientras que lo último se origina por las colisiones entre los portadores de carga y las paredes de los poros. En general, la resistividad del PSi es anisotrópica. Asimismo, la conductividad térmica del PSi puede ser hasta 5 órdenes de magnitud menor que la del *c*-Si [Korotcenkov, 2010].

Otra de las propiedades que se modifican es la función dieléctrica ( $\epsilon$ ) o índice de refracción ( $n = \sqrt{\epsilon}$ ) para un material no magnético, ya que PSi es una combinación de *c*-Si y aire, como se ejemplifica en la Figura 1.14.



**Figura 1.14.** Gráfica del índice de refracción de una capa de silicio poroso contra la longitud de onda utilizada para películas de distinta porosidad.

En general, la función dieléctrica de un sólido compuesto se puede calcular mediante modelos de medio efectivo, a partir de la ecuación de Clausius-Mossotti [Jackson, 1999] que relaciona la polarizabilidad molecular ( $\alpha$ ) con la constante dieléctrica efectiva del material compuesto ( $\bar{\epsilon}$ ), de la forma

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} n\alpha \quad (7)$$

donde  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica de vacío y  $n = N/V$  es la densidad de dipolos. Ahora, consideremos un material compuesto por dos medios polarizables caracterizados por  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  en una matriz con función dieléctrica  $\epsilon_h$  y la ecuación (7) puede reescribirse como

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_h}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_h} = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2}{V} \right) = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h} \quad (8)$$

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

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

como incrustación ( $\varepsilon_1$ ) con una fracción volumétrica  $f$  en la ecuación (8), por lo que la función dieléctrica promedio ( $\bar{\varepsilon}$ ) se expresa como

$$\frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_2}{\bar{\varepsilon} + 2\varepsilon_2} = f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}. \quad (9)$$

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

Otro modelo de medio efectivo es el de Bruggeman, en el que se considera un sólido compuesto por dos tipos de incrustaciones con un medio efectivo como anfitrión, esto es  $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_h$ . Por lo tanto, la ecuación (8) tiene la siguiente forma

$$0 = f \frac{\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_1 + 2\bar{\varepsilon}} + (1-f) \frac{\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_2 + 2\bar{\varepsilon}} \quad (10)$$

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

## 1.2. Electroquímica de la síntesis

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



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

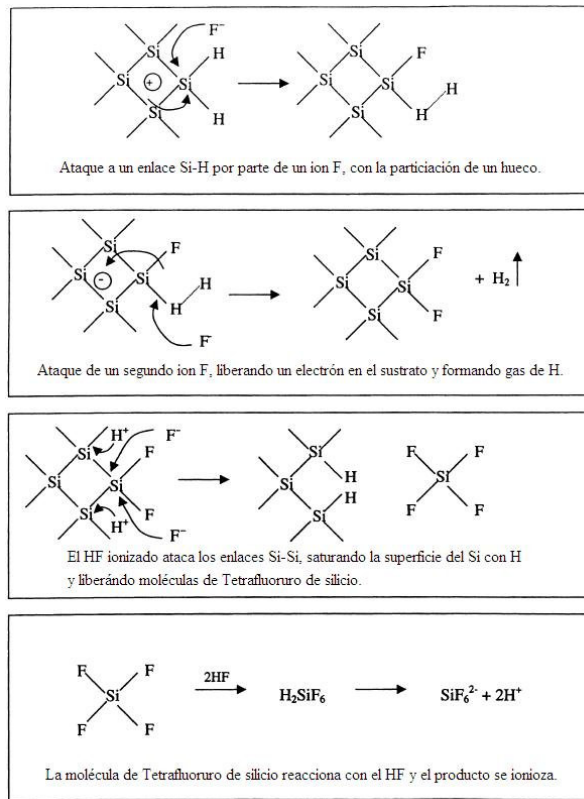


o participan en la reacción de desproporción, oxidándose y reduciéndose el Si en la misma reacción de la forma



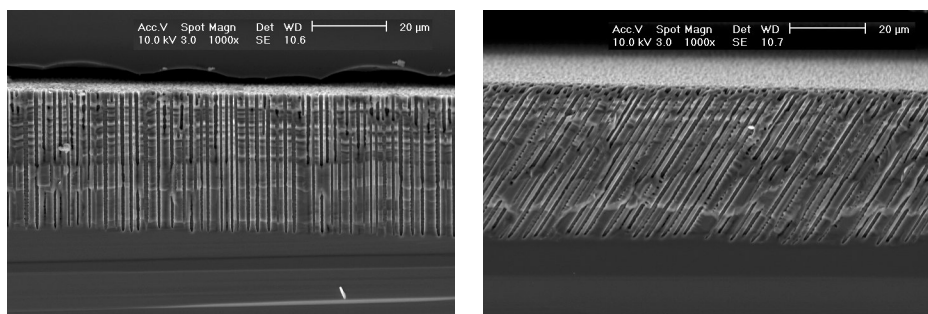
Ésta última reacción produce átomos neutros de silicio y silicio con mayor grado de ionización. Nótese que la reacción (12) produce gas de hidrógeno que se identifica durante la anodización en forma de burbujas, mientras que la reacción (13) en principio produciría gas de  $\text{SiF}_4$ , sin embargo éste reacciona con dos HF para formar  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  quedándose dentro del electrolito. Las

reacciones (12) y (13) suceden paralelamente [Goryachev, 2000]. La elección del HF se debe principalmente a que éste es capaz de disolver la película de óxido de silicio que existe en la superficie de la oblea y la velocidad de reacción del Si con HF es despreciable en ausencia de corriente eléctrica. El proceso se esquematiza en la Figura 1.15.



**Figura 1.15.** Esquema de la disolución del silicio durante el ataque electroquímico en HF, propuesto por Lehmann y Gösele.

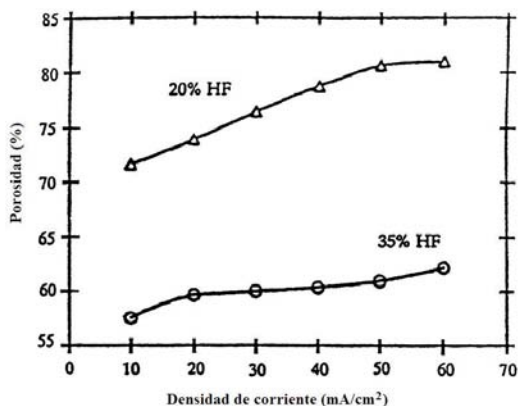
El ataque inicial a la superficie del *c*-Si ocurre en puntos aleatorios de la superficie [ver la Figura 1.19(b)], continúa principalmente en el fondo de los hoyos que se producen [ver la Figura 1.19(c)] y siguen así, atacando la parte más profunda donde existe una acumulación de portadores de carga positivos (huecos) debida a su curvatura, formando los poros principalmente a lo largo de la dirección preferencial <100>, como se muestra en la Figura 1.16.



**Figura 1.16.** Silicio macroporoso obtenido a partir de *c*-Si tipo *p* con poros en ambos casos a lo largo de la dirección preferencial <100>, sin importar la orientación de la superficie de la muestra [Christophersen, 2000].

La velocidad de la reacción y la morfología de los poros dependen de un gran número de parámetros, tanto del sustrato de *c*-Si como del electrolito utilizado durante la anodización. En la Tabla 1.1 se presentan algunos de los parámetros más importantes en la síntesis y sus efectos cualitativos en la porosidad resultante, la velocidad del ataque y la corriente crítica. Esta última es la corriente necesaria para que la anodización produzca electropulido en el *c*-Si en lugar de la formación de poros.

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



**Figura 1.17.** Porosidad contra densidad de corriente para muestras de PSi realizadas con electrolitos de dos concentraciones distintas de HF en silicio tipo *p* [Pavesi, 1997].

El potencial eléctrico aplicado entre los electrodos afecta la velocidad de disolución y la porosidad resultante. Generalmente, es preferible mantener la corriente constante, porque permite un mejor control de la porosidad, el espesor y la reproducibilidad de la capa de PSi [Bisi, 2000]. Así, el parámetro a controlar es la densidad de corriente, la cual se determina midiendo el área de la oblea que es convertida en PSi. En la Figura 1.17 se muestra la dependencia entre la porosidad y la densidad de corriente y la concentración de HF.

**Tabla 1.1.** Efectos de los parámetros en la formación de PSi, tomado de la Ref. [Bisi, 2000].

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

## Proceso de síntesis

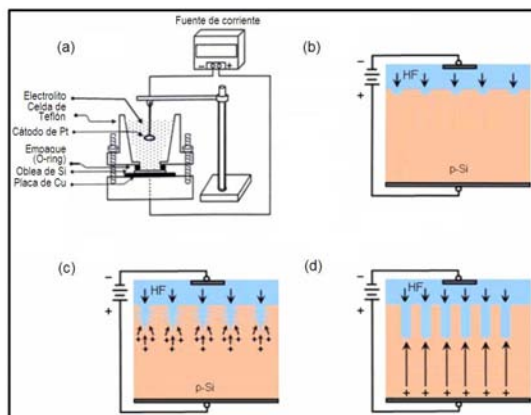
Por el lado experimental, las muestras de PSi se obtuvieron a partir de obleas de *c*-Si cortadas en placas 3×3cm con espesor de 500µm. Las placas se sumergieron por 15 minutos en ácido fluorhídrico para remover las capas de óxido de silicio de la superficie. Una de las caras de estas placas se recubrió con oro de un espesor de 100nm utilizando un equipo de *sputtering* marca Cressington modelo 108auto, como se muestra en la Figura 1.18, donde el espesor de la película de oro fue medido con un monitor de espesor marca Cressington modelo MTM-10.



**Figura 1.18.** Imagen del equipo de sputtering al cual se le acopla un monitor de espesor MTM-10.

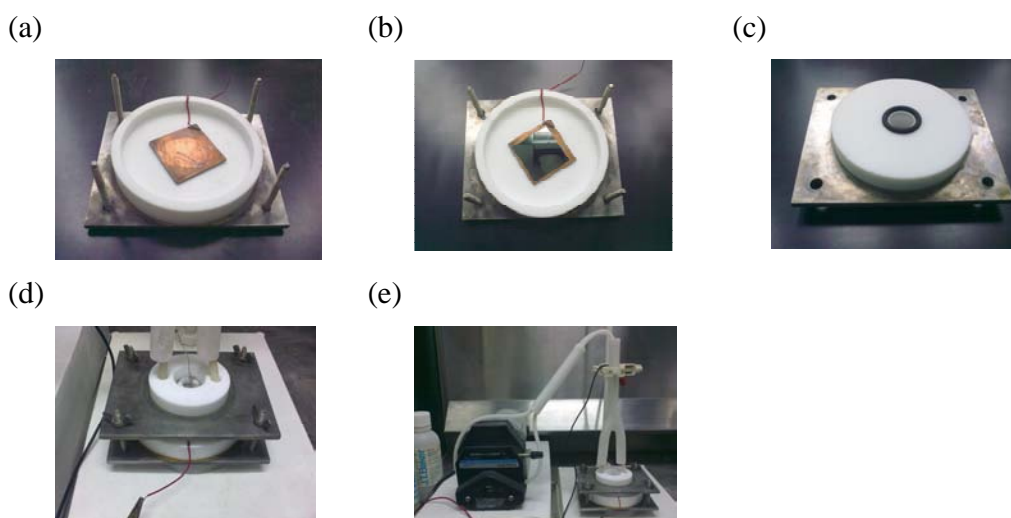
El proceso de sputtering o pulverización catódica consiste en golpear los átomos de una placa de oro con iones positivos de argón energizados por medio de un potencial eléctrico. Los átomos de oro liberados se depositan sobre la placa de *c*-Si. Los electrones secundarios producidos por la colisión se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

El procedimiento de anodización más común consiste en exponer una cara de la muestra de *c*-Si en un electrolito compuesto por una parte de HF diluido en agua al 50% y dos partes de alcohol etílico (EtOH). El dispositivo en el que se realiza la anodización es comúnmente llamado celda electroquímica. En su forma más simple, es un recipiente que contiene el electrolito (líquido) y en él se pueden sumergir los electrodos conectados a una fuente. Existen varios diseños de celdas electroquímicas y la más utilizada para producir PSi, llamada celda *o-ring*, cuenta con un empaque toroidal (*o-ring*) para sellar el área de ataque electroquímico y se muestra un esquema de de esta celda en la Figura 1.19(a).



**Figura 1.19.** (a) Esquema de la celda de anodización. (b) Etapa inicial de formación de los poros, en la interfase del PSi y el electrolito que contiene HF. (c) La diferencia de voltaje proporciona huecos a la interfase para continuar la disolución en la punta de los poros. (d) Continúa la formación de poros en la dirección preferencial.

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



**Figura 1.20.** Fotografías de la celda de anodización. (a) Parte inferior de la celda, se aprecia la base de acero inoxidable, la celda de Teflón y el electrodo de cobre. (b) Colocación de la oblea de *c*-Si. (c) Parte superior de la celda en la que se aprecia el empaque (*o-ring*). (d) La celda cerrada con el electrodo de platino y las mangueras de recirculación. (e) Sistema completo, con la bomba de recirculación de electrolito.

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

1. Cortar la oblea de *c*-Si adquirida en piezas cuadradas de aproximadamente 3 cm por lado, haciendo una marca con una punta de diamante y exfoliando a lo largo de las direcciones cristalinas preferenciales de la oblea.
2. Sumergir las plaquitas cortadas en el ácido fluorhídrico alrededor de 20 minutos para remover la capa de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) de la superficie de las mismas. Posteriormente se enjuagan con agua y se secan con papel.
3. Depositar una película de oro o aluminio sobre la plaquita de *c*-Si sin  $\text{SiO}_2$  por medio de *sputtering* o evaporación térmica. En el caso de la evaporación se recomienda recocer la muestra a  $700^\circ\text{C}$  por 5 minutos.
4. Montar la plaquita en la celda de teflón, como se muestra en la Figura 1.20(b) y descrita anteriormente. Verter el electrolito de HF y etanol en la celda y circularlo con una bomba peristáltica para remover las burbujas de  $\text{H}_2$  generadas con la reacción.
5. Aplicar una diferencia de voltaje necesaria para mantener una corriente constante entre el lado metalizado de la plaquita de *c*-Si (ánodo) y la malla de platino sumergida en el electrolito (cátodo).



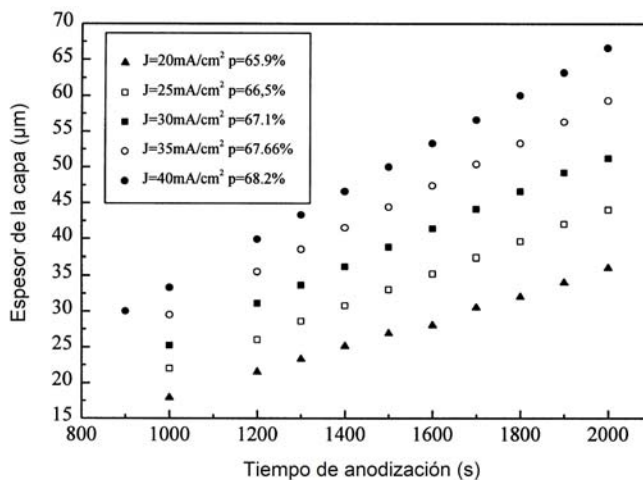
6. Controlar el proceso mediante una fuente de corriente programable variando dicha corriente para producir capas de distinta porosidad.
7. Aplicar una densidad de corriente del orden de  $400 \text{ mA/cm}^2$  para desprender la película de PSi del sustrato de *c*-Si, en caso de que se deseen muestras sin sustrato.



**Figura 1.21.** Lugar donde se realiza la anodización electroquímica. Se observa la computadora con la que se programa la fuente de corriente, localizada debajo del monitor y la campana de extracción que se utiliza para evitar la acumulación de vapor de HF, dentro de la cual se encuentra la celda electroquímica.

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

El proceso es llamado anodización porque la pieza a tratar es la que actúa como ánodo. En la celda electrolítica la placa de silicio funciona como ánodo y para el cátodo se utiliza una malla de alambre de Platino, por su resistencia frente a la corrosión del ácido y su forma de malla sirve para generar un área de equipotencial eléctrico, además permite pasar las burbujas de gas liberadas durante la anodización. La velocidad del ataque químico depende de varios parámetros, como se vio en la sección 2.1. En particular, la porosidad resultante y la velocidad de ataque crecen con la densidad de corriente aplicada, como se puede ver en la Figura 1.22.



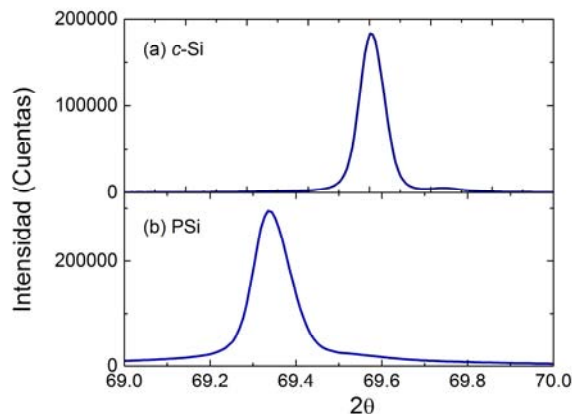
**Figura 1.22.** Espesor de PSi contra el tiempo de anodización para las densidades de corriente ( $J$ ) especificadas en la figura. Además se indica la porosidad ( $p$ ) resultante para cada  $J$ . Las obleas utilizadas son tipo  $p$  con orientación  $\langle 100 \rangle$  y resistividad de 2-9 Ohms por centímetro. El electrolito utilizado está compuesto por 25% HF, 25% agua y 50% Etanol. Tomado de [Hedrich, 1999].

Durante el proceso de anodización, los enlaces sueltos del silicio quedan saturados principalmente por átomos de hidrógeno, los cuales se repelen originando una expansión estructural [Vásquez, 2002]. Usualmente se realiza un proceso de oxidación térmica de las muestras con el fin de estabilizar sus propiedades, ya que el material reacciona fácilmente con el oxígeno al contacto con el aire. Los enlaces de hidrógeno son sustituidos paulatinamente por enlaces con oxígeno y los espectros de difracción de rayos X indican la existencia de una nueva fase estructural, así como un incremento significativo en la brecha óptica del PSi [Cisneros, 2007]. Algunos efectos de esta oxidación en los espectros de absorción infrarroja son estudiados en la Sección 3.5.

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

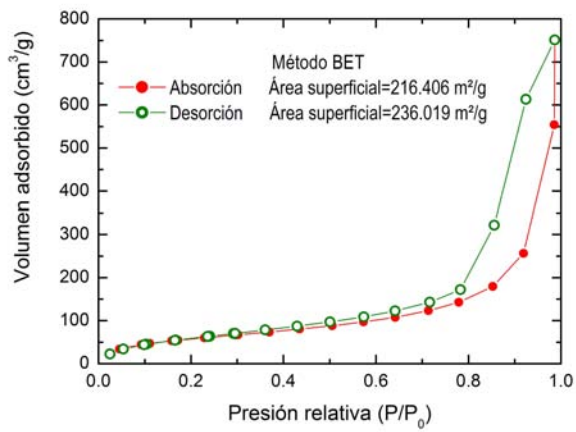
### 1.3. Caracterización estructural

Por medio de difracción de rayos X determinamos la estructura cristalina del PSi utilizando un equipo marca Bruker, modelo D8 Advance, como se muestra en las Figuras 1.23 (a) el espectro de una oblea de *c*-Si y (b) el de una muestra de PSi recién sintetizada. Obsérvese el corrimiento del pico hacia ángulos menores, el cual indica una expansión estructural consistente con los resultados del cálculo ab-initio [Vásquez, 2002].



**Figura 1.23.** Espectro de difracción de rayos X de (a) *c*-Si, (b) PSi recién preparado.

El tamaño de los poros y el área superficial específica de las muestras de PSi pueden obtenerse mediante el analizador Quantachrome NOVAe 1000, el cual mide la adsorción y desorción de gas de nitrógeno a 77 K como función de la presión normalizada por la presión de saturación ( $P_0$ ), como se muestran en la Figura 1.24 las isotermas de absorción y desorción de una muestra de silicio poroso. A partir de estos datos, el área superficial específica del material se determina por medio de la teoría Brunauer-Emmett-Teller (BET) [Rouquerol, 1999] y la distribución del tamaño de poros se obtiene utilizando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).



**Figura 1.24.** Curva de absorción y desorción de nitrógeno de una muestra de PSi.

En el siguiente capítulo se discutirá la forma de fabricar multicapas de silicio poroso sobre un mismo sustrato.

## Capítulo 2. Multicapas de Silicio Poroso

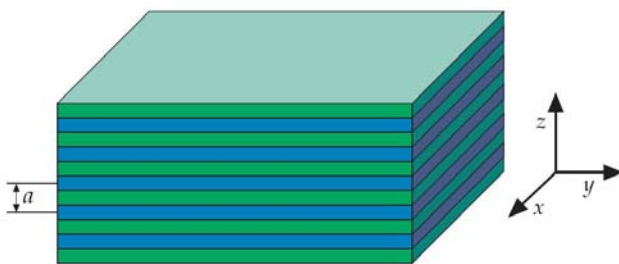
Para obtener silicio poroso (*p*-Si) comúnmente se parte de obleas de silicio cristalino (*c*-Si). Estas obleas generalmente son dopadas con fósforo o arsénico resultando un semiconductor de tipo *n* o con boro obteniendo uno de tipo *p*.

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

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

### 2.1 Cristales fotónicos

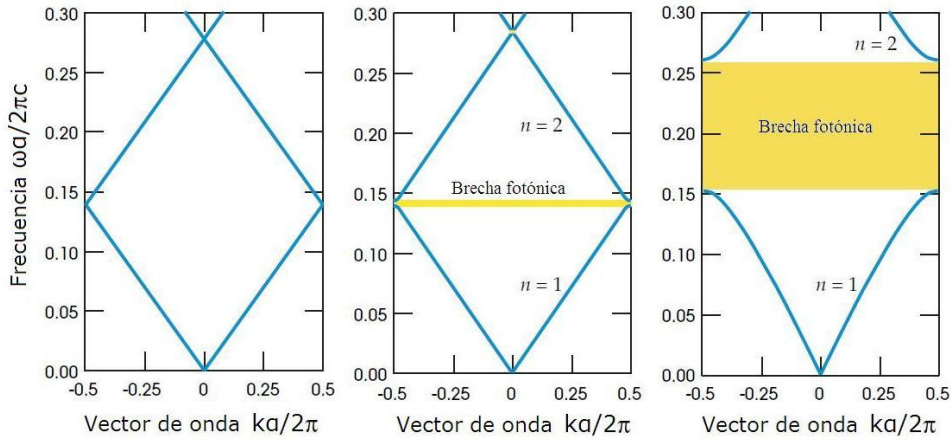
Un cristal fotónico unidimensional es una estructura formada por múltiples capas, apiladas una sobre otra, donde cada capa de espesor  $d$  tiene una longitud óptica ( $\ell = \eta d$ ) distinta y se repiten en forma periódica, como se muestra en la Figura 2.1 donde la función dieléctrica de la estructura, varía sólo a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie de la multicapa. Lord Rayleigh publicó el primer estudio óptico de una estructura como ésta en 1887 usando ondas planas y considerando la suma de las múltiples reflexiones y refracciones en cada interfase. Esta estructura llamada multicapa está hecha con dos tipos de capas que se alternan. El comportamiento óptico de la multicapa se puede modificar de modo que se comporte como espejo dieléctrico o filtro para un cierto rango de frecuencias [Hecht, 2002].



**Figura 2.1.** Multicapa dieléctrica que se puede considerar como cristal fotónico unidimensional, puesto que la función dieléctrica que la describe varía en la dirección **z**.

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

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

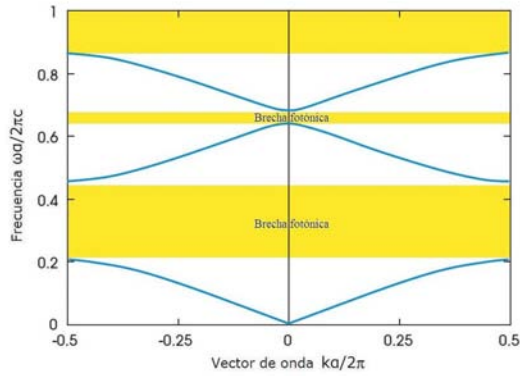


**Figura 2.2.** Estructura de bandas fotónicas para transmisión normal en tres diferentes multicapas. *Izquierda:* Todas las capas tienen la misma constante dieléctrica  $\epsilon=13$ , se trata de GaAs en volúmen. *Centro:* Capas con  $\epsilon$  de 13 y 12, alternadas, que corresponden a GaAs y GaAlAs, respectivamente. *Derecha:* Multicapa de GaAs y aire, con  $\epsilon$  alternadas de 13 y 1.

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

$$\omega(k) = \frac{ck}{n} \quad (14)$$

Como  $k$  se repite después de la zona de Brillouin, la línea de luz se dobla hacia dentro cuando llega a la orilla de la zona esto se observa en la Figura 2.2, lado izquierdo. En el centro de la misma figura se encuentra la estructura de bandas para una multicapa con dos subcapas alternadas con índices de refracción muy parecidos. Tiene una diferencia con respecto al caso homogéneo: existe una brecha en la frecuencia entre las ramas superiores e inferiores de las líneas de luz. No existen modos permitidos en el cristal que tenga una frecuencia que esté en la brecha, para ninguna  $k$ . Esto es lo que se llama brecha fotónica y la figura de la derecha muestra que la brecha se ensancha cuando el contraste entre los índices de refracción de las capas aumenta. Los modos permitidos corresponden a los estados extendidos mencionados en el capítulo anterior, mientras que los estados electrónicos localizados corresponden a ondas evanescentes que decaen exponencialmente dentro del cristal fotónico. La Figura 2.3 muestra la estructura de bandas de una multicapa en la que las subcapas no sólo alternan su índice de refracción, sino también su espesor  $d$ .



**Figura 2.3.** Estructura de bandas fotónicas para transmisión normal de una multicapa con constante de red  $a$  y subcapas alternadas de constantes dieléctricas y espesores distintos. Unas capas tienen  $\epsilon=13$  con  $d=0.2a$  y las otras tienen  $\epsilon=1$  con  $d=0.8a$ .

## 2.2 Matrices de transferencia

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

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

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0^{(1)} \exp[i(\mathbf{k}_0^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_0^{(2)} \exp[i(\mathbf{k}_0^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]. \quad (15)$$

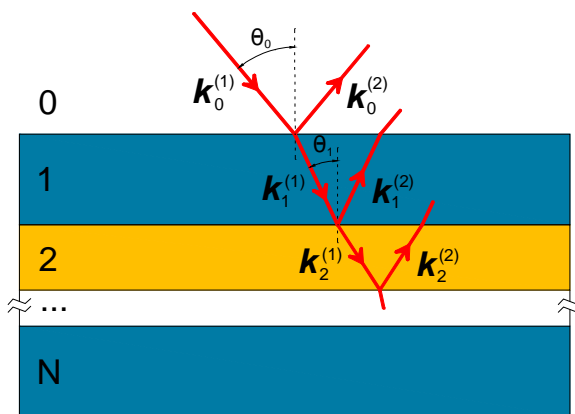
Para la capa 1, el campo eléctrico total es

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1^{(1)} \exp[i(\mathbf{k}_1^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_1^{(2)} \exp[i(\mathbf{k}_1^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (16)$$

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

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{E}_n^{(1)} \exp[i(\mathbf{k}_n^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_n^{(2)} \exp[i(\mathbf{k}_n^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)], \quad (17)$$

como se muestra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Transmisión de una onda electromagnética plana a través de una estructura de multicapas dieléctricas. Los subíndices indican el número de capa. Los superíndices en paréntesis indican: (1) Incidente y (2) Reflejado.

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

$$E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = E_{n-1}^{(1)} + E_{n-1}^{(2)}, \quad (18)$$

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

$$\mathbf{k}_0^{(1)} \cdot \mathbf{r} \Big|_{z=0} = \mathbf{k}_0^{(2)} \cdot \mathbf{r} \Big|_{z=0} = \mathbf{k}_1^{(1)} \cdot \mathbf{r} \Big|_{z=0}. \quad (19)$$

La ecuación (19) se puede reescribir como

$$k_0 \sin \theta_0 = k_1 \sin \theta_1. \quad (20)$$

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

$$\eta_1 \lambda_1 = \eta_0 \lambda_0 \Rightarrow \eta_n \lambda_n = \dots = \eta_0 \lambda_0, \quad (21)$$

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

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

$$H_n^{(1)} \cos \theta_n - H_n^{(2)} \cos \theta_n = -H_{n-1}^{(2)} \cos \theta_{n-1} + H_{n-1}^{(1)} \cos \theta_{n-1}, \quad (22)$$

y como  $B = \mu H$  entonces

$$\frac{B_n^{(1)}}{\mu_n} \cos \theta_n - \frac{B_n^{(2)}}{\mu_n} \cos \theta_n = -\frac{B_{n-1}^{(2)}}{\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} + \frac{B_{n-1}^{(1)}}{\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1}. \quad (23)$$

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

$$\frac{\eta_n E_n^{(1)}}{c\mu_n} \cos \theta_n - \frac{\eta_n E_n^{(2)}}{c\mu_n} \cos \theta_n = -\frac{\eta_{n-1} E_{n-1}^{(2)}}{c\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} + \frac{\eta_{n-1} E_{n-1}^{(1)}}{c\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} \quad (24)$$

y reescribiendo se obtiene

$$\frac{\eta_n}{c\mu_n} \cos \theta_n (E_n^{(1)} - E_n^{(2)}) = \frac{\eta_{n-1}}{c\mu_{n-1}} \cos \theta_{n-1} (E_{n-1}^{(1)} - E_{n-1}^{(2)}). \quad (25)$$

Sean

$$E_n^+ \equiv E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \quad (26)$$

y

$$iE_n^- \equiv E_n^{(1)} - E_n^{(2)}. \quad (27)$$

Sustituyendo la ecuación (26) en la (18) se tiene

$$E_n^+ = E_{n-1}^+, \quad (28)$$

y sustituyendo la (27) en la (25) obtenemos

$$\frac{\eta_n}{\mu_n} E_n^- \cos \theta_n = \frac{\eta_{n-1}}{\mu_{n-1}} E_{n-1}^- \cos \theta_{n-1}, \quad (29)$$

por lo que

$$\frac{\mu_{n-1}}{\mu_n} \frac{\eta_n \cos \theta_n}{\eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}} E_n^- = E_{n-1}^-. \quad (30)$$

Las ecuaciones (28) y (30) se pueden reescribir en forma matricial como

$$\begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\mu_n \eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}}{\mu_{n-1} \eta_n \cos \theta_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{n-1}^+ \\ E_{n-1}^- \end{pmatrix}. \quad (31)$$

Sea

$$T_{n-1|n} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\mu_n \eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}}{\mu_{n-1} \eta_n \cos \theta_n} \end{pmatrix} \quad (32)$$

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

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

$$E_{n,d}^{(1)} = E_n^{(1)} e^{i\delta_n}. \quad (33)$$

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

$$E_{n,d}^{(2)} = E_n^{(2)} e^{-i\delta_n}, \quad (34)$$

donde

$$\delta_n = 2\pi \frac{l_n}{\lambda_n} = \frac{2\pi \eta_n d_n}{\lambda \cos \theta_n} \quad (35)$$

es el cambio de fase de la onda. En la ecuación (35)  $l_n \equiv d_n / \cos \theta_n$  es la distancia recorrida por la onda en la capa  $n$ ,  $\lambda_n$  está dada por la ecuación (21) y  $\lambda$  es su longitud de onda en el aire. Asimismo, sumando las ecuaciones (26) y (27) se tiene

$$E_n^{(1)} = \frac{iE_n^- + E_n^+}{2}. \quad (36)$$

Análogamente, restando las ecuaciones (26) de (27) se tiene



$$E_n^{(2)} = \frac{E_n^+ - iE_n^-}{2}. \quad (37)$$

Aplicando las definiciones (26) y (27) a  $E_{n,d}^{(1)}$  y a  $E_{n,d}^{(2)}$  se tienen

$$E_{n,d}^+ = E_{n,d}^{(1)} + E_{n,d}^{(2)} \quad (38)$$

y

$$iE_{n,d}^- = E_{n,d}^{(1)} - E_{n,d}^{(2)}. \quad (39)$$

Sustituyendo las ecuaciones (33) y (34) en (38) queda

$$E_{n,d}^+ = E_n^{(1)} e^{i\delta_n} + E_n^{(2)} e^{-i\delta_n}. \quad (40)$$

Análogamente, la ecuación (39) se convierte en

$$iE_{n,d}^- = E_n^{(1)} e^{i\delta_n} - E_n^{(2)} e^{-i\delta_n}. \quad (41)$$

Ahora empleando las ecuaciones (36) y (37) en (40) se obtiene

$$E_{n,d}^+ = \frac{E_n^+ + iE_n^-}{2} e^{i\delta_n} + \frac{E_n^+ - iE_n^-}{2} e^{-i\delta_n} = E_n^+ \left( \frac{e^{i\delta_n} + e^{-i\delta_n}}{2} \right) - E_n^- \left( \frac{e^{i\delta_n} - e^{-i\delta_n}}{2i} \right), \quad (42)$$

es decir,

$$E_{n,d}^+ = E_n^+ \cos \delta_n - E_n^- \sin \delta_n. \quad (43)$$

Análogamente, la ecuación (41) puede reescribirse como

$$E_{n,d}^- = \frac{E_n^+ + iE_n^-}{2i} e^{i\delta_n} - \frac{E_n^+ - iE_n^-}{2i} e^{-i\delta_n} = E_n^+ \left( \frac{e^{i\delta_n} - e^{-i\delta_n}}{2i} \right) + E_n^- \left( \frac{e^{i\delta_n} + e^{-i\delta_n}}{2} \right) \quad (44)$$

que es

$$E_{n,d}^- = E_n^+ \sin \delta_n + E_n^- \cos \delta_n. \quad (45)$$

Las ecuaciones (43) y (45) se pueden expresar en forma matricial como

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

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

En resumen, los campos eléctricos  $\begin{pmatrix} E_{n-1,d}^+ \\ E_{n-1,d}^- \end{pmatrix}$  al pasar por la interfase  $n-1|n$  son modificados por la matriz  $T_{n-1|n}$  y se convierten en  $\begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix}$ . Éstos, a su vez, al atravesar la capa  $n$  son

modificados por la matriz  $T_n$  y se convierten en  $\begin{pmatrix} E_{n,d}^+ \\ E_{n,d}^- \end{pmatrix}$ . Esto equivale a aplicar sucesivamente las matrices  $T_n$  y  $T_{n-1|n}$  para un número arbitrario de capas, es decir, la matriz de transferencia total por  $N$  capas dieléctricas es

$$M \equiv \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \prod_{n=1}^{N+1} T_n T_{n-1|n}. \quad (47)$$

Por lo tanto,

$$\begin{pmatrix} E_{N+1}^+ \\ E_{N+1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix}. \quad (48)$$

Si reemplazamos los  $E_n^+$  y  $E_n^-$  de la ecuación anterior usando las definiciones (26) y (27) obtenemos

$$E_{N+1}^{(1)} + E_{N+1}^{(2)} = m_{11} (E_0^{(1)} + E_0^{(2)}) - im_{12} (E_0^{(1)} - E_0^{(2)}) \quad (49)$$

y

$$E_{N+1}^{(1)} - E_{N+1}^{(2)} = im_{21} (E_0^{(1)} + E_0^{(2)}) + m_{22} (E_0^{(1)} - E_0^{(2)}). \quad (50)$$

Dado que las capas 0 y  $N+1$  son de aire y tienen extensión infinita, el campo  $E_{N+1}^{(2)}$  es cero. Las ecuaciones (49) y (50) conducen a

$$(m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}) E_0^{(2)} = (-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}) E_0^{(1)}. \quad (51)$$

Sustituyendo la ecuación (51) en la (49) se tiene

$$E_{N+1}^{(1)} = m_{11} \left[ E_0^{(1)} + \frac{-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}} E_0^{(1)} \right] - im_{12} \left[ E_0^{(1)} - \frac{-m_{11} + im_{12} + im_{21} + m_{22}}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}} E_0^{(1)} \right]. \quad (52)$$

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

$$\tau \equiv \frac{E_{N+1}^{(1)}}{E_0^{(1)}} = \frac{2(m_{11}m_{22} - m_{12}m_{21})}{m_{11} + im_{12} - im_{21} + m_{22}} = \frac{2}{m_{11} + m_{22} + i(m_{12} - m_{21})}, \quad (53)$$

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

$$\prod_{n=1}^{N+1} \det(T_{n-1|n}) = \prod_{n=1}^{N+1} \frac{-\mu_n \eta_{n-1} \cos \theta_{n-1}}{\mu_{n-1} \eta_n \cos \theta_n} = 1. \quad (54)$$

Por lo que la transmitancia

$$T \equiv \tau \tau^* = \frac{4}{(m_{11} + m_{22})^2 + (m_{12} - m_{21})^2}. \quad (55)$$

Por otro lado, usando la ecuación (51) el coeficiente de reflectancia se puede escribir como

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

y la reflectancia se define como

$$R \equiv rr^* = \frac{(m_{11} - m_{22})^2 + (m_{12} + m_{21})^2}{(m_{11} + m_{22})^2 + (m_{12} - m_{21})^2}. \quad (57)$$

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

### 2.3 Espejos omnidireccionales de banda amplia

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

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

Un reflector omnidireccional es idealmente un dispositivo que refleja todas las ondas electromagnéticas con cualquier ángulo de incidencia. En la práctica se espera que dicho reflector funcione en un amplio rango de frecuencias con una alta reflectancia para ángulos de incidencia desde  $0^\circ$  hasta casi  $90^\circ$ . Los reflectores hechos con multicapas dieléctricas pueden ser omnidireccionales con mínima absorción en el rango visible-infrarrojo ya que la brecha óptica del dieléctrico es mayor que la energía de los fotones en dicho rango.

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

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

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

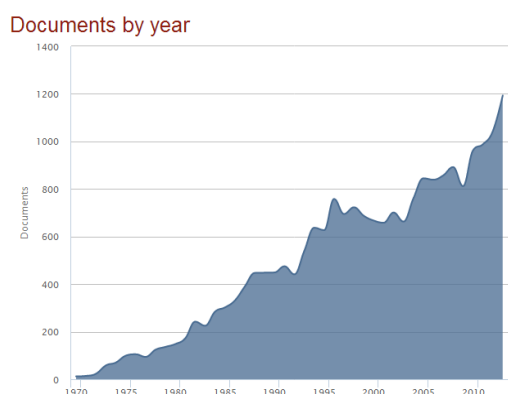
En este capítulo hemos revisado la formación de *p*-Si a partir de *c*-Si, el proceso de síntesis y los métodos utilitos para caracterizar las multicapas, así como la descripción teórica de la propagación electromagnética en estas estructuras. En el siguiente capítulo presentaremos el diseño y fabricación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

## Capítulo 3. Diseño y Fabricación de Reflectores

En este capítulo estudiamos la transmitancia óptica en el rango infrarrojo de multicapas apiladas de silicio poroso. La primera parte teórica del estudio se realiza a partir del formalismo del electromagnetismo clásico usando la técnica de la matriz de transferencia para calcular el coeficiente de transmisión como función tanto de la longitud de onda como del ángulo de incidencia. Asimismo, se analiza la absorción de frecuencias infrarrojas debida a la vibración molecular sobre la superficie de los poros con el fin de completar el entendimiento de los espectros experimentales. Dicho análisis se realiza dentro del formalismo de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad. Por otro lado, la parte experimental del estudio inicia con la síntesis de las multicapas a partir de la anodización electroquímica de las obleas de *c*-Si, seguida por la caracterización estructural de las mismas mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la medición del espectro de transmitancia por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

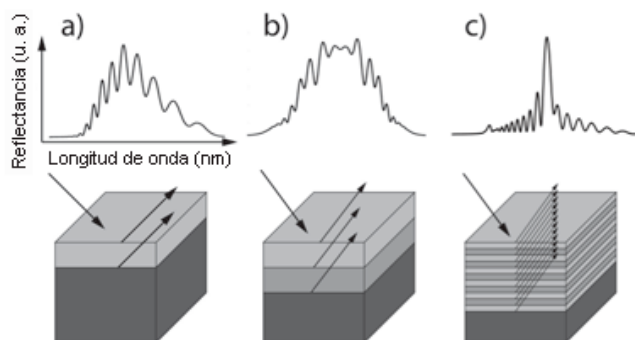
### 3.1 Diseño de heteroestructuras ópticas

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



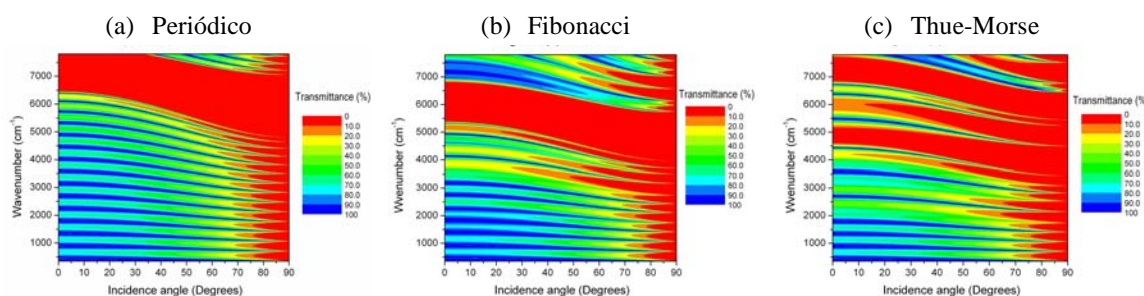
**Figura 3.1.** Histograma de publicaciones por año que contienen la palabra “heterostructure” según el sistema Scopus de Elsevier.

En particular, las multicapas constituyen un tipo de heteroestructura unidimensional en la que las capas de diferentes materiales pueden apilarse siguiendo una secuencia determinada, incluyendo periódica y cuasiperiódica [Macia, 2008]. En la Figura 3.2 se muestra esquemáticamente la interferencia de ondas electromagnéticas reflejadas por una heteroestructura en forma de multicapa. En este caso el dispositivo mostrado podría servir como monocromador.



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

Los materiales porosos tienen un índice de refracción variable que depende del tamaño y la densidad de sus poros. Entre dichos materiales, el PSi tiene particular importancia por su abundancia en la corteza terrestre y por su posible integración con la microelectrónica actual. Las multicapas de PSi pueden fabricarse mediante un ataque electroquímico formando capas con índice de refracción variable en la dirección *z* con sólo cambiar la densidad de corriente eléctrica. Las propiedades ópticas de estas multicapas de PSi pueden diseñarse usando el método de Matriz de Transferencia discutido en la Sección 2.2. La Figura 3.3 muestra la transmitancia calculada para tres multicapas con secuencias (a) periódica, (b) Fibonacci y (c) Thue-Morse [Palavicini, 2013].

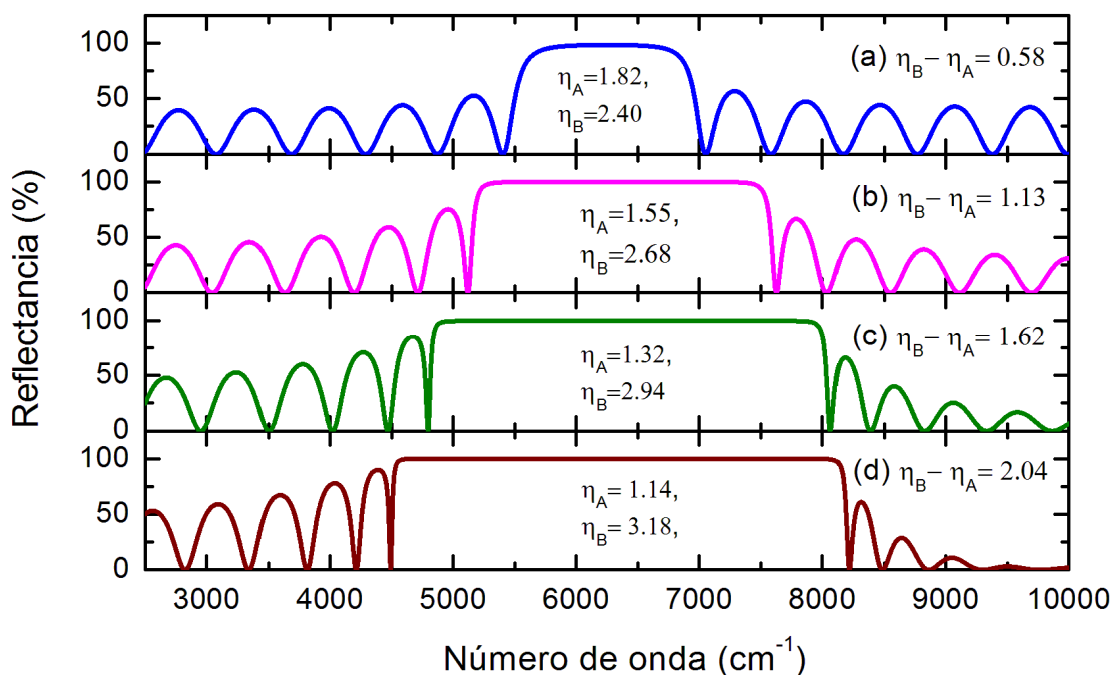


**Figura 3.3.** Espectros de transmitancia en escala de colores como función del número de onda y ángulo de incidencia para estructuras (a) periódica, (b) Fibonacci y (c) Thue-Morse, alternando capas de PSi de alta y baja porosidad.

El diseño de las multicapas de PSi parte del desarrollo de un programa computacional como el mostrado en el Apéndice A, con el fin de evaluar la ecuación **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** para diferentes ángulos de incidencia en grados con respecto a la normal de las interfases y para diferentes energías fotónicas. Dado el índice de refracción de cada capa, su espesor puede diseñarse de tal forma que la multicapa tenga una banda de reflexión alrededor de una longitud de onda central llamada  $\lambda_0$ , de modo que las capas cumplan la condición de interferencia constructiva de reflexión  $n \sin(\theta) = \lambda_0/4$ .

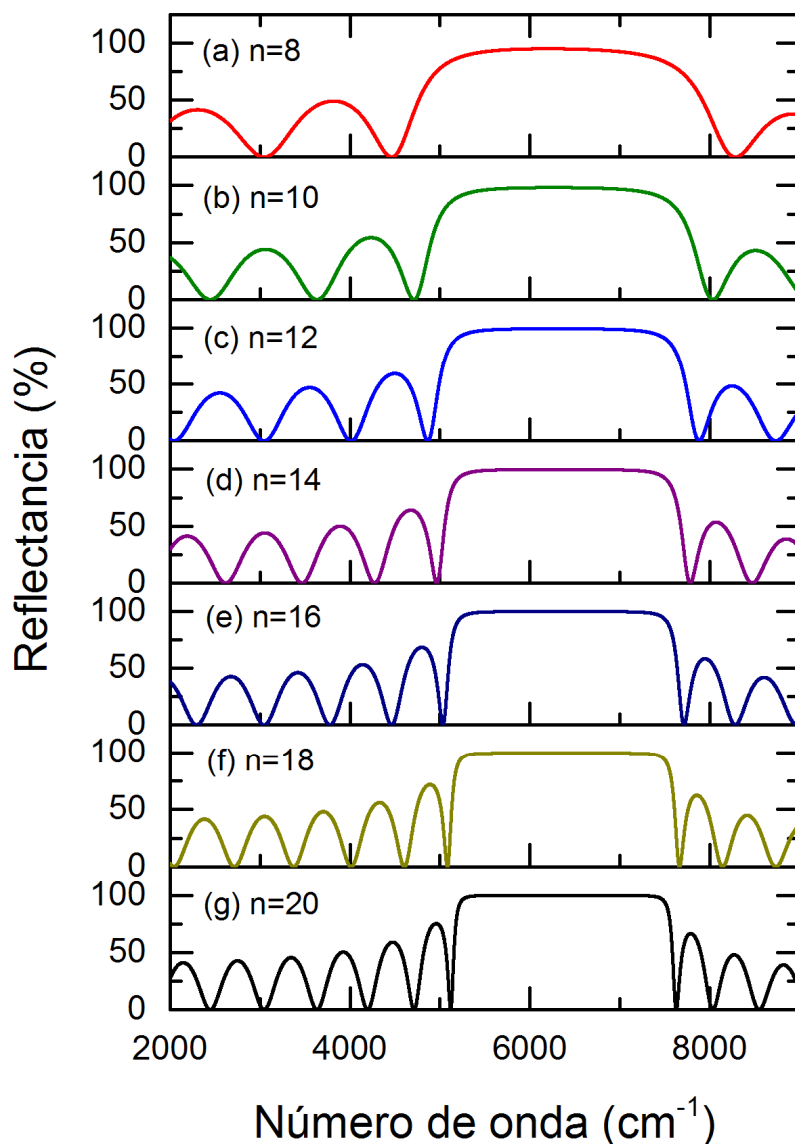
### 3.2 Reflector basado en bloques de multicapas

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



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

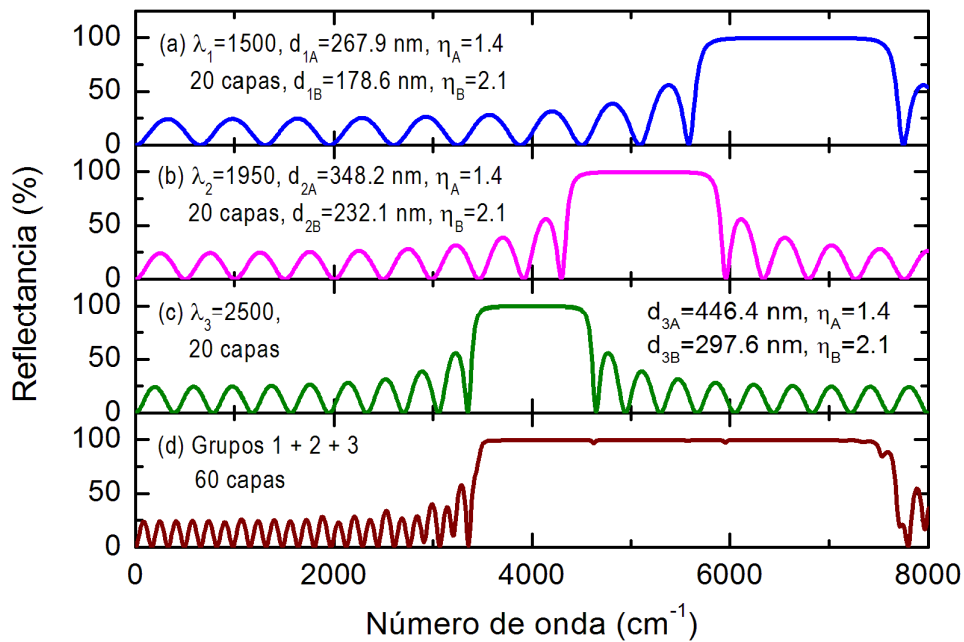
Otra característica importante de los reflectores de multicapas es que el número total de capas afecta la agudeza de los bordes de la banda de reflexión, es decir, mientras más capas tiene la heteroestructura, el borde se hace más vertical. Este hecho se observa en las Figuras 3.5 para una serie de estructuras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



**Figura 3.5.** Reflectancia de una serie de heteroestructuras con  $\eta_A=1.55$  y  $\eta_B=2.68$  aumentando el número total de capas, desde (a) 8, hasta (g) 20.

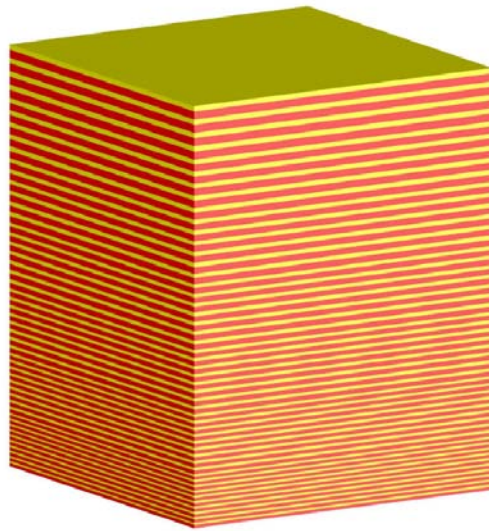
Para hacer una banda más amplia apilamos varios grupos de capas. Cada grupo es una multicapa binaria con capas A y B de índice de refracción y espesor diseñados para una longitud de onda central determinada. Al apilar grupos de multicapas con longitudes de onda centrales diferentes, se obtiene un espectro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





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

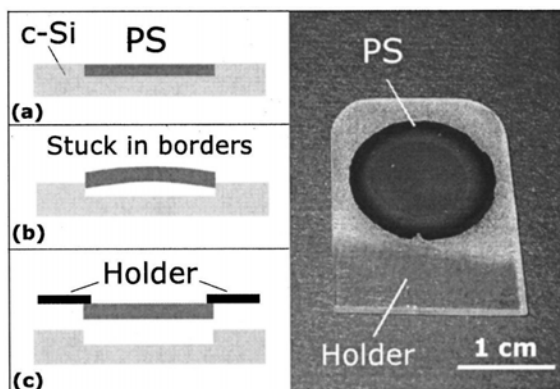
Con el objeto de diseñar un espejo omnidireccional de amplio espectro con el menor número de capas posibles y considerando los resultados obtenidos a partir de las dos últimas figuras, proponemos un reflector omnidireccional con 7 grupos apilados con un número decreciente de 20, 18, 16, 14, 12, 10 y 8 capas de cada grupo. Este diseño por grupos con un número variable de capas en cada uno se debe a la consideración de dos factores: (1) Ancho y calidad de la banda reflectora. (2) Mínimo espesor total de la heteroestructura. Además, hemos observado que para un mismo número de capas, las bandas centradas en longitudes de onda más largas tienen bordes más verticales, por lo que decidimos utilizar una estructura de grupos cuyos números de capas disminuyen de 20 a 8, siendo las capas con menor espesor las del grupo de 20. Una representación esquemática de dicha heteroestructura de 7 grupos y 98 capas en total se presenta en la Figura 3.7, donde todas las capas tipo A (color rojo) y tipo B (color amarillo) tienen respectivamente porosidades de 82% y 68% e índice de refracción de 1.4 y 2.1. Estos últimos fueron calculados usando la ecuación (10) del formalismo de medio efectivo de Bruggeman, en el cual la función dieléctrica del *c*-Si es tomada como 11.94 para el rango de frecuencias analizado.



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

### 3.3 Fabricación y caracterización de reflectores

Mediante el proceso de síntesis descrito en la sección 1.2 se obtienen multicapas de p-Si atacando químicamente la superficie de la oblea de c-Si y estas multicapas pueden separarse del sustrato de c-Si como se describe en el punto 7. Después de aplicar la corriente de corte, se corta mecánicamente la orilla separando la película formada por las multicapas del sustrato y se coloca dicha película sobre un soporte de plástico perforado, fijándola con unas gotas de pegamento líquido como se aprecia en la Figura 3.8. Éste último proceso tiene la finalidad de permitir la medición de transmitancia óptica y debe hacerse con cuidado, puesto que la película de p-Si es muy frágil.

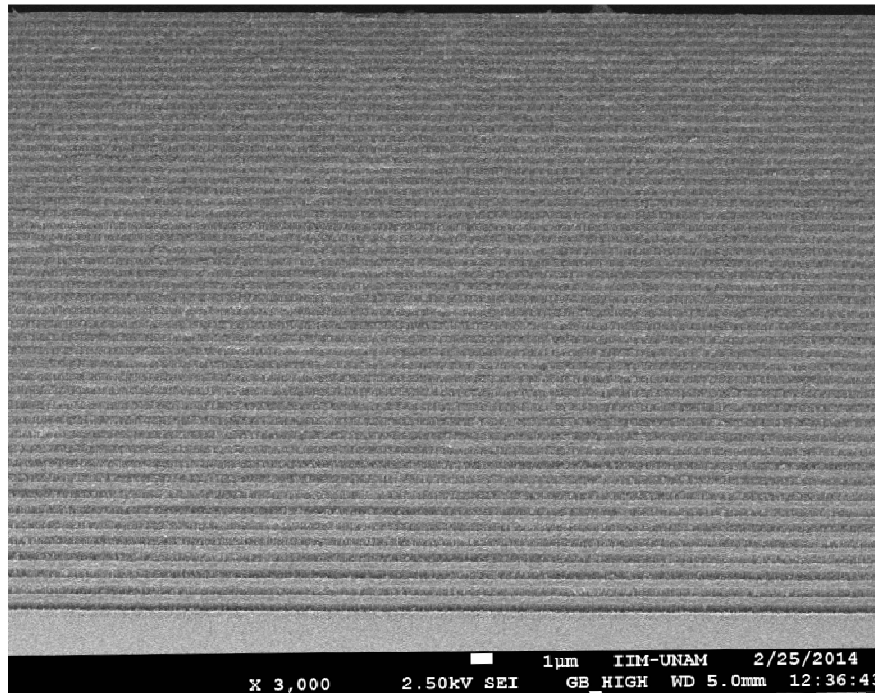


**Figura 3.8.** Esquema del proceso de fabricación de a) una capa de p-Si formada sobre el sustrato de c-Si, b) después de aplicar la corriente de corte y c) el p-Si separado del sustrato. A la derecha se muestra una imagen de p-Si, el cual es denotado PS y se encuentra sobre el soporte de plástico (Holder).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

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

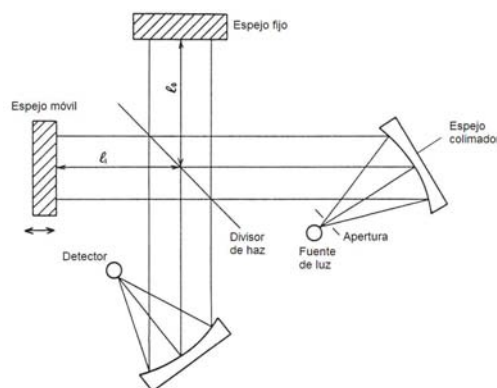
Una de las técnicas más utilizadas para caracterizar la microestructura de las muestras es la microscopía electrónica de barrido. Esta técnica tiene resolución nanométrica y requiere

únicamente que la superficie sea conductora. Sin embargo, la técnica proporciona principalmente información estructural cercana a la superficie. En la Figura 3.9 se muestra la imagen de una multicapa de p-Si usando los parámetros de síntesis antes mencionados. Nótese que la parte superior oscura corresponde al vacío y las franjas alternadas en gris oscuro (tipo A) y gris claro (tipo B) son las capas de diferentes porosidades, siendo las más oscuras la de mayor porosidad.



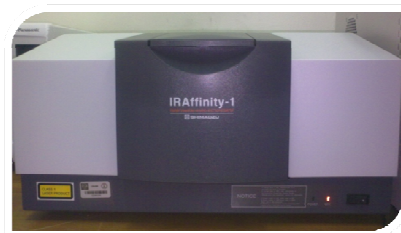
**Figura 3.9.** Imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la sección transversal de una multicapa de *p*-Si hecha con siete grupos.

Una vez obtenidas las muestras sin sustrato, se realizan mediciones de transmitancia mediante un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), el cual contiene varias unidades ópticas, entre ellas se encuentran una fuente de radiación infrarroja, un controlador de apertura del haz y un interferómetro de Michelson cuyo funcionamiento se esquematiza en la Figura 3.10.



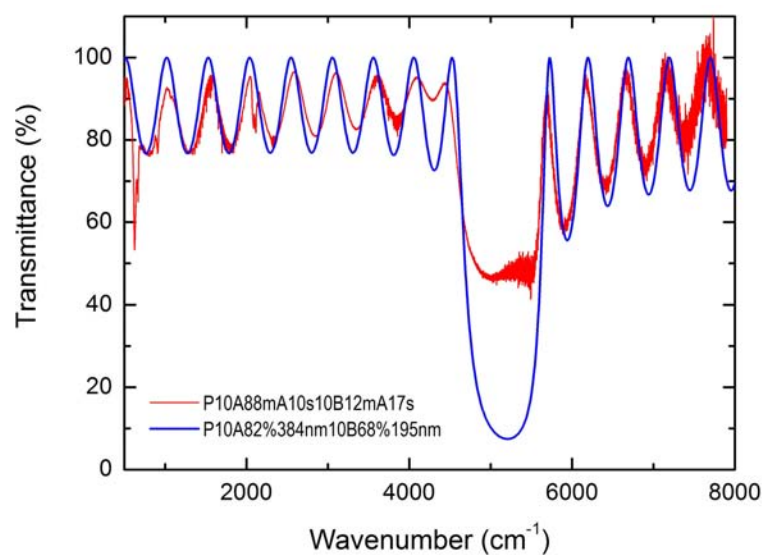
**Figura 3.10.** Esquema de un interferómetro de Michelson utilizado en algunos dispositivos FTIR.

La luz emitida por la fuente pasa por una apertura regulable y se refleja en un espejo colimador convirtiéndose en un haz casi paralelo. Este haz pasará por el divisor, donde se reflejará parcialmente hacia el espejo fijo y otra parte se transmitirá hacia el espejo móvil. Ambas partes del haz original serán reflejadas de vuelta por los espejos al divisor de haz. La parte reflejada por el divisor que proviene del espejo fijo se combina e interfiere con la parte transmitida que proviene del espejo móvil. Finalmente ambas partes se dirigen hacia el espejo colector. La interferencia constructiva o destructiva será registrada por el detector. Este interferómetro sirve como monocromador y constituye una parte importante del FTIR. Las mediciones de transmitancia se realizaron con un FTIR, marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1 (ver figura 3.11), el cual puede registrar la transmitancia para longitudes de onda desde  $350\text{ cm}^{-1}$  hasta  $7800\text{ cm}^{-1}$ .



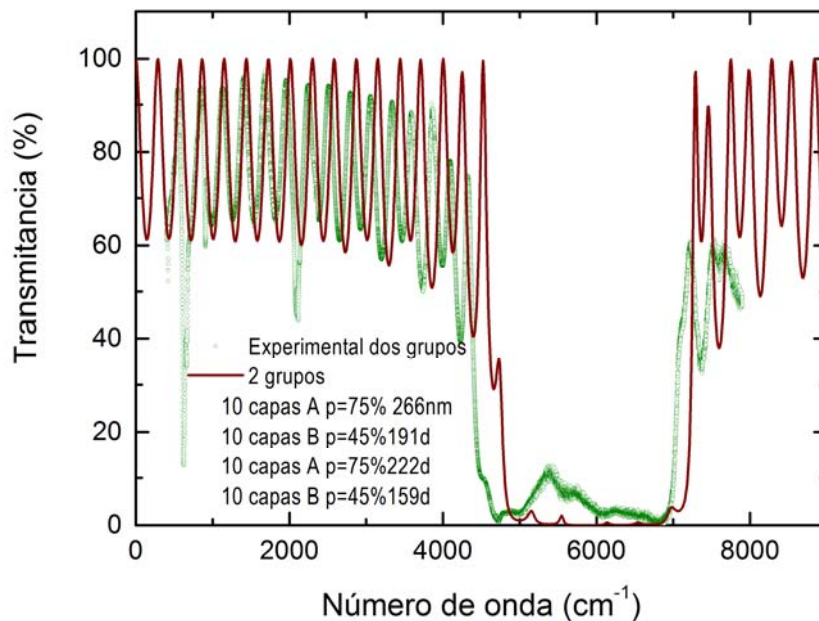
**Figura 3.11.** Aparato de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) del cual se obtienen espectros de transmitancia.

En la Figura 3.12 se presentan los espectros de transmitancia medidos (línea roja) para una multicapa formada por un solo grupo de 10 pares de capas AB, fabricadas usando 88 mA durante 10 segundos y 12 mA por 17 segundos, respectivamente. Esta estructura fue diseñada por el método de la matriz de transferencia discutido en la sección 2.2, usando capas A con 82% de porosidad y 384 nm de espesor y capas B con 68% de porosidad y 195 nm de espesor. Obsérvese la buena concordancia entre el espectro de transmitancia calculado (línea azul) y el experimental, con excepción del pico localizado alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$  así como la diferencia en transmitancia de la banda de reflexión principal. Esta última se debe a que la muestra sin sustrato presenta fracturas por donde pasa la luz, de modo que la transmitancia tiene un valor mínimo.



**Figura 3.12.** Transmitancia teórica (línea azul) y experimental (círculos rojos) de una multicapa formada por 10 unidades AB.

En la Figura 3.13, la línea roja muestra el espectro de transmitancia calculado para una multicapa formada por dos grupos, ambos con 10 pares de capas A y B. En el primer grupo, las capas tipo A tienen una porosidad de 75% y un espesor de 222 nm, mientras que las capas tipo B tienen una porosidad de 45% y un espesor de 159 nm. Para estas porosidades el cálculo por medio de la aproximación de medio efectivo de Bruggeman arroja índices de refracción de 1.4 para las de tipo A y 2.3 para las tipo B. En el segundo grupo los espesores son de 266 nm para las capas tipo A y 191 nm para las capas tipo B, con las mismas porosidades usadas en el primer grupo. Los círculos verdes en la Figura 3.13 corresponden a la transmitancia medida en una multicapa fabricada con dos grupos, para el primero se aplicó alternadamente una corriente de 150 mA por 5 segundos y 10 mA por 25 segundos para formar las capas tipo A y tipo B, respectivamente. El segundo grupo se formó aplicando alternadamente 150 mA por 6 segundos y 10 mA por 30 segundos para las capas A y B, respectivamente. Estas corrientes y tiempos de anodización se determinan mediante la caracterización de capas individuales por medio de imágenes de SEM, por ejemplo, 150 mA por 5 segundos producen una capa con porosidad de 75% y espesor de 222 nm. Nótese que la banda de reflexión tiene casi el doble de ancho que la de la Figura 3.12 y que esta muestra presenta mínimas fracturas.



**Figura 3.13.** Transmitancia teórica (línea azul) y experimental (círculos rojos) de una multicapa formada por 10 unidades AB.

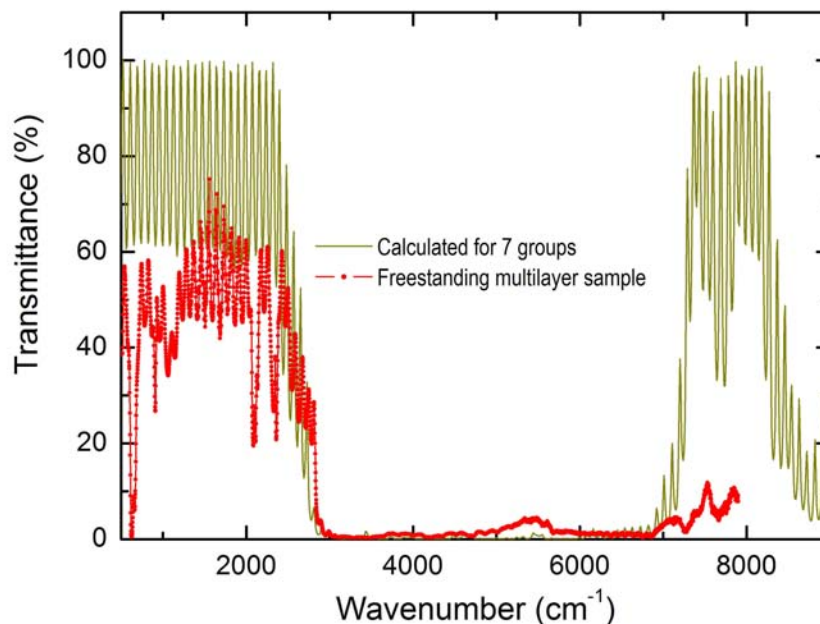
Obsérvese que en las Figuras 3.12 y 3.13 hay una buena concordancia entre teoría y experimento, es decir, la teoría predice la existencia de casi todos los picos. Sin embargo, la coincidencia cuantitativa es de mayor precisión en la zona de menor energía, debido a que en dicha zona la longitud de onda de la radiación es mayor y en consecuencia los defectos estructurales son menos evidentes.

Basados en la experiencia resumida en las Figuras 3.12 y 3.13 decidimos sintetizar una muestra de 7 grupos como se diseñó en la Sección 3.2. Los parámetros de síntesis se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros de síntesis de la multicapa con 7 grupos.

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

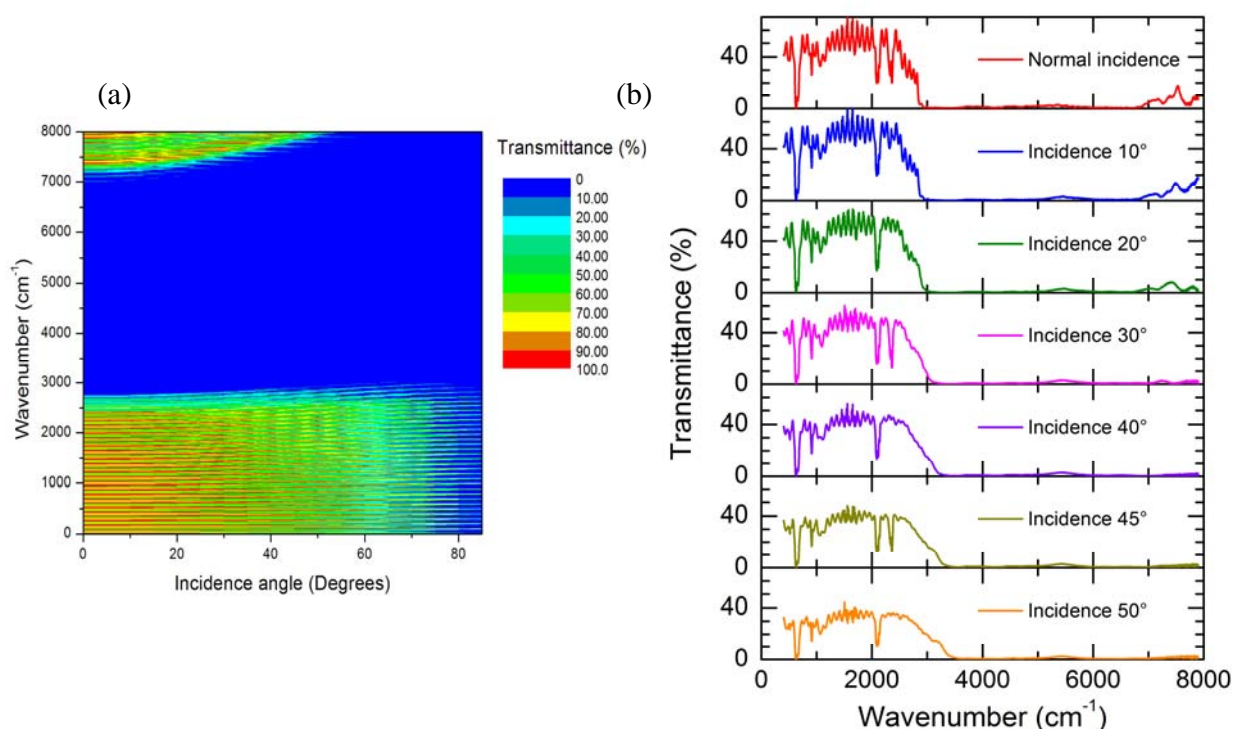
En la Figura 3.14 se muestran el espectro de transmitancia calculada (línea continua dorada) para una heteroestructura de 7 grupos y 98 capas presentada en la sección 3.2 y el espectro de transmitancia experimental (círculos sólidos rojos) correspondiente a la estructura formada por los parámetros de la Tabla 3.1. Observe la amplia banda de reflexión con un ancho de casi 4000  $\text{cm}^{-1}$  producida por un reflector dieléctrico de sólo 98 capas y un espesor total de 26 micrómetros, cubriendo en particular la frecuencia utilizada para la comunicación infrarroja ubicada en  $2 \times 10^{14}$  Hz, equivalente a  $6666.7 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.14.** Transmitancia teórica (línea continua) y experimental (círculos sólidos) de un reflector formado por 7 grupos y 98 capas.

En relación a la omnidireccionalidad, la Figura 3.15(a) muestra la variación en el espectro de transmitancia calculado (escala de color) de la multicapa de la Figura 3.14 con respecto al ángulo de incidencia. En la Figura 3.15(b) se muestra una serie de espectros de transmitancia medidos con ángulos de incidencia de 0, 10, 20, 30, 40, 45 y 50 grados. Estos se obtuvieron con la multicapa fabricada con los parámetros de la Tabla 3.1. Obsérvese que el borde inferior (de menor energía) de la banda de reflexión se ubica aproximadamente en  $3000 \text{ cm}^{-1}$  para incidencia normal y tiene un ligero incremento con el ángulo de incidencia, tanto predicho por la teoría como observado en el experimento. Sin embargo, el incremento observado es mayor que el

predicho por la teoría. Por otro lado, el borde superior de la banda de reflexión comienza en  $7000\text{ cm}^{-1}$  para incidencia normal y también incrementa con el ángulo de incidencia hasta salir de la escala. En general, notamos que el corrimiento de la banda de reflexión al incrementar el ángulo de incidencia es mayor en los espectros experimentales que en los predichos por la teoría. Esta diferencia podría deberse a que la teoría presentada en la Sección 2.2 considera únicamente el modo transversal eléctrico (TE) al plano de incidencia, mientras que las mediciones contienen tanto este modo como el transversal magnético (TM).



**Figura 3.15.** (a) Reflectancia calculada (en escala de color) de la multicapa formada por 7 grupos de la Sección 3.2 como función del ángulo de incidencia y del número de onda. (b) Espectros de transmitancia medidos para varios ángulos de incidencia indicados en las figuras.

Por otro lado, en todos los espectros de transmitancia experimentales (Figuras 3.12-3.15) se aprecian varios picos de absorción en el intervalo de  $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  así como picos pronunciados en  $2100\text{ cm}^{-1}$  y algunas veces en  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Se sabe que este último se debe al estiramiento asimétrico de la molécula de bióxido de carbono y su aparición depende de la concentración de dicha molécula alrededor de la muestra en el momento de la medición. Cabe mencionar que el estudio teórico de estos picos de absorción está fuera del alcance de los cálculos basados en el método de la matriz de transferencia dentro del formalismo del electromagnetismo clásico. En la siguiente sección presentaremos un estudio ab-initio para entender el origen de estos picos.

### 3.5 Modelo ab-initio de absorción infrarroja

Desde el punto de vista teórico, el modelaje microscópico de estructuras porosas puede llevarse a cabo mediante métodos semi-empíricos o modelos a primeros principios [Tagüeña-Martínez, 2014]. Los primeros tienen la virtud de ser simples y capaces de tratar estructuras porosas

complejas. Sin embargo, éstos no son útiles para estudiar la oxidación ya que la presencia de los átomos de oxígeno distorsiona la estructura y requiere un reescalamiento de los parámetros en el hamiltoniano del sistema. Por otro lado, los cálculos a primeros principios resultan más precisos pero sólo permiten abordar estructuras porosas simples. En este trabajo elegimos la segunda opción, es decir, modelar la estructura de P<sub>Si</sub> usando la técnica de supercelda dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), donde se determina la estructura de mínima energía a través de una doble autoconsistencia, una para la distribución electrónica y la otra para la optimización geométrica de las posiciones atómicas [Payne, 1992]. Adicionalmente, el cálculo de los espectros de absorción infrarroja requiere la determinación de los modos de vibración atómicos. La Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) provee una manera natural de insertar el cálculo de la matriz dinámica dentro de los mencionados procedimientos de autoconsistencia. [Baroni, 2001]. Algunos detalles de dicha teoría se presentan en el Apéndice B.

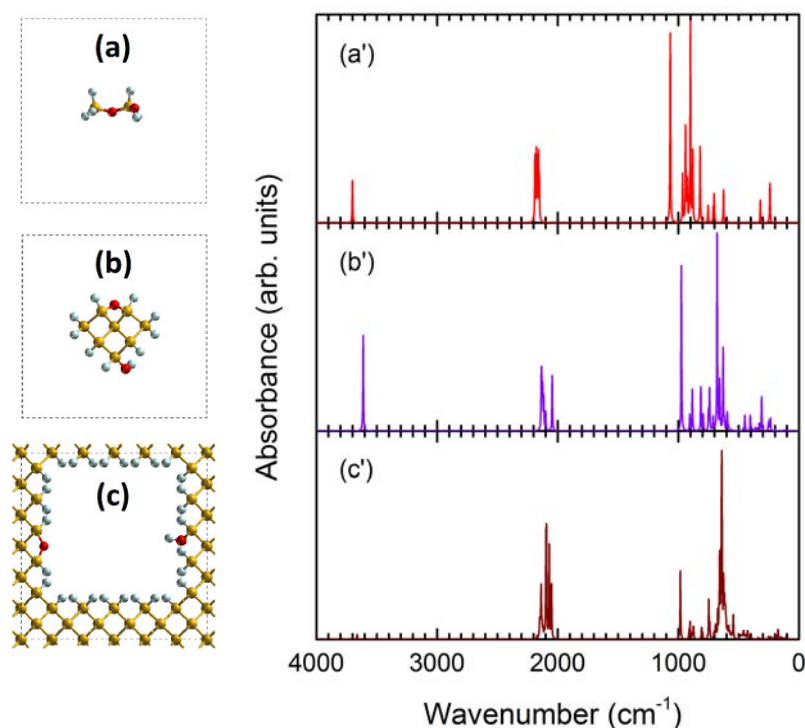
El P<sub>Si</sub> posee una extensa área superficial, la cual reacciona con las moléculas de la atmósfera, formando principalmente enlaces Si-O y Si-OH [Ogata, 1995], aunado a los enlaces Si-H provenientes del ataque químico. Estos enlaces producen picos en el espectro infrarrojo, por lo que un modelo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

A continuación presentaremos un estudio comparativo de espectros de absorción infrarrojos obtenidos a partir de nanocúmulos, nanoalambres y poros columnares como se muestra respectivamente en las Figuras 3.16 (a-c), empleando superceldas de  $16.3 \times 16.3 \times 16.3 \text{ \AA}^3$  en el caso del cúmulo y de  $16.3 \times 16.3 \times 5.43 \text{ \AA}^3$  para los casos de nanoalambre y poros columnares, donde los átomos de Si, H y O son representados por esferas amarillas, grises y rojas, respectivamente. La molécula de la Figura 3.16(a) representa el cúmulo más pequeño que puede incluir los tres tipos de enlaces Si-H, Si-O-Si y Si-OH. El nanoalambre de la Figura 3.16 (b) es una columna de átomos de Si con estructura cristalina paralela a la dirección [001] con una sección transversal de  $3 \times 3$  átomos, cuya superficie está saturada principalmente por H, salvo tres enlaces en cada supercelda; dos por un átomo de oxígeno (Si-O-Si) y uno por el radical hidroxil (Si-OH). Para el caso de los poros columnares, partimos de una supercelda formada por nueve celdas unitarias cristalinas de ocho átomos de Si y a esta supercelda de 72 átomos se le retiran 40 átomos centrales a lo largo de la dirección [001] para formar un poro columnar, donde los enlaces sueltos se saturan con átomos de hidrógeno, excepto dos enlaces por oxígeno (Si-O-Si) y uno por el radical hidroxil (Si-OH).

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



Shanno (BFGS) con una energía de corte de 830 eV y una red de Monkhorst-Pack de  $1 \times 1 \times 1$  para el caso molecular y de  $1 \times 1 \times 3$  para el nanoalambre y el poro columnar.



**Figura 3.16.** Esquema de (a) una molécula de  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_2$ , (b) un nanoalambre y (c) un poro columnar, donde los átomos de Si, H y O son representados respectivamente por esferas amarillas, grises y rojas. Las líneas punteadas representan las fronteras de supercelda. Los espectros de absorción Infrarroja (a'-c') son calculados a partir de las estructuras (a-c), respectivamente.

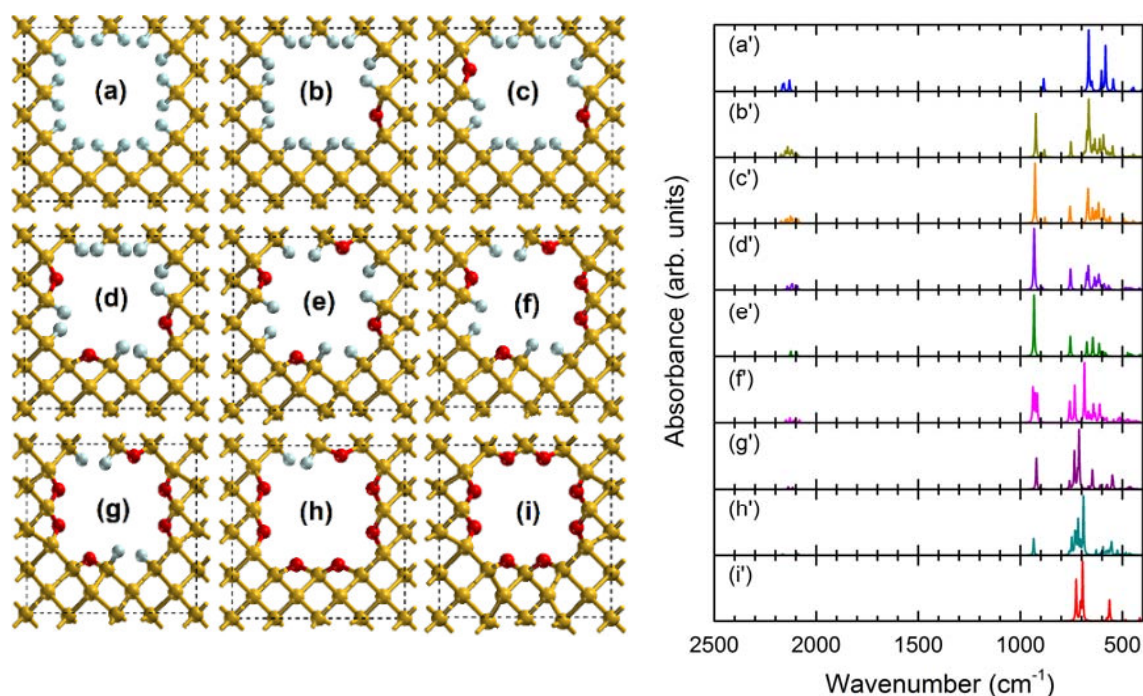
La Tabla 3.2 resume las frecuencias de vibración obtenidas por el cálculo ab-initio de las estructuras mostradas en las Figuras 3.16 (a-c) y su comparación con datos experimentales de absorción infrarroja para enlaces Si-O-Si en siloxanos, Si-H en silanos y Si-OH en silanoles obtenidos en las referencias incluidas en la Tabla 3.2. Obsérvese primero que los picos obtenidos del nanoalambre y del poro columnar son sistemáticamente más bajos en número de onda que los de la molécula. Esto podría deberse a una mayor masa en los modos vibracionales de las primeras dos estructuras. Asimismo, es notoria la consistencia entre las frecuencias de absorción calculadas a partir de las tres estructuras y los datos experimentales obtenidos de gases. Por lo tanto, los picos observados alrededor de  $900 \text{ cm}^{-1}$  y  $2100 \text{ cm}^{-1}$  en las Figuras 3.12 y 3.13 corresponden a los modos vibracionales de Si-O-Si y Si-H, respectivamente.

Tabla 3.2. Frecuencias de absorción calculadas para  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_2$ , un nanoalambre y un poro columnar

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

[\*]=[Gokhale, 1964] y [\*\*]=[Lipp, 1991]

Por otro lado, presentaremos un estudio sistemático del proceso de grados de oxidación y sus efectos en el espectro de absorción infrarroja partiendo del modelo de poro columnar. A partir de una supercelda cristalina de 32 átomos de Si, removemos 12 de ellos formando un poro columnar en la dirección z. La Figura 3.17 (a) muestra dicho poro -visto en la dirección z- totalmente saturado por átomos de hidrógeno y estos son gradualmente sustituidos por átomos de oxígeno, como se muestra en las Figuras 3.17 (b-i). Los espectros de absorción calculados a partir de estas estructuras son mostrados en las Figuras 3.17 (a'-i'), respectivamente.

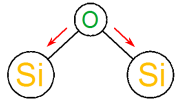
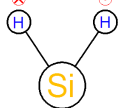
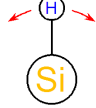
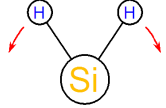

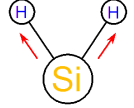


**Figura 3.17.** Superceldas de poro columnar formadas por 20 átomos de Si (esferas amarillas), (a) 16 átomos de H (esferas grises) y ninguno de O (esferas rojas), hasta (i) ninguno de H y 8 átomos de O, sustituyendo en cada caso un átomo de O por dos de H. Los espectros de absorción IR obtenidos de (a-i) se muestran correspondientemente en (a'-i').

En las Figuras 3.17 (a'-i') se observa una banda de absorción entre  $2070-2200\text{ cm}^{-1}$ , la cual está relacionada con modos vibracionales del enlace Si-H y su amplitud disminuye con el contenido de H en la celda. Estos hechos fueron extraídos del análisis de los modos vibracionales como parte de los resultados del cálculo ab-initio. Además, la banda de  $917-938\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la presencia de átomos de H enlazados con la molécula Si-O-Si, es decir, cuando los átomos de O e H se encuentran como segundos vecinos, a través de un átomo de Si. De hecho esta banda desaparece cuando la superficie está totalmente pasivada con átomos de O. Cabe mencionar que para el análisis del radical hidroxil es necesario utilizar una supercelda de mayor tamaño como es el caso de la Figura 3.16(c).

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

Tabla 3.3. Modos vibracionales en cm-1 reportados en la referencia [Tolstoy, 2003].

Reportado	515	622	664	906	2087	2016
Modo vibracional						

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

## Conclusiones

En esta tesis hemos realizado un estudio de las multicapas dieléctricas por grupos a fin de buscar un espejo omnidireccional para un amplio rango de frecuencias. Para ello, se inició con un análisis teórico de la transmitancia óptica, modelando las estructuras con la técnica de matriz de transferencia basada en la teoría clásica del electromagnetismo y la aproximación de medio efectivo. Por otro lado, elegimos el silicio poroso (PSi) como medio de validación de las predicciones teóricas, ya que las multicapas ópticas de PSi son fáciles de fabricar y los índices de refracción de las capas se confeccionan bajo diseño. Adicionalmente, se realizó un estudio sobre la oxidación de las muestras de PSi empleando Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) con el fin de determinar las moléculas adsorbidas sobre la extensa superficie de dichas muestras. Por otro lado, se realizaron cálculos ab-initio de los espectros de absorción infrarrojo de las estructuras de silicio poroso cuyas superficies son saturadas con átomos de hidrógeno, oxígeno y radicales hidroxilo. Los principales resultados obtenidos se resumen a continuación.

- 1.- El modelo de medio efectivo aunado a la técnica de matriz de transferencia parece ser un buen método para describir la dispersión múltiple de fotones en las interfases entre capas de diferentes porosidades.
- 2.- El apilamiento de grupos de multicapas dieléctricas permite obtener una amplia banda de reflexión omnidireccional casi total bajo diseño.
- 3.- La obtención de multicapas homogéneas de PSi sin sustrato es dependiente de factores como el proceso de anodización electroquímica computarizada, la recirculación del electrolito para remover las burbujas de gas, el proceso de secado sin fractura y el manejo de películas de pocos micrómetros de espesor.
- 4.- La porosidad obtenida por la técnica de gravimetría mediante microbalanza analítica es consistente con los resultados derivados de la adsorción de nitrógeno, así como con el análisis de imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM).
- 5.- La muestra hecha con 7 grupos de multicapas produce una amplia banda de reflexión de aproximadamente  $4000\text{ cm}^{-1}$  para todos los ángulos de incidencia, la cual confirma la predicción teórica.
- 6.- La Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad aunada a las mediciones de FTIR parece ser una herramienta eficaz para la determinación de moléculas sobre la superficie de PSi oxidado, revelando la presencia de hidrógeno, oxígeno e hidroxilo.
- 7.- Este estudio sugiere el modelaje multi-escala de dispositivos fotónicos, es decir, diseño de heteroestructuras ópticas basado en parámetros obtenidos de cálculos cuánticos ab-initio.

En resumen, esta tesis presenta el diseño exitoso de un dispositivo óptico formado por grupos de multicapas dieléctricas para obtener un reflector omnidireccional de amplia banda. Dicho diseño motivó la síntesis de multicapas de silicio poroso nanoestructurado, cuyos espectros de transmitancia obtenidos por FTIR confirman las predicciones teóricas. Por otro lado, empleando FTIR estudiamos las moléculas sobre la superficie de PSi oxidado cuyos resultados fueron analizados con base en cálculos a primeros principios realizados dentro del formalismo de DFPT.

## Apéndice A. Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad

La absorción de radiación infrarroja en semiconductores se debe principalmente a la vibración de la estructura. Para determinar las propiedades vibracionales de materiales se requiere conocer la matriz dinámica, cuya obtención se detalla a continuación. Dado que la aproximación de Born-Oppenheimer desacopla la dinámica de los núcleos y la de los electrones, la primera está determinada por el siguiente hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + E(\{\mathbf{R}\}), \quad (58)$$

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

$$\hat{H}_{\{\mathbf{R}\}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,I} v_I(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) + E_N(\{\mathbf{R}\}), \quad (59)$$

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

$$E_N(\{\mathbf{R}\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (60)$$

siendo  $Z_I$  la carga del  $I$ -ésimo núcleo. Cabe mencionar que la interacción electrón-núcleo de la Ecuación (59) es comúnmente representada por un pseudopotencial que incluye la carga del núcleo y de los electrones de las capas internas.

Las posiciones de los átomos en equilibrio termodinámico se determinan anulando las fuerzas sobre cada uno de ellos. Para calcular estas fuerzas, se recurre al teorema de Hellmann-Feynman dado por

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi_{\{\mathbf{R}\}} \left| \frac{\partial H_{\{\mathbf{R}\}}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi_{\{\mathbf{R}\}} \right\rangle, \quad (61)$$

donde  $\Psi_{\{\mathbf{R}\}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  es la función de onda de estado base del hamiltoniano electrónico,  $H_{\{\mathbf{R}\}}$ . La Ecuación (61) puede reescribirse usando (59) como

$$\mathbf{F}_I = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (62)$$

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

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (63)$$

Para un sistema cercano a su geometría de equilibrio, se puede aplicar la aproximación armónica y el Hamiltoniano nuclear de la Ecuación (59) se reduce al de un sistema de osciladores armónicos independientes, llamados modos normales. Las frecuencias normales ( $\omega$ ) y los desplazamientos ( $U_I^\alpha$ ) para la  $\alpha$ -ésima componente cartesiana del  $I$ -ésimo átomo están determinadas por la ecuación secular

$$\sum_{J,\beta} (C_{I,J}^{\alpha,\beta} - M_I \omega^2 \delta_{I,J} \delta_{\alpha,\beta}) U_J^\beta = 0, \quad (64)$$

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

$$C_{I,J}^{\alpha,\beta} \equiv \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} = -\frac{\partial F_I^\alpha}{\partial R_J^\beta}. \quad (65)$$

Se pueden usar varios modelos dinámicos basados en potenciales interatómicos empíricos o semi-empíricos para calcular la matriz de la Ecuación (65). En la mayoría de los casos, los parámetros del modelo se obtienen ajustando datos experimentales, tales como un conjunto de frecuencias. Sin embargo, es deseable recurrir a métodos ab-initio -como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)- los cuales tienen mayor poder predictivo sin necesidad de usar datos experimentales.

Dentro del formalismo de la DFT, la energía  $E(\{\mathbf{R}\})$  se puede describir como el mínimo de un funcional de la densidad de carga  $n(\mathbf{r})$ :

$$E(\{\mathbf{R}\}) = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_N(\{\mathbf{R}\}) \quad (66)$$

Con la restricción de que la integral de la densidad de carga sea igual al número de electrones en el sistema,  $N$ . En la Ecuación (66)  $V_{\{\mathbf{R}\}}$  indica el potencial externo que actúa sobre los electrones,  $V_{\{\mathbf{R}\}} = \sum_I v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$ ,  $T_0[n(\mathbf{r})]$  es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes cuya densidad de estado base es  $n(\mathbf{r})$ ,

$$T_0[n(\mathbf{r})] = -2 \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^{N/2} \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}^2} d\mathbf{r} \quad (67)$$

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (68)$$

y  $E_{xc}$  es la llamada energía de intercambio y correlación. Suponemos por simplicidad que el sistema es aislante y no magnético de modo que en cada uno de los  $N/2$  estados orbitales más bajos puede haber dos electrones con espines opuestos. Los orbitales de Kohn-Sham (KS) son las soluciones de la ecuación de KS:

$$H_{SCF} \psi_n(\mathbf{r}) \equiv \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{SCF}(\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (69)$$

Donde  $H_{SCF}$  es el hamiltoniano de un electrón dentro del potencial efectivo  $V_{SCF}$ :

$$V_{SCF}(\mathbf{r}) = V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (70)$$

El potencial de intercambio y correlación  $v_{xc}$  es la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación:  $v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \delta E_{xc} / \delta n(\mathbf{r})$ . La forma de  $E_{xc}$  no se conoce. La utilidad del procedimiento depende de encontrar una expresión aproximada para  $E_{xc}$  que sea confiable. Y resulta que la más simple de estas expresiones, la aproximación de densidad local (LDA) es sorprendentemente buena para la mayoría de los casos, al menos para determinar las propiedades electrónicas y estructurales de estado base. En la literatura existen muchos métodos bien establecidos para resolver las ecuaciones de KS, tanto para sistemas finitos (moléculas y cúmulos) como infinitos (cristales) y el uso de funcionales más sofisticados y de mejor desempeño que la LDA (como la aproximación de gradiente generalizado, o GGA) se encuentra bastante extendido.

Una consecuencia importante del carácter variacional de la DFT es que la forma de Hellmann-Feynman para las fuerzas, Ecuación (61), sigue siendo válida dentro del formalismo de la DFT. De hecho, la expresión para las fuerzas contiene un término que tiene origen en la derivación explícita del funcional de la energía  $E(\{\mathbf{R}\})$  con respecto a las posiciones atómicas, más un término que viene de una dependencia implícita a través de la derivada de la densidad de carga:

$$\mathbf{F}_I^{DFT} = - \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} - \int \frac{\delta E(\{\mathbf{R}\})}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} \quad (71)$$

El último término en la Ecuación (71) se hace cero para la densidad de carga del estado base: la condición de minimización implica que la derivada funcional de  $E(\{\mathbf{R}\})$  es una constante –el multiplicador de Lagrange que impone la restricción en el número total de electrones– y la integral de la derivada de la densidad de electrones es cero por la conservación de carga. Como consecuencia,  $\mathbf{F}_I^{DFT} = \mathbf{F}_I$ , como en la Ecuación (62). Así que, dentro de la DFT las fuerzas pueden ser calculadas si se conoce la densidad de carga electrónica. Las constantes de fuerza interatómica se pueden calcular como diferencias finitas de las fuerzas en la forma de Hellmann-Feynman para pequeños desplazamientos de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio. Para sistemas finitos (moléculas y cúmulos) el uso de esta técnica es sencillo, pero también puede ser usada en el estado sólido. Una técnica alternativa es el cálculo directo de las constantes de fuerza usando la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad, también llamada formalismo de respuesta lineal, cuya aplicabilidad se extiende más allá del estudio de las propiedades vibracionales ya que provee una forma analítica de calcular segundas derivadas de la energía total con respecto a una perturbación dada. Por ejemplo, perturbaciones en el campo magnético, en los vectores de la celda unitaria o en el campo eléctrico dan como resultado, respectivamente, las respuestas en la resonancia magnética nuclear, las constantes elásticas y el tensor dieléctrico. En nuestro caso, una perturbación en las posiciones de los iones da como resultado la matriz dinámica. El formalismo de DFPT es muy parecido a la DFT en el sentido de que en ésta última se minimiza la energía total como función de la densidad electrónica, mientras que la respuesta lineal en la DFPT se obtiene minimizando la perturbación de segundo orden en la energía total obteniendo, a su vez, los cambios a primer orden en la densidad, funciones de onda y el potencial.

---

---

## Referencias

---

---

- [Abrahams, 1979] E. Abrahams, P. W. Anderson, P. C. Licciardello y T. V. Ramakrishnan, Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions, *Physical Review Letters* **42**, 673-676 (1979).
- [Aleksic, 2002] J. Aleksic, *et al.*, Temperature and Flow Visualization in a Simulation of the Czochralski Process using Temperature-Sensitive Liquid Crystals, *Annals of New York Academy of Science* **972**, 158-163 (2002).
- [Alfaro, 2014] P. Alfaro, A. Palavicini y C. Wang, Hydrogen, Oxygen and Hydroxyl on Porous Silicon Surface: A Joint Density-Functional Perturbation Theory and Infrared Spectroscopy Approach *Thin Solid Films* **571**, 206–211 (2014).
- [Anderson, 2007] M. Anderson, Ed. The book of the mirror, (Cambridge Scholars Publishing, 2007).
- [Ashcroft, 1976] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, Solid State Physics (Harcourt, 1976).
- [Avramov, 2007] P. V. Avramov, A. A. Kuzubov, A. S. Fedorov, P. B. Sorokin, F. N. Tomilin, y Y. Maeda, Density-functional theory study of the electronic structure of thin Si/SiO<sub>2</sub> quantum nanodots and nanowires, *Phys. Rev. B* **75**, 205427 (2007).
- [Baroni, 2001] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso y P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515–562 (2001).
- [Besicovitch, 1932] A. S. Besicovitch, Almost Periodic Functions (Cambridge University Press, 1932).
- [Bisi, 2000] O. Bisi, S. Ossicini y L. Pavesi, Porous Silicon: a Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics, *Surface Science Reports* **38**, 1-126 (2000).
- [Bonder, 2006] Y. Bonder and C. Wang, *J. Appl. Phys.* **100**, 044319 (2006).
- [Born, 1964] M. Born y E. Wolf, Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light (Pergamon Press, 1964).
- [Canham, 1990] L. T. Canham, Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers, *Applied Physics Letters* **57**, 1046-1048 (1990).
- [Canham, 2001] L. T. Canham y R. Aston, Will a Chip Every Day Keep the Doctor Away? *Physics World*, **July**, 27-31 (2001).
- [Cruz, 1996] M. Cruz, C. Wang, M. R. Beltrán y J. Tagüeña-Martínez, Morphological effects on the electronic band structure of porous silicon, *Phys. Rev. B* **53**, 3827 (1996).
- [Cullis, 1997] A.G. Cullis, L.T. Canham y P.D.J. Calcott, The Structural and Luminescence Properties of Porous Silicon, *J. of Applied Physics* **82**, 909-965 (1997).
- [Delerue, 1995] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan y E. Martin, Theoretical descriptions of porous silicon, *Thin Solid Films* **255**, 27 (1995).
- [Engel, 1993] T. Engel, The interaction of molecular and atomic oxygen with Si (100) and Si (111), *Surf. Sci. Rep.* **18**, 93 (1993).



- [García, 2006] G. García, T. Díaz, H. Juárez y E. Rosendo Porous Silicon Organic Vapor Sensor, *Optical Materials* **29** 51-55 (2006)
- [Gee, 1960] A. Gee, Electrochemi-luminescence at a Silicon Anode in Contact with an Electrolyte, *J. of Electrochemical Society* **107**, 787-788 (1960).
- [Ghulinyan, 2003] M. Ghulinyan, C. J. Oton, G. Bonetti, Z. Gaburro y L. Pavesi, Free-Standing Porous Silicon Single and Multiple Optical Cavities, *J. of Applied Physics* **93**, 9724-9729 (2003).
- [Christophersen, 2000] M. Christophersen, J. Carstensen, A. Feuerhake, y H. Föll, Crystal Orientation and Electrolyte Dependence for Macropore Nucleation and Stable Growth on p-type Si, *Materials Science and Engineering B*, **69**, 194-198 (2000).
- [Cisneros, 2007] R. Cisneros, C. Ramírez y C. Wang. Ellipsometry and ab initio Approaches to the Refractive Index of Porous Silicon, *J. of Physics: Condensed Matter* **19**, 395010(9) (2007).
- [Gokhale, 1964] S. D. Gokhale and W. L. Jolly, Some Properties of n- and Isotetrasilane, *Inorg. Chem.* **3**, 946-949 (1964).
- [Goryachev, 2000] D. N. Goryachev, L. V. Belyakov y O. M. Sreseli, On the Mechanism of Porous Silicon Formation, *Semiconductors* **34**, 1090-1093 (2000).
- [Hashim, 2007] U. Hashim, A. A. Ehsan y I. Ahmad, High Purity Polycrystalline Silicon Growth and Characterization, *Chiang Mai J. Sci.* **34**, 47-53 (2007).
- [Hecht, 2002] E. Hecht, Optics, 4<sup>th</sup> Ed. (Addison-Wesley, 2002).
- [Hull, 1999] R. Hull, Properties of Crystalline Silicon (INSPEC, 1999).
- [Jackson, 1999] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, 3<sup>rd</sup> Ed. (John Wiley, 1999) p. 162 y p. 304.
- [Janot, 1994] C. Janot, Quasicrystals. A Primer, 2<sup>nd</sup> Ed. (Oxford University Press, 1994)
- [Joannopoulos, 2008] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn y R. D. Meade, Photonic crystals - Molding the flow of light, 2<sup>nd</sup> Ed. (Princeton University Press, 2008).
- [Kasprzak, 2006] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymanska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud y L. S. Dang, Bose–Einstein Condensation of Exciton Polaritons, *Nature* **443**, 409-414 (2006).
- [Kaxiras, 2003] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids (Cambridge University Press, 2003).
- [Kheifets, 2003] A. S. Kheifets, V. A. Sashin, M. Vos, E. Weigold y F. Aryasetiawan, Spectral Properties of Quasiparticles in Silicon: A Test of Many-Body Theory, *Phys. Rev. B* **68**, 233205(4) (2003).
- [Kittel, 1996] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (Wiley, 1996).
- [Kohmoto, 1987] M. Kohmoto, B. Sutherland y K. Iguchi, Localization in Optics: Quasiperiodic Media, *Physical Review Letters* **58**, 2436-2438 (1987).
- [Korotcenkov, 2010] G. Korotcenkov y B. K. Cho, Silicon Porosification: State of the Art, *Critical Reviews en Solid State and Materials Sciences*, **35**, 153-260 (2010).

- [**Lehmann, 2002**] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications* (WILEY-VCH, 2002).
- [**Levi, 2011**] L. Levi, M. Rechtsman, B. Freedman, T. Schwartz, O. Manela y M. Segev, Disorder-Enhanced Transport in Photonic Quasicrystals, *Science* **332**, 1541-1544 (2011).
- [**Lipp, 1991**] E. D. Lipp y A. Lee Smith, *The Analytical Chemistry of Silicones* (John Wiley and Sons, New York, 1991).
- [**Macia, 2008**] E. Macia, *Aperiodic Structures in Condensed Matter: Fundamentals and Applications* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 2008).
- [**Maehama, 2005**] T. Maehama, T. Teruya, Y. Moriyama, T. Sonegawa, A. Higa y M. Toguchi, Analysis of Layer Structure Variation of Periodic Porous Silicon Multilayer. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, L391-L393 (2005).
- [**Mosby, 2009**] *Mosby's Medical Dictionary*, 8th edition (Elsevier, 2009).
- [**Naumis, 1994**] G. G. Naumis, R. A. Barrio y C. Wang, Effects of Frustration and Localization of States in the Penrose Lattice, *Physical Review B* **50**, 9834-9842 (1994).
- [**Nava, 2003**] R. Nava, V. Agarwal, J.A. del Rio y C. Wang, Light Transmission in Quasiperiodic Multilayers of Porous Silicon, *J. Non-Cryst. Solids* **329**, 140-143 (2003).
- [**Ogata, 1995**] Y. Ogata, H. Niki, T. Sakka y M. Iwasaki, Oxidation of porous silicon under water vapor environment, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1595 (1995).
- [**Palavicini, 2013**] A. Palavicini y C. Wang, Infrared Transmission in Porous Silicon Multilayers, *Optics and Photonics Journal* **3**, 20-25 (2013).
- [**Pavesi, 1997**] L. Pavesi, Porous Silicon Dielectric Multilayers and Microcavities, *Nuovo Cimento* **20**, 1-76 (1997).
- [**Payne, 1992**] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Ailan, T. A. Arias y J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045-1097 (1992).
- [**Rouquerol, 1999**] F. Rouquerol, J. Rouquerol y K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, (Academic Press, London UK, 1999).
- [**Rönnebeck, 1999**] S. Rönnebeck, J. Carstensen, S. Ottow y H. Föll, Crystal Orientation Dependence of Macropore Growth in n-Type Silicon, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2**, 126-128 (1999).
- [**Shackelford, 2001**] J. F. Shackelford y W. Alexander, Eds. *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3<sup>rd</sup> Ed. (CRC Press, Boca Raton, 2001) p. 986.
- [**Shechtman, 1984**] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias y J. W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951-1953 (1984).
- [**Speight, 2004**] J. G. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry* (McGraw-Hill, 1994).
- [**Tagüeña, 2014**] J. Tagüeña-Martínez y C. Wang, to be published in *Handbook of Porous Silicon*, Ed. by L. T. Canham, (Springer, 2014).

- [Uhlir, 1956] A. Uhlir Jr., Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *Bell Syst. Tech. J.*, **35**, 333 (1956).
- [Vázquez, 2002] E. Vázquez, J. Tagüeña-Martínez, L. E. Sansores y C. Wang. Surface Relaxation Effects on the Properties of Porous Silicon, *J. Appl. Phys.* **91**, 3085-3089 (2002).
- [Wooten, 1972] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic Press, 1972).
- [Wolf, 2006] A. Wolf y R. Brendel, Thermal Conductivity of Sintered Porous Silicon Films, *Thin Solid Films* **513**, 385-390 (2006).
- [Yeh, 2005] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media* (John Wiley, 2005), p. 90.
- [Yip, 2005] S. Yip, *Handbook of Materials Modeling*, 189-208 (Springer, 2005).
- [Yonte, 2004] T. Yonte, J. J. Monzón, A. Felipe y L. L. Sánchez-Soto, Optimizing Omnidirectional Reflection by Multilayer Mirrors, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **6** 127–131 (2004).
- [Yu, 2001] P. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer 2001) p. 90.
- [Ziman, 1979] J. M. Ziman, *Models of Disorder* (Cambridge University Press, 1979).
- [Zhu, 1997] S. Zhu, Y. Zhu y N. Ming, Quasi-Phase-Matched Third-Harmonic Generation in a Quasi-Periodic Optical Superlattice, *Science* **278**, 843-846 (1997).