



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
**CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**“CARACTERIZACIÓN Y MODELADO DE LAS PROPIEDADES  
ÓPTICAS DE ESTRUCTURAS MULTICAPAS DE SILICIO POROSAS”**

**TESIS**

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

**PRESENTA**

**FIS. CRISTIAN FELIPE RAMÍREZ GUTIÉRREZ**

**TUTOR:**

**DR. MARIO ENRIQUE RODRÍGUEZ GARCÍA**  
**CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**COMITÉ TUTOR:**

**DR. SERGIO JIMÉNEZ SANDOVAL**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
**DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ**  
**CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**MÉXICO D. F. ABRIL DE 2015**

---



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



# *Agradecimientos*

Agradezco a mi asesor Dr. Mario Enrique Rodríguez García por su esfuerzo y dedicación. Su paciencia, motivación y sentido del humor han sido fundamentales para mi formación como investigador y persona.

A mi comité tutor.

Agradezco al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM, Campus Juriquilla, en la cual se desarrollo esta tesis, a sus académicos y técnicos que apoyaron este trabajo de investigación.

A mis compañeros del laboratorio de radiometría.

Agradezco el apoyo técnico en la toma de imágenes de SEM al laboratorio *n-Lab* de MicroNanotecnología; imágenes que son usadas en el documento y representan resultados fundamentales de esta tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero para realizar estudios de maestría.

Al proyecto PAPIIT IN-115113 que financió los equipos e instrumentos para desarrollar investigación.

Al PAEP quien me apoyó financieramente para presentar los resultados de este trabajo en congresos nacionales e internacionales.

# Tabla de contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Formación de Silicio Poroso</b>	<b>11</b>
2.1	Acerca del silicio poroso . . . . .	11
2.2	Formación de silicio poroso . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Propagación de Ondas Electromagnéticas en Películas Delgadas</b>	<b>15</b>
3.1	Propiedades ópticas lineales . . . . .	15
3.2	Teoría de Medio Efectivo . . . . .	16
3.3	Cálculo de la reflectancia . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Aspectos Experimentales</b>	<b>22</b>
4.1	Caracterización in-situ del crecimiento de PS . . . . .	22
4.1.1	Efecto foto-acústico modulado por interferencia de películas delgadas	22
4.1.2	Señal foto-acústica de películas de PS . . . . .	29
4.2	Caracterización Morfológica de PS . . . . .	30
4.3	Caracterización Óptica de PS . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Simulaciones</b>	<b>37</b>
5.1	Algoritmos Genéticos . . . . .	38
5.1.1	Parametrización suave de índice de refracción . . . . .	39
5.1.2	Algoritmo genético para obtener porosidad y rugosidad . . . . .	42

---

<b>6 Conclusiones</b>	<b>47</b>
<b>A Artículos Publicados</b>	<b>49</b>
<b>B Códigos Algoritmos Genéticos Implementados en Matlab</b>	<b>73</b>
<b>Referencias</b>	<b>81</b>

# LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquema de dilución divalente de Si. . . . .	13
2.2	Curvas J-V características del proceso de anodizado electroquímico de Si en solución de HF. (a) Silicio tipo p. (b) Silicio tipo n . . . . .	13
2.3	Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la Si-p atacado a diferentes corrientes. (a) Corriente de anodización de 20mA. (b) Corriente de anodización de 100mA . . . . .	14
3.1	Ilustración de la teoría de medio efectivo. . . . .	18
3.2	Comparación de las diferentes reglas de mezclado para el índice de refracción en función de la porosidad para un sistema binario Si/Aire. En negro se muestra un promedio tomado de las tres reglas mencionadas. . . . .	18
3.3	Sistema multicapas con $k$ capas y $k + 1$ interfases. . . . .	20
4.1	Disposición experimental. Celda electroquímica acoplada a una celda foto-acústica diferencial para el censado <i>in situ</i> de la formación de PS. . . . .	23
4.2	Esquema de la celda foto-acústica y efecto anti-reflejante de películas delgadas. . . . .	24
4.3	Gráfica caso (a): Reflectancia en $\lambda = 808$ nm en función del espesor $d_{PS}$ de una película delgada de PS con $1 \leq \eta_{PS} \leq \eta_{Si}$ sobre un sustrato de Si de $\eta_{Si}(808\text{nm}) = 3,5$ y $\eta_0 = 1$ . . . . .	27
4.4	Gráfica caso (b): Reflectancia en $\lambda = 808$ nm en función del espesor $d_{PS}$ de una película delgada de PS con $\eta_{Si} \leq \eta_{PS} \leq 7$ sobre un sustrato de Si de $\eta_{Si}(808\text{nm}) = 3,5$ y $\eta_0 = 1$ . . . . .	27
4.5	Reflectancia en $\lambda = 808$ nm en función del espesor $d_{PS}$ de una película delgada de PS variando la porosidad de $p = 0$ hasta $p = 1$ usando la regla de LLL. . . . .	28
4.6	Señal foto-acústica obtenida durante el censado <i>in-situ</i> de formación de PS usando tres longitudes de onda láser diferentes. . . . .	29

4.7	Señal foto-acústica obtenida durante el censado in-situ de la formación de PS durante 1, 2, 3 y 4 ciclos foto-acústicos respectivamente. Anodización realizada a 20 mA nominales. . . . .	30
4.8	SEM superficial de películas de PS atacadas durante: (a) 1 ciclo foto-acústico Fig. 4.7(a), (b) 2 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(b), (c) 3 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(c), (d) 4 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(d) . . . . .	31
4.9	SEM de corte lateral de películas de PS atacadas durante: (a) 1 ciclo foto-acústico Fig. 4.7(a), (b) 2 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(b), (c) 3 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(c), (d) 4 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(d) . . . . .	32
4.10	Espesor de películas de PS en función de los ciclos foto-acústicos obtenidos durante el censado in-situ de la reacción electroquímica. . . . .	33
4.11	Fotografías de películas de PS. (a) 1 ciclo foto-acústico,(b) 2 ciclo foto-acústicos,(c) 3 ciclo foto-acústicos,(d) 4 ciclo foto-acústicos. . . . .	34
4.12	Espectro reflectancia UV-VIS de sustrato de Si- <i>n</i> normalizado usando la repuesta de un espejo de aluminio . . . . .	35
4.13	Espectro reflectancia UV-VIS normalizado de películas de PS crecidas a 1,2,3 y 4 ciclos foto-acústicos. Los espectros se muestran normalizados . . . . .	36
5.1	Parametrización del índice de refracción; $Re(\hat{N}) = \eta$ . . . . .	39
5.2	Ajuste del espectro de reflectancia de un sustrato de silicio- <i>p</i> usando algoritmos genéticos. (a) Valores obtenidos para el coeficiente de extinción $\kappa(\lambda)$ . (b)Valores obtenidos para el índice de refracción $\eta(\lambda)$ . . . . .	42
5.3	Diagrama de flujo del algoritmo genético descrito en la sección anterior . . .	43
5.4	(a) Ajuste del espectro de reflectancia de la estructura PS/Si atacada durante 1 ciclo foto-acústico. (b) Comparación del espectro experimental y el teórico a medida que evoluciona el algoritmo genético . . . . .	44
5.5	(a) Ajuste del espectro de reflectancia de la estructura PS/Si atacada durante 2 ciclos foto-acústicos. (b) Comparación del espectro experimental y el teórico a medida que evoluciona el algoritmo genético . . . . .	45
5.6	(a) Ajuste del espectro de reflectancia de la estructura PS/Si atacada durante 3 ciclos foto-acústicos. (b) Comparación del espectro experimental y el teórico a medida que evoluciona el algoritmo genético . . . . .	45
5.7	(a) Ajuste del espectro de reflectancia de la estructura PS/Si atacada durante 4 ciclos foto-acústicos. (b) Comparación del espectro experimental y el teórico a medida que evoluciona el algoritmo genético . . . . .	46



# LISTA DE TABLAS

4.1	Valores de porosidad obtenidos a partir de la señal foto-acústica . . . . .	33
5.1	Valores del espesor, porosidad y rugosidades de las interfases obtenidos a través de algoritmos genéticos . . . . .	46

# Resumen

Una de las tendencias actuales en la ciencia e ingeniería de materiales es la modificación estructural de materiales para cambiar sus propiedades físicas y químicas. Los poros son modificaciones en la estructura volumétrica y superficial de un sistema que cobra importancia en materiales electrónicos y específicamente materiales semiconductores pues cambia drásticamente sus propiedades eléctricas y ópticas, sin embargo, uno de los grandes retos en la ingeniería de materiales es el control de los procesos de modificación y la reproducibilidad.

En este trabajo se desarrolló una metodología para el censado *in-situ* de la formación de poros en sustratos de silicio cristalino a partir de anodización electroquímica en ácido fluorhídrico (HF). La metodología de detección de la formación de la película porosa está basada en el efecto foto-acústico; efecto que es modulado a su vez por la interferencia que produce la película delgada en formación y que provoca variaciones en la señal foto-acústica permitiendo estimar en tiempo real el espesor de la muestra.

En función de caracterizar ópticamente las películas porosas, se implementó una metodología de ajuste de espectros de reflectancia especular para estimar las variables ópticas de la película porosa y parámetros físicos; como el espesor y porosidad. Esta metodología de ajuste, desde la optimización, se realizó usando algoritmos genéticos y modelos de medio efectivo para describir las propiedades ópticas del sistema a partir de las propiedades del sustrato.

Finalmente, se usaron técnicas experimentales complementarias como microscopía electrónica de barrido para corroborar los resultados obtenidos a través de los ajustes de los espectros de reflectancia.

## Introducción

Las investigaciones en torno a la tecnología basada en silicio actualmente están enfocadas al uso de silicio para aplicaciones en optoelectrónica y fotónica. Las modificaciones estructurales en silicio como la formación de poros de tamaños manométricos han permitido cambiar de sus algunas propiedades ampliando las posibilidades de aplicación en estas áreas.

El silicio poroso (PS) ha sido ampliamente estudiado en los últimos años, desde su cinética de formación hasta sus propiedades optoelectrónicas. Una de las técnicas más usadas para estudiar las propiedades ópticas del PS es la espectrofotometría en el rango UV-VIS la cual permite determinar la respuesta óptica del material y estimar la función dieléctrica en función de la frecuencia. Sin embargo, para realizar la estimación de constantes eléctricas u ópticas a partir de espectros de reflectancia, transmitancia u absorbancia es necesario un modelo físico que dé cuenta de todos los fenómenos que ocurren producto de la interacción de la radiación con la materia. Los modelos actuales de reflectancia para películas delgadas contienen un gran número de variables: son función del índice de refracción, coeficiente de extinción, espesor de las capas, porosidad, rugosidad entre otros parámetros extrínsecos e intrínsecos del sistema, lo que lo hace matemáticamente insoluble por el gran número de variables. Este problema ha sido atacado desde dos puntos de vista: el primero corresponde a usar métodos matemáticos de aproximación desde la perspectiva de optimización la cual se hace comparando la medida experimental con el modelo físico y eligiendo los mejores parámetros que ajusten y reproduzcan el espectro experimental. El segundo punto de vista corresponde a usar técnicas de caracterización complementarias que permitan reducir el número de parámetros desconocidos en el modelo óptico; por ejemplo conocer el espesor de las películas, número de capas, porosidad y rugosidad por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), gravimetría, microscopía de fuerza atómica (AFM); y que estas variables sean parámetros fijos.

En este trabajo se han usado de forma complementaria los dos puntos de vista antes mencionados. El crecimiento de estructuras de PS por anodización electroquímica es censado

---

en tiempo real por una técnica opto-acústica, la cual permite determinar la cantidad de capas formadas con diferente porosidad y espesor de cada capa. Estos parámetros se pueden determinar a través de una correlación directa entre la corriente de anodización y geometría del arreglo electroquímico, la cual es calibrada y extrapolada usando medidas de SEM de las películas fabricadas. Estos parámetros son variables fijas que ya no deben ser ajustadas en el modelo óptico, esto permite que el ajuste de las constantes ópticas ( $n$  y  $k$ ) sea eficiente y preciso reduciendo el problema de optimización a pocas variables. Por otra parte, se ha considerado dos métodos de sumación<sup>1</sup> a partir de la electrodinámica clásica para simular la respuesta óptica de arreglos multicapas y se han implementado en Matlab®.

La porosidad y espesor de las películas delgadas de PS son variables que se determinan a partir del ajuste de medidas experimentales de reflectancia especular. Para esto se ha optado por métodos de búsqueda aleatorios basados en algoritmos genéticos. El tener un modelo que reproduzca la respuesta óptica de estructuras multicapas de PS permite simular espectros de reflectancia y construir variedad de arreglos multicapa según el requerimiento, proporcionando las condiciones en el ataque electroquímico para construir dispositivos optoelectrónicos como reflectores de Bragg o Fraby-Perot para cualquier longitud de onda.

Este trabajo de tesis se divide en dos partes: una primera etapa del estudio del proceso de fabricación de PS basado en una técnica opto-acústica de censado *in situ* de la anodización electroquímica y la caracterización óptica de películas delgadas de PS por medio espectrofotometría UV-VIS, y una segunda parte de simulación y ajuste de espectros de reflectancia en el rango UV-VIS y el diseño de reflectores de Bragg y resonadores de Fabry-Perot usando un método basado en algoritmos genéticos.

---

<sup>1</sup>Métodos para obtener la respuesta óptica total de sistemas de multicapas de películas delgadas

## Formación de Silicio Poroso

### 2.1. Acerca del silicio poroso

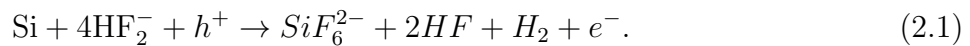
El proceso de anodización electroquímica de silicio fue usado por primera vez por Uhler de los laboratorios Bell [1] en 1956 con el objetivo de pulir sustratos cristalinos de silicio (c-Si), sin embargo, observó que el pulido solo ocurría después de un umbral de densidad de corriente, por debajo de este umbral la superficie del silicio se tornaba de diversos colores. Experiencias similares fueron reportadas por Turner [2] quien reportó que la porosidad de los sustratos de c-Si estaba determinada por la concentración de ácido fluorhídrico (HF), temperatura y la densidad de corriente. Este tipo de efectos por debajo de la corriente de electro-pulido no generaron interés y desde 1958 las investigaciones en el tema se centraron en el estudio de películas oxidadas de PS como dieléctricos [3]. Sin embargo, fue hasta 1990 cuando Canham reporta que bajo ciertas condiciones de anodización el PS presenta fotoluminiscencia eficiente a temperatura ambiente [4] que las investigaciones PS toman un nuevo enfoque hacia el estudio las propiedades optoelectrónicas de PS y sus aplicaciones.

Otros estudios acerca del PS se centraron en la morfología de los poros y propiedades ópticas [5, 6] que resultaron en las bases para el estudio de estructuras más complejas basadas en multicapas de PS como filtros de Fabry-Pérot, reflectores de Bragg [7], estructuras emisoras de luz [8], sensores de gas o líquidos y funcionalización de películas de PS usadas como biosensores [9, 10]

### 2.2. Formación de silicio poroso

El silicio poroso es fabricado regularmente a través de una reacción electroquímica donde una muestra de Si usada como electrodo de sacrificio es puesta en contacto con una solución

de HF y es aplicada una corriente externa. Sin embargo, existen otros métodos alternativos a la anodización electroquímica como el fotograbado; que consiste en activar la reacción electroquímica con radiación [11], o el uso de agentes oxidante (HNO<sub>3</sub>) en combinación de HF [12] la cual no requiere la aplicación de corriente eléctrica externa. Existen diversos modelos propuestos para explicar los mecanismos de dilución de Si y la formación de poros en soluciones fluoradas. Para la formación de poros o dilución de Si, la muestra de Si es usada como ánodo y puesta en contacto con una solución de HF la cual está en contacto con un electrodo inerte (cátodo) generalmente hecho de platino. Cuando se hace circular una corriente a través del circuito los iones de F<sup>-</sup> en el electrolito se mueven hacia la superficie de Si y reaccionan. La reacción durante la formación de PS sugerida por Lehmann y Gösele [13] según:



La Figura 2.1 muestra el esquema de la reacción donde un hueco es inyectado desde el Si en bulto hacia la interfase Si-electrolito permitiendo que los enlaces Si-Si se debiliten, las especies activas en el electrolito se disocian cerca de la superficie en HF y F<sup>-</sup>. Cuando se produce un enlace Si-F, se produce un nuevo ataque por la inyección de un electrón que proviene de la reacción anterior. Se libera hidrógeno gaseoso y los átomos remanentes de Si son hidrogenados nuevamente. La superficie regresa a su estado inicial hasta la inyección de un nuevo hueco. En general, la reacción requiere de huecos, para este caso la valencia de la reacción es 2, sin embargo, puede tener un número de 1 a 4. La dilución consume HF y libera H<sub>2</sub>.

Si bien es aceptado que la formación de poros es favorecido por los defectos e irregularidades de la superficie, existen otros modelos para explicar la formación de poros, algunas revisiones sobre la formación de PS puede ser consultadas en las siguientes referencias [14, 15].

La formación de poros está limitada por la densidad de corriente a través del circuito. En la figura 2.2 [15] se muestran las curvas corriente voltaje (J-V) para Si-n y Si-p la cual debido a la interfase electrolito/semiconductor tiene un comportamiento similar a un diodo Schottky, sin embargo, presenta dos picos característicos en la región de anodización.

El primer pico ( $J_{PS}$ ) delimita la región a la cual la muestra es electropulida. En esta región la que dilución de Si no ocurre directamente, pues ocurre una etapa de oxidación primero (valencia 4).

Las reacciones químicas para ambos tipos de dopaje son las mismas y muestran diferencias importantes cuando la reacción ocurre en presencia de luz (iluminada) y cuando no es iluminada (oscuras). Estas diferencias son originadas por la formación de huecos producida por la radiación los cuales reaccionan con los iones de F<sup>-</sup>.

La figura 2.2 muestra las tendencias generales del comportamiento de la polarización elec-

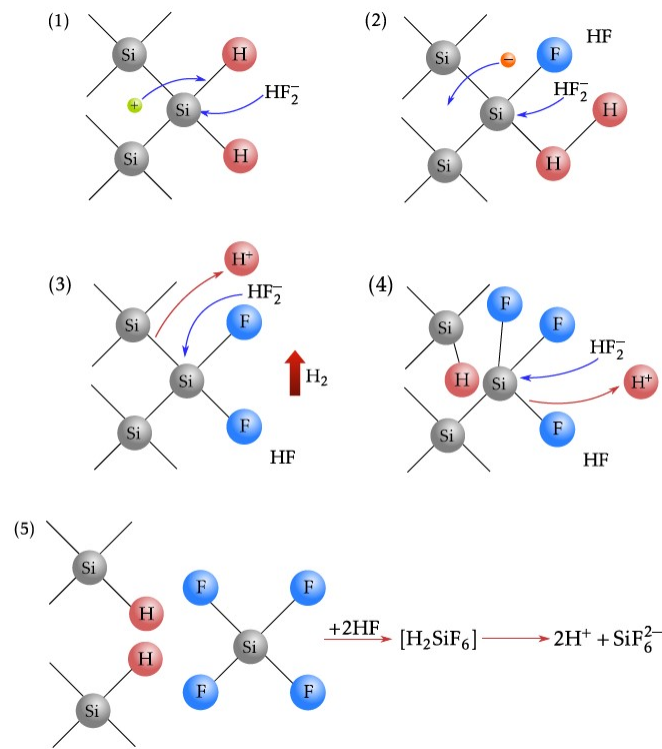


Figura 2.1: Esquema de dilución divalente de Si.

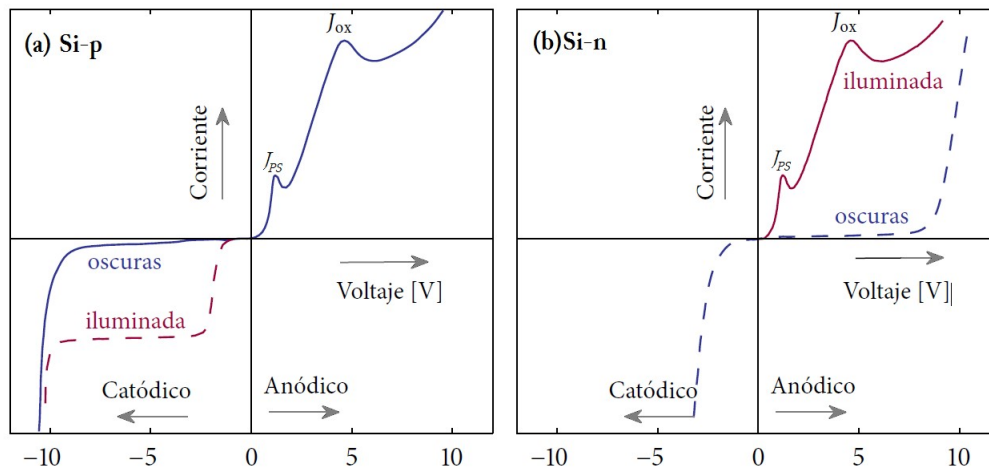


Figura 2.2: Curvas J-V características del proceso de anodizado electroquímico de Si en solución de HF. (a) Silicio tipo p. (b) Silicio tipo n

troquímica de Si, sin embargo, hasta el momento no existe un modelo que permita predecir el comportamiento de la curva y que precise los efectos sobre la misma de parámetros como la temperatura, PH de la solución, concentración y tipo de dopaje del sustrato y distribución de densidad de corriente.

A pesar de las limitaciones mencionadas, se pueden identificar parámetros en el proceso de ataque electroquímico el cual afectan la morfología de la película de PS. El tamaño de poro es sensible la densidad de corriente, la resistividad del sustrato y la concentración de HF en la solución electrolítica produciendo poros en rangos de 2nm a 100 nm antes del electropulido. La figura 2.3 muestra la región (a) de ataque a 20 mA nominales a través del circuito en la que se observan poros pequeños comparados con la región (b) de ataque a 100 mA nominales en la que se observa una formación de poros grande cercana la región de electropulido.

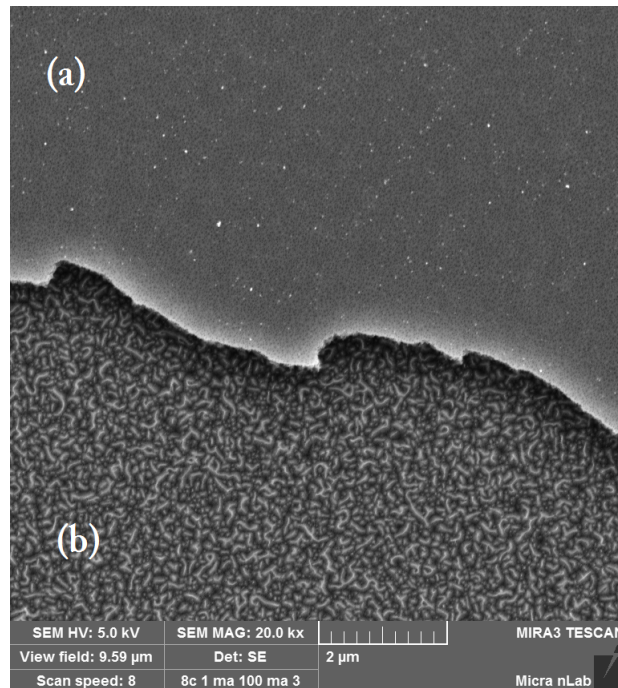


Figura 2.3: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la Si-p atacado a diferentes corrientes. (a) Corriente de anodización de 20mA. (b) Corriente de anodización de 100mA



# Propagación de Ondas Electromagnéticas en Películas Delgadas

## 3.1. Propiedades ópticas lineales

La respuesta óptica de múltiples arreglos de películas delgadas ha sido usado para obtener dispositivos ópticos pasivos aprovechando efectos de interferencia producida por las múltiples películas en un arreglo multicapa. Estos efectos de interferencia implican que la longitud de onda de la radiación no debe ser modificada por la interacción de la radiación con la materia, es decir, debe estar en el rango de la respuesta lineal.

La teoría de medios estratificados está relacionada con la propagación de ondas armónicas en un sistema cuyas constantes ópticas (función dieléctrica) depende de la distancia a lo largo de un eje óptico (eje  $z$ ) normal a la superficie de incidencia.

En general una solución armónica para la ecuación de onda puede ser expresada de la forma:

$$\mathbf{E}(r, t) = E_0 \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)], \quad (3.1)$$

donde  $\mathbf{k}$  es el vector de propagación de la onda en el medio y  $\mathbf{r}$  el vector de posición. De esta consideración y reemplazando la solución propuesta en la ecuación de onda se tiene que la magnitud del vector de onda de la radiación que se propaga a través del medio está definido como

$$k = \omega \sqrt{\varepsilon\mu} = \omega \hat{N}, \quad (3.2)$$

Donde  $\hat{N} \in \mathbb{C}$  es conocido como el índice de refracción complejo y tiene una representación:

$$\hat{N} = \eta + i\kappa, \quad (3.3)$$

La parte real del índice de refracción complejo  $\text{Re}(\hat{N}) = \eta$  está relacionada con la velocidad de fase de la onda, mientras que la parte imaginaria  $\text{Im}(\hat{N}) = \kappa$  denominada coeficiente de extinción está relacionada con la absorción del material.

Para el caso de materiales dieléctricos y no magnéticos donde se satisface que:

$$\hat{N}^2(\lambda) = \varepsilon(\lambda) = \eta^2 - \kappa^2 + i\eta\kappa = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda), \quad (3.4)$$

donde resulta:

$$\eta(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.5)$$

$$\kappa(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 - \varepsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.6)$$

La absorción óptica en películas delgadas es proporcional al espesor de la película donde la variación de la intensidad de la radiación está dada por la ley de Beer-Lambert[16] según:

$$\begin{aligned} I &= I_0 e^{-\alpha z}, \\ \alpha &= \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \rightarrow \text{Coeficiente de absorción} \end{aligned} \quad (3.7)$$

La coordenada  $z$  hace referencia a la dirección del eje óptico en la cual la radiación de propaga a través del medio. Esto exige, implícitamente que el medio debe ser homogéneo y solo existen interfaces bien determinadas por discontinuidades (cambios o saltos) en el índice de refracción de una interfase a otra.

Para el caso de medios no homogéneos, como los sistemas porosos, es necesario describir las constantes ópticas, o la función dieléctrica a través de una regla de mezcla. Al hacer esto se obtiene una respuesta efectiva en función de la concentración de las inclusiones de un medio con una constante dieléctrica  $\varepsilon_1$  embebido en un medio  $\varepsilon_M$ .

## 3.2. Teoría de Medio Efectivo

La teoría de medio efectivo describe la función dieléctrica de una mezcla de dos o más materiales (medio heterogéneo), como una función dieléctrica efectiva dependiente de las funciones dieléctricas en bulto y la concentración de los materiales que forman la mezcla. Esta teoría requiere que las inclusiones de material (inclusiones de  $\varepsilon_1$  en  $\varepsilon_M$ ) en el sistema

mayoritario (medio) sean de tamaños comparables o menores a la longitud de onda de la radiación que interactúa con el medio  $L \ll \lambda$

La función dieléctrica efectiva está definida según [17]:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \varepsilon_{ef} \langle \mathbf{E} \rangle \quad (3.8)$$

Donde  $\langle \mathbf{D} \rangle$  y  $\langle \mathbf{E} \rangle$  son los promedios espaciales del vector desplazamiento eléctrico y el campo eléctrico respectivamente, que para el caso de una mezcla de dos componentes que ocupan fracciones  $V_1$  y  $V_2$ .

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{D} dv = \frac{1}{V} \left( \int_{V_1} \mathbf{D} dv_1 + \int_{V_2} \mathbf{D} dv_2 \right) = p \langle \mathbf{D}_1 \rangle + (1 - p) \langle \mathbf{D}_2 \rangle, \quad (3.9)$$

$$\langle \mathbf{E} \rangle = p \langle \mathbf{E}_1 \rangle + (1 - p) \langle \mathbf{E}_2 \rangle, \quad (3.10)$$

$$p = \frac{V_1}{V}, \quad (3.11)$$

La constante dieléctrica efectiva puede ser descrita según:

$$\varepsilon_{ef} = \frac{(1 - p)\varepsilon_1 + p\varepsilon_2\beta}{(1 - p) + p\beta}, \quad (3.12)$$

Donde la relación  $\beta = \frac{\langle \mathbf{E}_2 \rangle}{\langle \mathbf{E}_1 \rangle}$  puede ser determinada solucionando  $\nabla \times \mathbf{E} = 0$  y  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$  para condiciones de frontera específicas. Soluciones exactas para la expresión 3.12 existen para algunos casos especiales, por ejemplo, inclusiones esféricas o elipsoidales de  $\varepsilon_1$  en una matriz infinita de  $\varepsilon_M$ . Algunas reglas de mezclado específicas son las reglas de Maxwell-Garnett [18] Bruggeman (EMA) [19], Looyenga-Landau-Lifshitz (LLL) [20] y Bergman [21].

La regla de mezclado de Maxwell-Garnett está dada según [22]:

$$\frac{\varepsilon_{ef} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{ef} + 2\varepsilon_1} = (1 - p) \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_1}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_1}, \quad (3.13)$$

donde  $\varepsilon_{ef}$  es la función efectiva del medio (PS),  $\varepsilon_1$  es la función de las inclusiones de material (Aire-Poros) en  $\varepsilon_M$  el material huésped (Si). Esta ecuación es solo válida para regímenes diluidos.

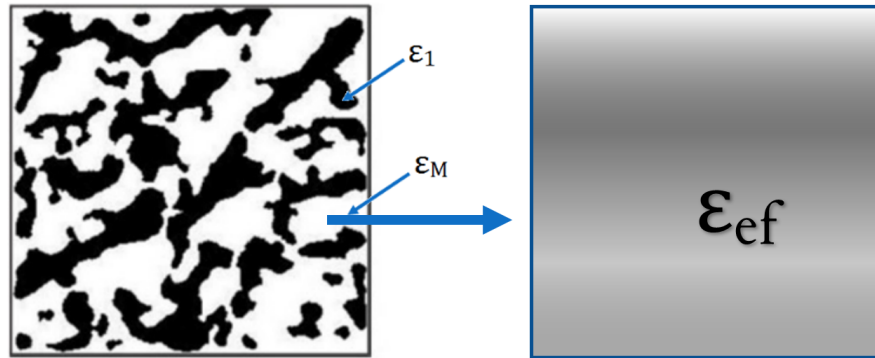


Figura 3.1: Ilustración de la teoría de medio efectivo.

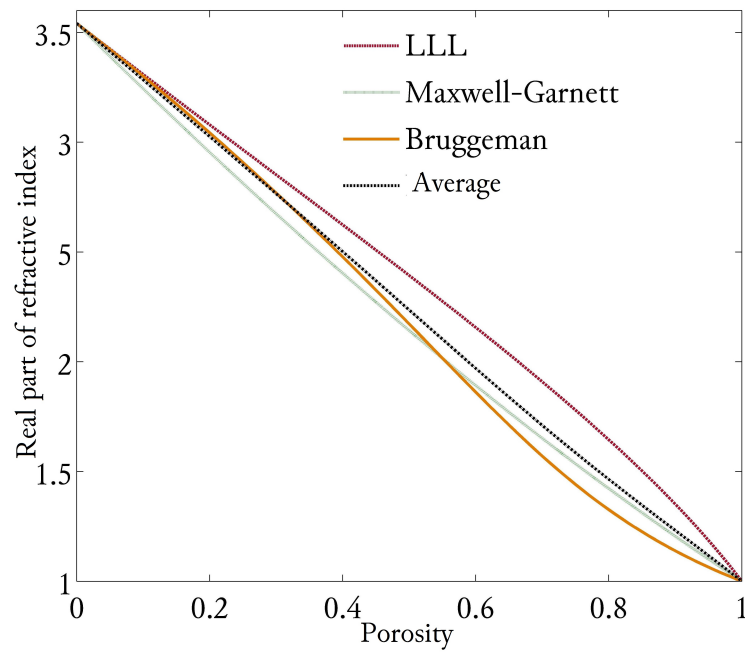


Figura 3.2: Comparación de las diferentes reglas de mezclado para el índice de refracción en función de la porosidad para un sistema binario Si/Aire. En negro se muestra un promedio tomado de las tres reglas mencionadas.

La regla de mezclado de Bruggeman supone que las inclusiones en el material huésped experimentan un campo medio equivalente, en las cuales estas porosidades están conectadas cuando la porosidad es mejor al 66 % [23]

$$p \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{ef}} + (1 - p) \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_{ef}} = 0, \quad (3.14)$$

La regla de mezclado de Looyenga-Landau-Lifshitz (LLL) esta descrita por [24]:

$$\varepsilon_{ef}^{1/3} = p\varepsilon_1^{1/3} + (1 - p)\varepsilon_M^{1/3} \quad (3.15)$$

La regla de LLL representa un caso similar al de Bruggeman, sin embargo es válida para redes altamente porosas.

La figura 3.2 muestra la comparación entre las tres reglas de mezclado antes mencionadas. Es importante notar que las reglas de Bruggeman y LLL son simétricas respecto al intercambio de  $\varepsilon_M$  e  $\varepsilon_1$ , mientras que la de Maxwell-Garnett no. Adicionalmente se muestra como propuesta tomar el promedio de las tres ecuaciones como alternativa a las limitaciones en rangos de porosidad aplicables a cada una de ellas. Existen otros modelos más sofisticados para describir la función dieléctrica efectiva las cuales tiene en cuenta la microestructura del material y la anisotropía del material.

### 3.3. Cálculo de la reflectancia

La teoría clásica electromagnética permite encontrar la relación entre la intensidad de la radiación incidente y la intensidad de la radiación reflejada en una interfase a partir de los principios de conservación de la energía y las condiciones de continuidad de los campos eléctricos y magnéticos en cada interfase. En esta sección se muestran dos formalismos matemáticos para describir la respuesta óptica de sistemas multicapas. En esta descripción se asume que las interfaces entre cada una de las capas son paralelas unas a otras y que el índice de refracción es idéntico en todas las direcciones del material, es decir,  $\hat{N}(x, y, z, \lambda) = \hat{N}(\lambda)$ .

Aplicando las condiciones de frontera adecuadas se puede obtener la relación entre la intensidad de la radiación reflejada por una superficie (Reflectancia), la intensidad de la radiación transmitida (Transmitancia) y la intensidad de radiación absorbida (Absorbancia).

En el formalismo de la matriz característica, cada capa está caracterizada por una matriz característica  $\mathbf{M}$  que contiene toda la información óptica del material. Este formalismo permite obtener la respuesta total de un sistema de multicapas a través de una matriz total

según [25],

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{M}\mathbf{E} = \left( \prod_{i=1}^N \mathbf{M}_i \right) \mathbf{E} \quad (3.16)$$

Donde donde  $\gamma_i = \hat{N}_i \cos \theta_i$  (para polarización  $s$ ),  $\gamma_i = \frac{\hat{N}_i}{\cos \theta_i}$  (para polarización  $p$ ) y  $d_i$  el espesor de la capa.

Los componentes de la matriz total pueden ser expresados como:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}, \quad (3.16)$$

luego el coeficiente de reflexión y transmisión pueden expresarse como sigue:

$$r = \frac{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_{N+1} m_{12} - m_{21} - \gamma_{N+1} m_{22}}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_{N+1} m_{12} + m_{21} + \gamma_{N+1} m_{22}}, \quad (3.17)$$

$$t = \frac{2\gamma_0}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_{N+1} m_{12} + m_{21} + \gamma_{N+1} m_{22}}, \quad (3.18)$$

donde  $\gamma_{N+1} = \gamma_s$  está asociada a la última capa del sistema, generalmente es el sustrato. La reflectancia y la transmitancia están definidas como:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= |r|^2 \\ \mathbf{T} &= \frac{\gamma_{N+1}}{\gamma_0} |t|^2. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Este método es fácil de implementar para diversas interfaces, pero es poco flexible pues no considera la rugosidad de las superficies.

Otro método que permite obtener los mismos resultados bajo las mismas condiciones es el método de la matriz de admitancia [26] que permite introducir los coeficientes de Fresnel usuales

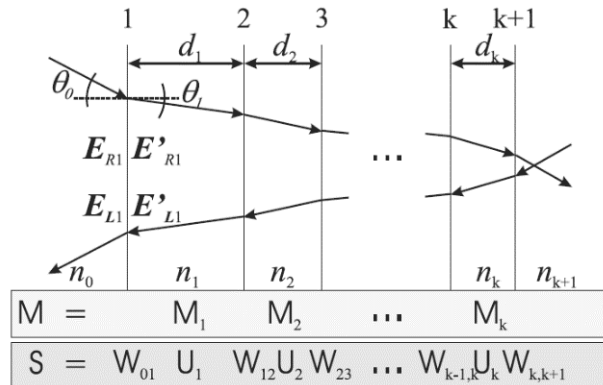


Figura 3.3: Sistema multicapas con  $k$  capas y  $k+1$  interfaces.

La figura 3.3 muestra el sistema multicapa con  $k$  capas y  $k + 1$  interfaces. Cada capa está caracterizada por una matriz de refracción:

$$\mathbf{W}_{i-1,i} = \frac{c_{i-1,i}}{t_{Ri}} \begin{pmatrix} 1 & -r_{Li} \\ r_{Ri} & t_{Ri}t_{Li} - r_{Ri}r_{Li} \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

y una matriz de propagación

$$\mathbf{U}_i = \begin{pmatrix} \exp(-i\varphi_i) & 0 \\ 0 & \exp(i\varphi_i) \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

donde  $\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{N}_i d_i$  es la diferencia de fase,  $r_{Li}$ ,  $r_{Ri}$ ,  $t_{Li}$  y  $t_{Ri}$  son los coeficientes de Fresnel usuales de la  $i$ -ésima interfase según la dirección de propagación de la radiación ( $R$  para derecha,  $L$  para izquierda) y  $c_{i-1,i}$  elegido según la polarización como:

$$c_{i-1,i} = \begin{cases} \cos \theta_{i-1} / \cos \theta_i & \text{para polarización } p \\ 1 & \text{para polarización } s \end{cases} \quad (3.22)$$

La respuesta total del sistema está dado por la matriz de transferencia según:

$$\mathbf{S} = \mathbf{W}_{01} \mathbf{U}_1 \mathbf{W}_{12} \mathbf{U}_2 \dots \mathbf{W}_{m,m+1} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

cuyo coeficiente de reflexión está dado por los componentes de la matriz de transferencia como:

$$r = \frac{s_{21}}{s_{11}}, \quad t = \frac{1}{s_{11}}. \quad (3.24)$$

Este formalismo permite introducir los efectos producidos por irregularidades aleatorias (rugosidad) en cualquiera de las interfaces a través de los coeficientes de Fresnel modificados:

$$\begin{aligned} r_{Ri} &= r_{Ri}^{(0)} \exp \left[ -2(2\pi\sigma_i \hat{N}_{i-1}/\lambda)^2 \right] = \alpha r_{Ri}^{(0)}, \\ r_{Li} &= r_{Li}^{(0)} \exp \left[ -2(2\pi\sigma_i \hat{N}_i/\lambda)^2 \right] = \beta r_{Li}^{(0)}, \\ t_{Ri} &= t_{Ri}^{(0)} \exp \left[ -1/2(2\pi\sigma_i/\lambda)^2 (\hat{N}_i - \hat{N}_{i-1})^2 \right] = \gamma t_{Ri}^{(0)}, \\ t_{Li} &= t_{Li}^{(0)} \exp \left[ -1/2(2\pi\sigma_i/\lambda)^2 (\hat{N}_{i-1} - \hat{N}_i)^2 \right] = \gamma t_{Li}^{(0)}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Esta aproximación [27] supone que las irregularidades en la interfase son mucho menores que la longitud de onda de la radiación incidente, es decir,  $\Delta h \ll \lambda$ , y dado que se trata de una distribución de irregularidades la descripción se hace en términos de la rugosidad rms  $\sigma$ .

## Aspectos Experimentales

Es bien conocido que la formación de poros sobre sustratos de Si es afectada por diferentes factores del arreglo electroquímico, como la geometría de la celda electroquímica, geometría del cátodo, temperatura del electrolito, concentración de HF y densidad de corriente. Para tener control sobre la formación de la película porosa, el ataque electroquímico es censado en tiempo real por una técnica opto-acústica diferencial acoplada a una celda electroquímica doble. La señal foto-acústica producida durante el ataque electroquímico es una señal que muestra ciclos bien definidos, es decir, es una señal periódica.

Uno de los experimentos desarrollados fue realizar el ataque de películas de Si durante ocho ciclos foto-acústicos cambiando la longitud de onda del láser para establecer su efecto sobre el tiempo del ciclo foto-acústico. El otro experimento desarrollado fue la fabricación de una serie de cuatro muestras crecidas bajo las mismas condiciones de corriente (20mA) y concentración de electrolito (30 % HF/70 % Etanol en volumen) variando exclusivamente el tiempo de ataque reflejado en 1 a 4 ciclos foto-acústicos con el fin de determinar a partir de la técnica foto-acústica y técnicas complementarias como SEM y reflectancia UV-IS sus propiedades ópticas.

### 4.1. Caracterización in-situ del crecimiento de PS

#### 4.1.1. Efecto foto-acústico modulado por interferencia de películas delgadas

La figura 4.6 muestra la disposición experimental compuesta de dos arreglos principales: el arreglo de anodización electroquímica y foto-acústica (a) y de adquisición de datos (b).



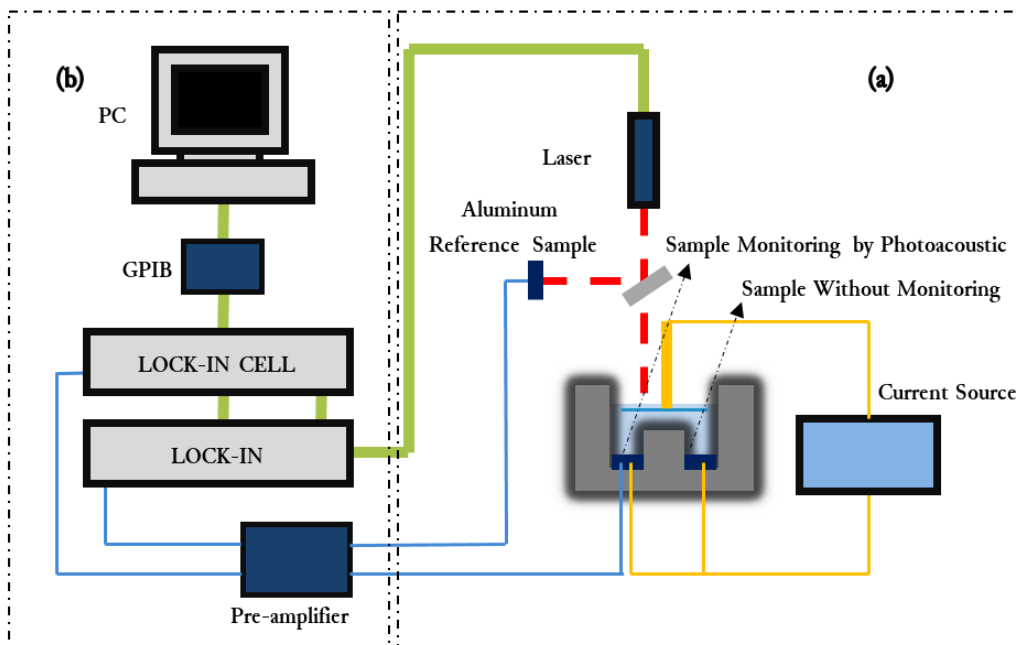


Figura 4.1: Disposición experimental. Celda electroquímica acoplada a una celda foto-acústica diferencial para el censado *in situ* de la formación de PS.

- a) Compuesto de una celda electroquímica con dos cavidades que permite anodizar dos muestras de Si, una de las cavidades es iluminada con el láser. El láser es dividido y direccionado a una muestra de referencia de aluminio y la muestra de Si. El aluminio al igual que la muestra de Si están acoplados a micrófonos. La fuente de corriente controlada está conectada a las dos muestras de Si y un electrodo de platino. Las muestras de Si están conectadas en paralelo.
- b) Compuesto de dos amplificadores Lock-In, uno de ellos para modular el láser y medir la señal referencia de aluminio acoplado al segundo Lock-In que mide la señal de la muestra de Si durante la anodización electroquímica. Los datos son adquiridos a través de una tarjeta GPIB y guardados en el PC.

El mecanismo principal de generación de la señal foto-acústica en un sólido es la conducción de calor generado en la muestra hacia el gas contenido en la celda. La generación de la señal foto-acústica ha sido explicada a través de la teoría de Rosencwaig y Gersho [28] como sigue: La luz de longitud de onda  $\lambda$  de intensidad  $I_0$  es modulada con una frecuencia  $\omega$  de tal forma que la intensidad de luz que incide sobre la muestra es de la forma:

$$I = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos(\omega t)). \quad (4.1)$$

La densidad de calor producida en cualquier punto de  $x$  debido a la luz absorbida en ese punto de la muestra está dado por:

$$\frac{1}{2}\beta I_0(1 - R)e^{\beta x}(1 - \cos(\omega t)), \quad (4.2)$$

donde  $\beta$  y  $R$  son los coeficientes de absorción óptica y la reflectancia de la muestra respectivamente los cuales son función de la longitud de onda de la luz incidente. Luego la ecuación de difusión térmica para toda la celda mostrada en la figura 4.2 se expresa como:

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \Theta}{\partial t}, \quad \text{para } 0 < x < l_g \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_m} \frac{\partial \Theta}{\partial t} - A e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}), \quad \text{para } -l_1 < x < 0 \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \Theta}{\partial t}, \quad \text{para } x < -l_1 \quad (4.5)$$

con  $\alpha_{m,g}$  la difusividad térmica de la muestra ( $m$ ) y el gas ( $g$ ),  $A = \beta I_0 \eta_c (1 - R) / 2\kappa_m$ ,  $\kappa_m$  la conductividad térmica de la muestra y  $\eta_c$  la eficiencia a la cual la luz de longitud de onda  $\lambda$  es absorbida y se convierte en calor mediante procesos no radiativos.

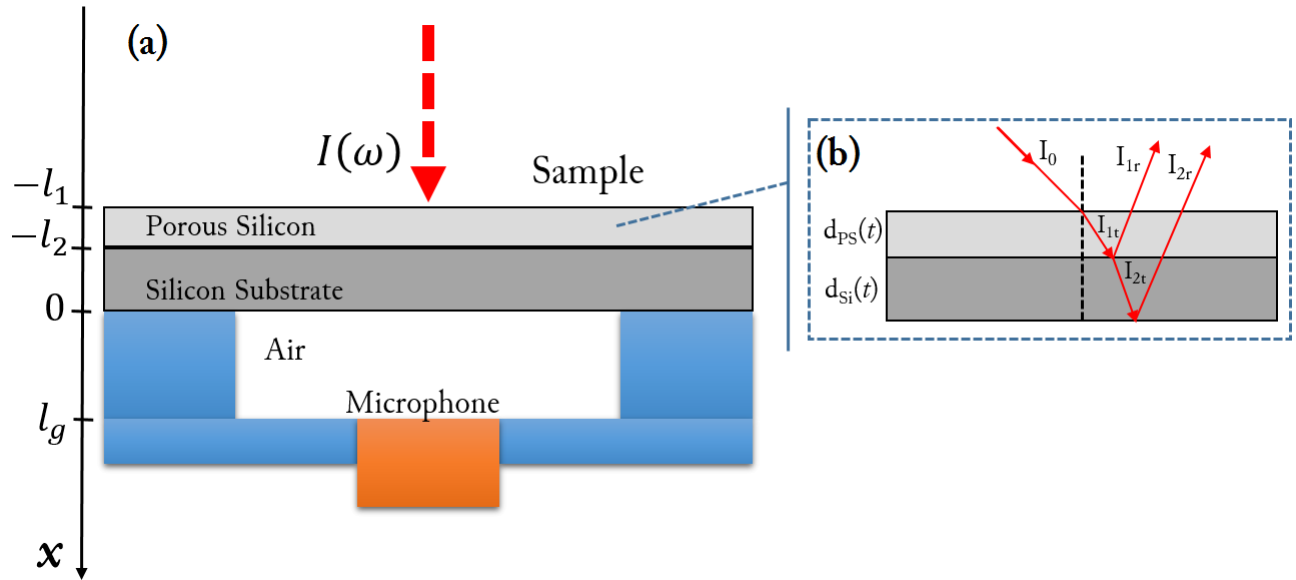


Figura 4.2: Esquema de la celda foto-acústica y efecto anti-reflejante de películas delgadas.

La reflectancia total  $R$  cambia debido a la capa porosa formada por la reacción electroquímica, esta capa cuenta con propiedades ópticas diferentes en comparación del sustrato de Si, luego  $R$  que debe ser considerado en la ecuación (4.5) como un sistema de dos capas PS-Si.

De acuerdo con la ecuación (3.17) el coeficiente de reflexión  $r$  del sistema (PS-Si) compuesto por una película delgada de PS sobre un sustrato de Si es:

$$r = \frac{(\xi_0 - \xi_2) \cos \delta + i(\xi_0 \xi_2 - 1) \sin \delta}{(\xi_0 + \xi_2) \cos \delta + i(\xi_0 \xi_2 + 1) \sin \delta}, \quad (4.6)$$

con

$$\xi_0 = \frac{\hat{N}_0}{\hat{N}_{PS}}, \quad \xi_2 = \frac{\hat{N}_{Si}}{\hat{N}_{PS}}, \quad \text{y } \delta = \frac{2\pi \hat{N}_{PS} d_{PS}}{\lambda}. \quad (4.7)$$

Si consideramos una longitud de onda donde la absorción sea pequeña, es decir,  $\kappa_{Si} \approx \kappa_{PS} \approx 0$ , la reflectancia según la ecuación (4.6) toma la forma:

$$R = |r|^2 = \frac{(\xi'_0 - \xi'_2)^2 \cos^2 \delta' + (\xi_0 \xi_2 - 1)^2 \sin^2 \delta'}{(\xi'_0 + \xi'_2)^2 \cos^2 \delta' + (\xi'_0 \xi'_2 + 1)^2 \sin^2 \delta'}, \quad (4.8)$$

con

$$\xi'_0 = \frac{\eta_0}{\eta_{PS}}, \quad \xi'_2 = \frac{\eta_{Si}}{\eta_{PS}}, \quad \text{y } \delta' = \frac{2\pi \eta_{PS} d_{PS}}{\lambda_0}. \quad (4.9)$$

En este caso es importante notar que  $R(\delta) = R(\delta + m\pi)$ , es decir,  $R$  es periódica y por lo tanto debe exhibir máximos y mínimos los cuales pueden ser determinados usando criterios de la primera y segunda derivada como sigue:

$$\frac{\partial R}{\partial \delta} = \frac{2(\beta\gamma - \alpha\zeta) \sin \delta' \cos \delta'}{(\gamma \cos^2 \delta' + \zeta \sin^2 \delta')^2} = 0, \quad (4.10)$$

$$\alpha = (\xi'_0 - \xi'_2)^2, \quad (4.11)$$

$$\beta = (\xi'_0 \xi'_2 - 1)^2, \quad (4.12)$$

$$\gamma = (\xi'_0 + \xi'_2)^2, \quad (4.13)$$

$$\zeta = (\xi'_0 \xi'_2 + 1)^2, \quad (4.14)$$

Luego tiene puntos críticos en los  $\delta$  tales que  $\sin(\delta) = 0$  o  $\cos(\delta) = 0$ , esto es:

$$\delta = m\pi \quad (4.15)$$

$$\delta = \frac{(1 + 2m)}{2}\pi, \quad \text{para } m=0,1,2,\dots \quad (4.16)$$

Calculando la segunda derivada de  $R$

$$\frac{\partial^2 R}{\partial \delta^2} = \frac{2(2 \cos^4 \delta + \cos^2 \delta(2(2 - \zeta) \sin^2 \delta - \gamma) - \zeta \sin^2 \delta)(\beta\gamma - \alpha\zeta)}{(\gamma \cos^2 \delta + \zeta \sin^2 \delta)^3}. \quad (4.17)$$

Evaluando en ecuación (4.17) los valores de  $\delta$  según las ecuaciones (4.15) y (4.16):

$$\left. \frac{\partial^2 R}{\partial \delta^2} \right|_{\delta=m\pi} = \frac{2(\beta\gamma - \alpha\zeta)}{\gamma^2} = \frac{8\xi_0\xi_2(\xi_0^2 - 1)(\xi_2^2 - 1)}{(\xi_0 + \xi_2)^4}, \quad (4.18)$$

$$\left. \frac{\partial^2 R}{\partial \delta^2} \right|_{\delta=(\frac{1+2m}{2})\pi} = \frac{2(\alpha\zeta - \beta\gamma)}{\zeta^2} = \frac{8\xi_0\xi_2(1 - \xi_2^2)(\xi_0^2 - 1)}{(\xi_0\xi_2 + 1)^4}, \quad (4.19)$$

de donde se obtienen los siguientes casos:

(a). Para  $n_0 < n_{PS} < n_{Si}$ :

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial^2 R}{\partial \delta^2} \right|_{\delta=m\pi} < 0 & \text{máximo local} \\ \left. \frac{\partial^2 R}{\partial \delta^2} \right|_{\delta=\frac{1+2m}{2}\pi} > 0 & \text{mínimo local} \end{cases} \quad (4.20)$$

(b). Para  $n_0 < n_{Si} < n_{PS}$ :

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial^2 R}{\partial \delta^2} \right|_{\delta=m\pi} < 0 & \text{mínimo local} \\ \left. \frac{\partial^2 R}{\partial \delta^2} \right|_{\delta=\frac{1+2m}{2}\pi} > 0 & \text{máximo local} \end{cases} \quad (4.21)$$

La figura 4.3 muestra la gráfica de la ecuación (4.8) para  $\lambda_0 = 808\text{nm}$  para el caso (a). Para  $\eta_{PS} < \eta_{Si}$  los mínimos oscilan entre el valor de reflectancia del Si y cero como muestran las figuras 4.3(a) y 4.3(c). Las figuras 4.3(b) y 4.3(d) muestran la reflectancia en función del espesor de la película. De manera análoga la figura 4.4 muestra la gráfica de la ecuación (4.8) para el caso (b). Se observa que a medida que  $\eta_{PS}$  aumenta los máximos y mínimos se corren hacia espesores menores. Esto se debe a que al aumentar  $\eta_{PS}$  el espesor debe disminuir para mantener las relaciones  $\delta = m\pi$  y  $\delta = \frac{1+2m}{2}\pi$ .

Los casos mostrados anteriormente representan casos genéricos para los cuales el índice de refracción  $\eta_{PS}$  cambia linealmente. Sin embargo, dado que la porosidad de la película, y por tanto el índice de refracción efectivo solo dependen de la corriente de anodización, además del carácter autolimitado de la reacción electroquímica,<sup>1</sup> la reflectancia ( $R$ ) durante

<sup>1</sup>Una vez formada una película de PS no se modifica aunque los parámetros de la fabricación cambien

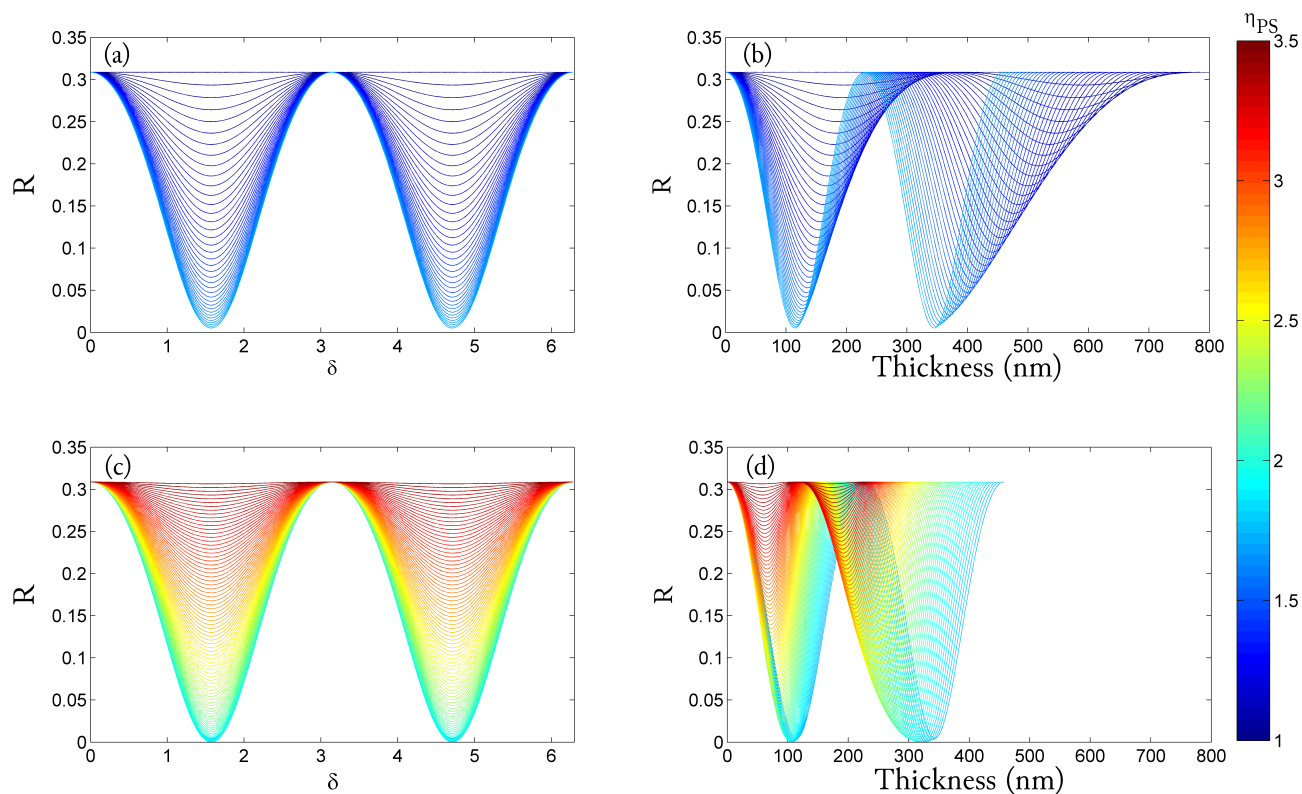


Figura 4.3: Gráfica caso (a): Reflectancia en  $\lambda = 808$  nm en función del espesor  $d_{PS}$  de una película delgada de PS con  $1 \leq \eta_{PS} \leq \eta_{Si}$  sobre un sustrato de Si de  $\eta_{Si}(808\text{nm}) = 3,5$  y  $\eta_0 = 1$

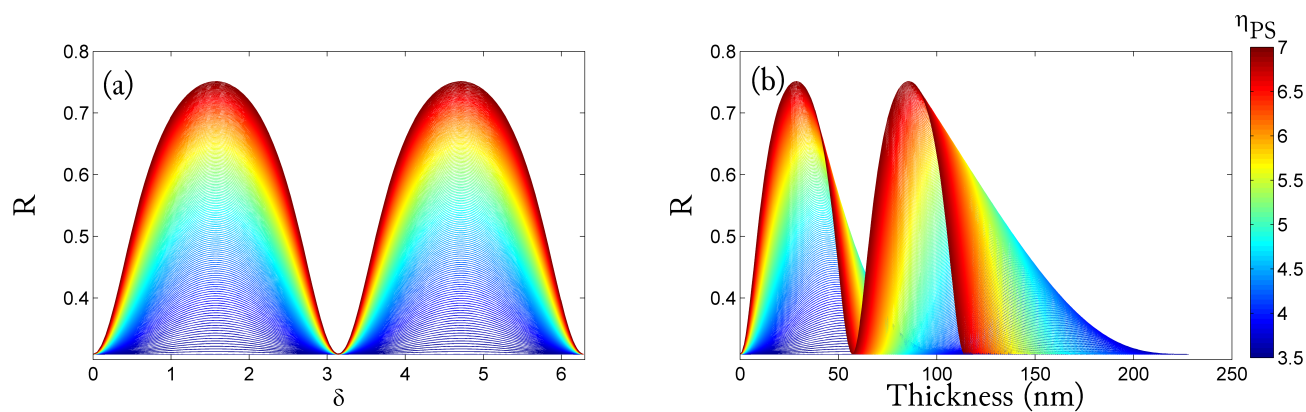


Figura 4.4: Gráfica caso (b): Reflectancia en  $\lambda = 808$  nm en función del espesor  $d_{PS}$  de una película delgada de PS con  $\eta_{Si} \leq \eta_{PS} \leq 7$  sobre un sustrato de Si de  $\eta_{Si}(808\text{nm}) = 3,5$  y  $\eta_0 = 1$

reacción electroquímica sólo dependerá del espesor de la película de PS.

La figura 4.5 muestra la reflectancia del sistema PS-Si a medida que la porosidad cambia de  $p = 0$  hasta  $p = 1$  usando la regla de LLL (ecuación(3.15)). Esto permite que a partir de la señal foto-acústica obtenida se determine la porosidad de la película (si se conoce el espesor y usando cualquier regla de mezclado de medio efectivo), o el espesor de la película (si se conoce el índice de refracción para  $\lambda_0$ ) usando la ecuación (4.22) como sigue:

$$Re(\hat{N}_{PS}) = \eta_{PS}(\lambda_0) = \frac{m\lambda_0}{2d_{PS}}, \quad (4.22)$$

$$p = p(\eta_{PS}) = p\left(\frac{m\lambda}{2d_{PS}}\right), \quad (4.23)$$

donde  $m$  representa la cantidad de ciclos foto-acústicos completos.<sup>2</sup>

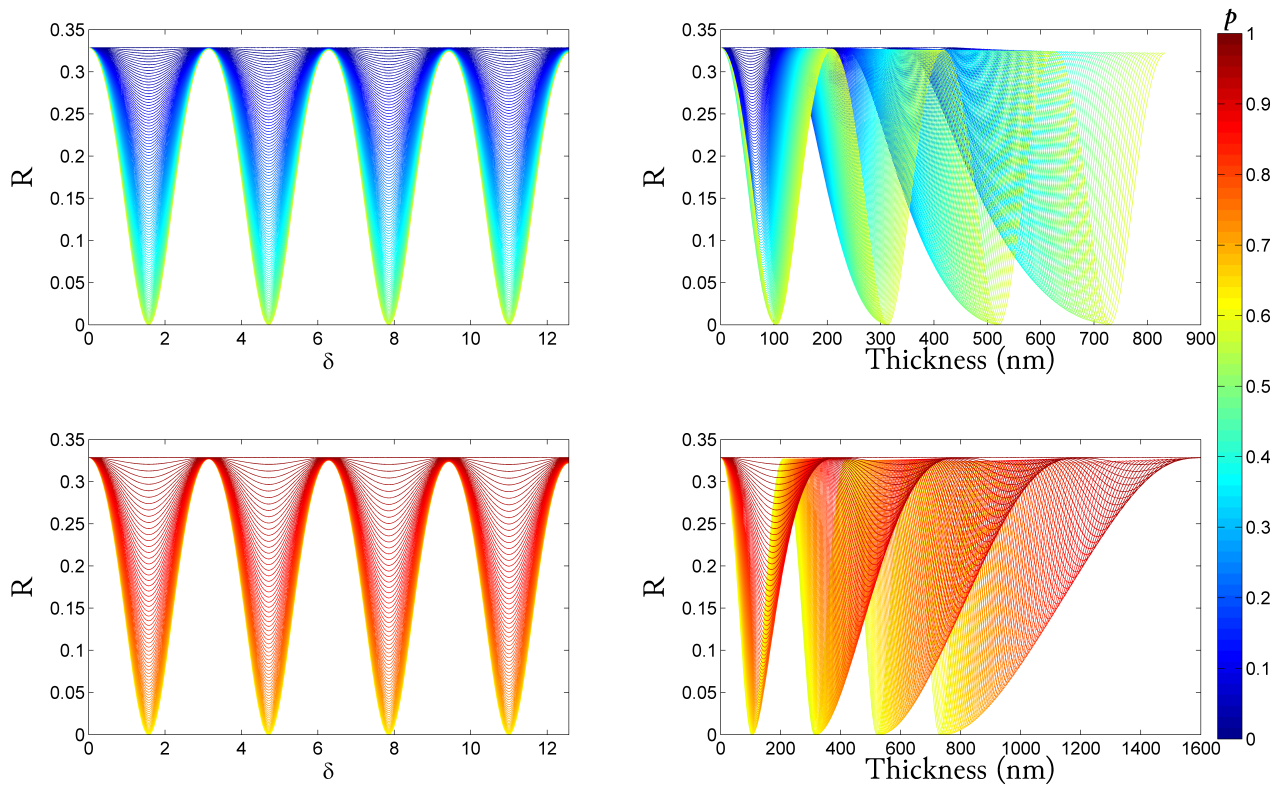


Figura 4.5: Reflectancia en  $\lambda = 808$  nm en función del espesor  $d_{PS}$  de una película delgada de PS variando la porosidad de  $p = 0$  hasta  $p = 1$  usando la regla de LLL.

<sup>2</sup>Donde se satisface la condición de máximos en la reflectancia de la bicapa, esto es  $\delta = m\pi$

### 4.1.2. Señal foto-acústica de películas de PS

La señal obtenida durante el censado *in-situ* de la reacción electroquímica se muestra en la figura 4.6. En este caso, para determinar el efecto del láser sobre la señal foto-acústica se atacaron tres muestras de Si cambiando en cada una de ellas la longitud de onda del láser usado para producir el efecto foto-acústico. La figura 4.6 (a), (b) y (c) muestra el crecimiento de una película de PS censada con un láser de  $1024\text{ nm}$ ,  $808\text{ nm}$  y  $450\text{ nm}$  respectivamente durante ocho ciclos foto-acústicos, se observa que la señal foto-acústica es periódica y dicho periodo está relacionado con la longitud de onda del láser usado, entre mas pequeña sea la longitud de onda de laser mas corto es el periodo de la señal foto-acústica. Este efecto se debe al cambio periódico en el coeficiente de reflexión de la bicapa (PS-Si), en el cual se satisfacen las condiciones de las ecuaciones (4.15 y 4.16) que modula el efecto foto-acústico. Además se observa en la figura 4.6(c) que la señal se atenúa mas rápido en comparación de la figura 4.6 (a), (b) debido a que el coeficiente de absorción del Si para  $\lambda = 450\text{ nm}$  es mayor que para  $\lambda = 808\text{ nm}$  y  $\lambda = 1024\text{ nm}$ .

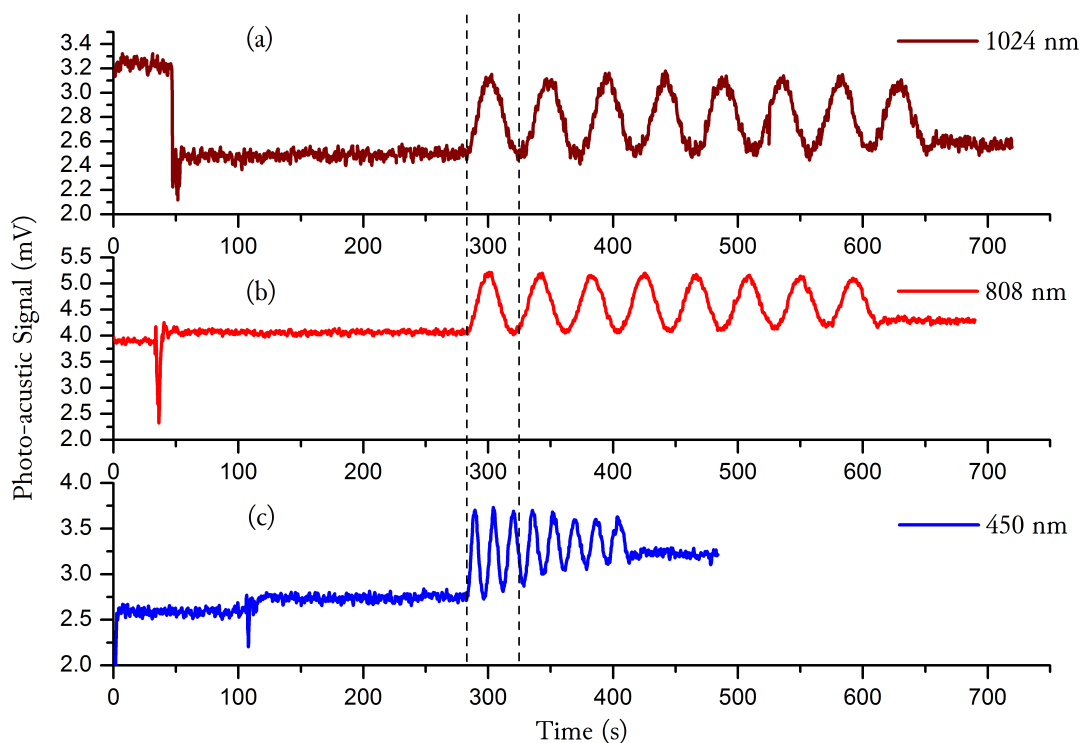


Figura 4.6: Señal foto-acústica obtenida durante el censado *in-situ* de formación de PS usando tres longitudes de onda láser diferentes.

En figura 4.7 se muestran las señales foto-acústicas de las películas de PS atacadas durante 1, 2, 3 y 4 ciclos foto-acústicos. El periodo de la señal foto-acústica es en promedio de 28.34 segundos. Las diferencias relativas entre la amplitud de la señal foto-acústica en cada uno

de los crecimientos se debe a efectos de alineación del láser.<sup>3</sup>

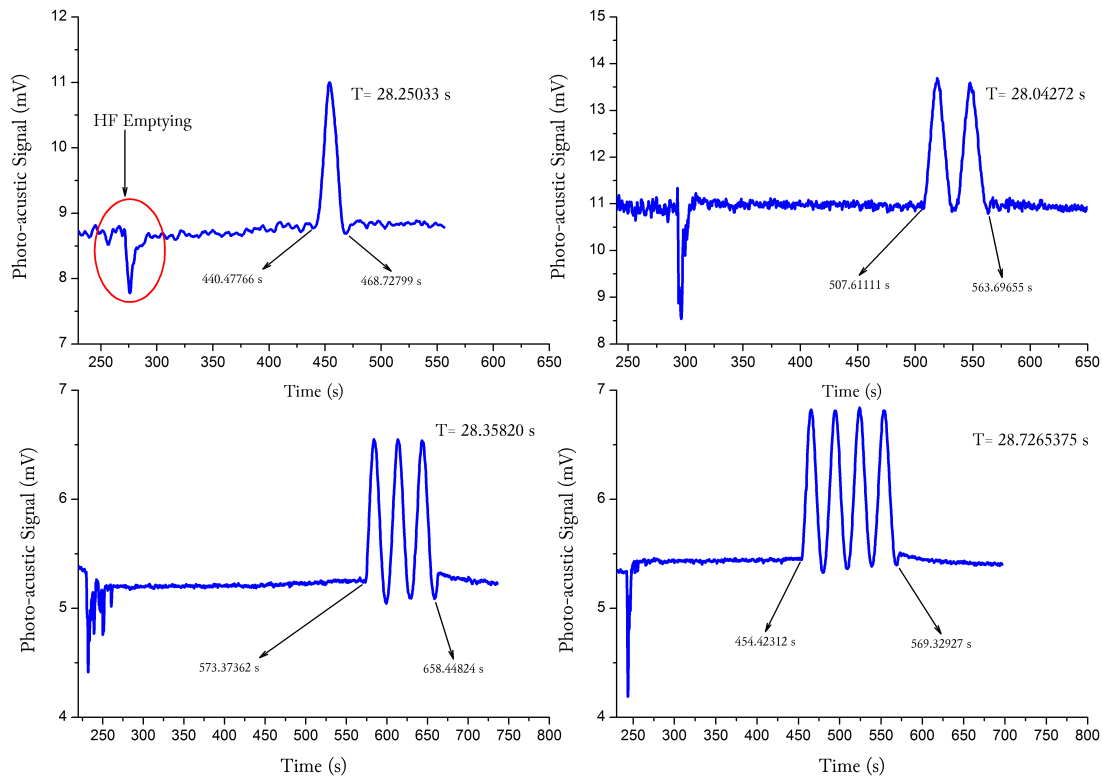


Figura 4.7: Señal foto-acústica obtenida durante el censado in-situ de la formación de PS durante 1, 2, 3 y 4 ciclos foto-acústicos respectivamente. Anodización realizada a 20 mA nominales.

## 4.2. Caracterización Morfológica de PS

Las micrografías fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido marca Tescan modelo Mira3-LM<sup>4</sup> en alto vacío y a voltaje de aceleración de 5KV con el fin de obtener la información de la superficie de la muestra.

En la figura 4.8 se muestra la caracterización morfológica de las películas de PS fabricadas a 1, 2, 3 y 4 ciclos foto-acústicos a 20 mA nominales. Debido a que las condiciones de anodización son las mismas para cada una de las muestras se observa que la distribución de tamaño de poros es similar. De forma particular en la figura 3.13(d) se observan regiones de porosidad y geometría irregulares, esto sucede por defectos en el sustrato además de

<sup>3</sup>Se debe considerar una forma de normalizar la señales en función del máximo valor de amplitud obtenido durante la medida

<sup>4</sup> Laboratorio nLa de Micra Nanotecnología, México.  
<http://www.tescan.com/en/products/mira-feg-sem/mira3-lm>



formaciones de burbujas de hidrógeno que no permiten el contacto del electrolito de HF con la superficie de Si, sin embargo, estas pequeñas irregularidades no afectan las propiedades ópticas de la estructura multicapa.

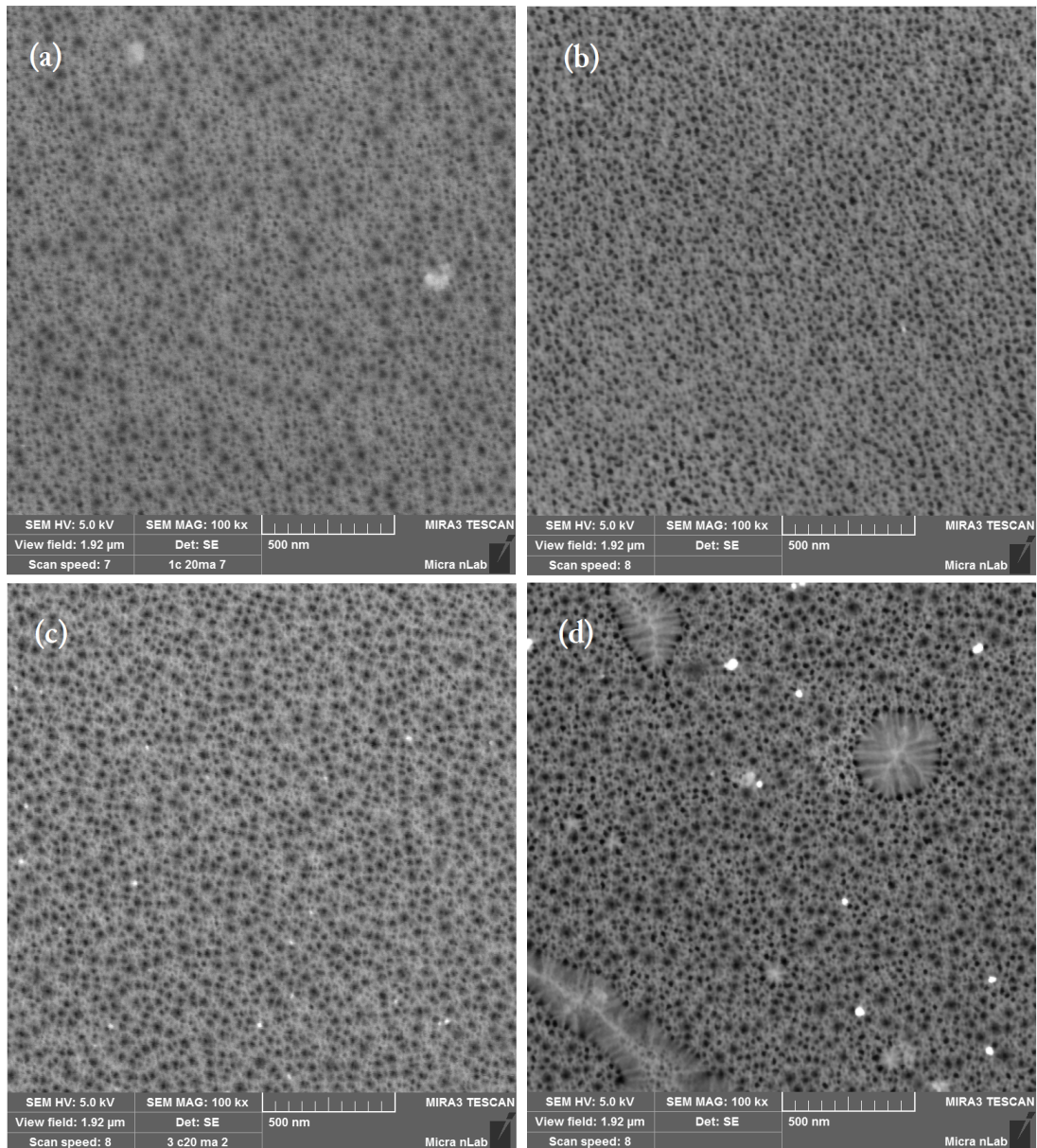


Figura 4.8: SEM superficial de películas de PS atacadas durante: (a) 1 ciclo foto-acústico Fig. 4.7(a), (b) 2 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(b), (c) 3 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(c), (d) 4 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(d)

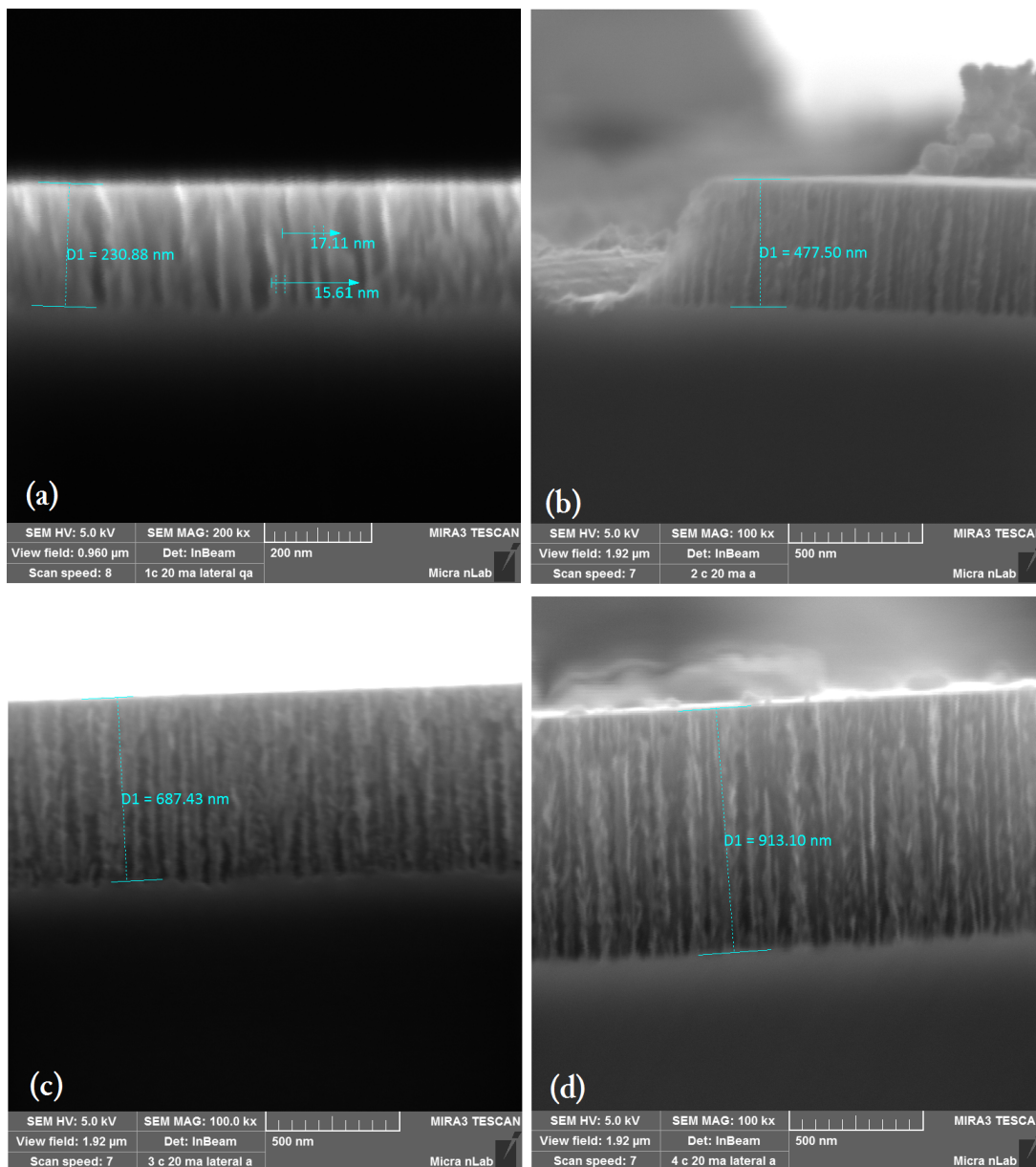


Figura 4.9: SEM de corte lateral de películas de PS atacadas durante: (a) 1 ciclo foto-acústico Fig. 4.7(a), (b) 2 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(b), (c) 3 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(c), (d) 4 ciclos foto-acústicos Fig. 4.7(d)

La figura 4.9 muestra las micrografías de los cortes laterales<sup>5</sup> de las muestras de PS. Se nota que la geometría del poro es cilíndrica con pocas ramificaciones laterales, luego hay poca interconexión entre los cilindros.<sup>6</sup> Nótese que el espesor de las películas en función

<sup>5</sup>Corte mecánico al momento de realizar las imágenes de SEM con el fin de evitar la formación de capas de óxido de silicio

<sup>6</sup>La interconexión de poros es un parámetro importante en el llenado de películas PS.

del tiempo de ataque (o periodos foto-acústicos) es lineal (figura 4.10).

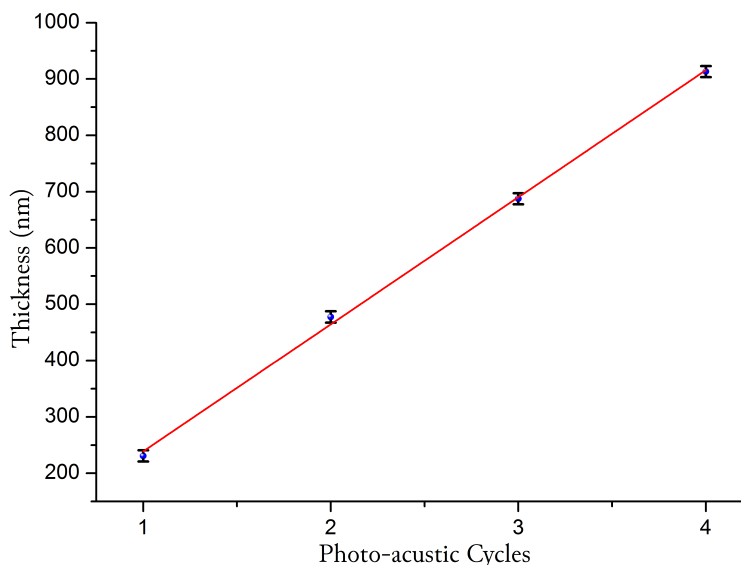


Figura 4.10: Espesor de películas de PS en función de los ciclos foto-acústicos obtenidos durante el censado *in-situ* de la reacción electroquímica.

A partir de los valores obtenidos del espesor de la películas y la señal foto-acústica obtenida durante el censado *in-situ* de la reacción electroquímica se estimó usando el modelo LLL (ecuación(3.15)) la porosidad. Este valor de porosidad obtenido a partir de las ecuaciones (4.22 y 4.23) para  $= 808 \text{ nm}$  se supone valido para todo el rango UV-VIS.<sup>7</sup>

La tabla 4.1 muestra que la porosidad obtenida para los cuatro casos es aproximadamente igual, lo que confirma la autoconsistencia del proceso.

Tabla 4.1: Valores de porosidad obtenidos a partir de la señal foto-acústica

Ciclos foto-acústicos	Espesor $d_{PS} \text{ (nm)}^a$	$\eta_{Si}(808)$	$\eta_{PS}(808)$	Porosidad ec. (3.15)
1	230.88	3.68	$1.75 \pm 0,05$	$0.67 \pm 0,07$
2	477.50	3.68	$1.69 \pm 0,05$	$0.69 \pm 0,07$
3	687.43	3.68	$1.76 \pm 0,05$	$0.66 \pm 0,07$
4	913.10	3.68	$1.76 \pm 0,05$	$0.66 \pm 0,07$

<sup>a</sup>El error experimental asociado a la medida del espesor usando SEM es de  $\pm 10 \text{ nm}$

<sup>7</sup>El valor de porosidad se supone valido para el rango espectral usado en las medidas de reflectancia especular.

### 4.3. Caracterización Óptica de PS

La caracterización óptica de las películas de PS se realizó mediante medidas de reflectancia especular usando un espectrofotómetro IV-VIS marca Perkin Elmer modelo Lambda-35 en un rango de  $1100\text{ nm}$  a  $200\text{ nm}$ .

LA figura 4.11 muestra el aspecto de las películas de PS.

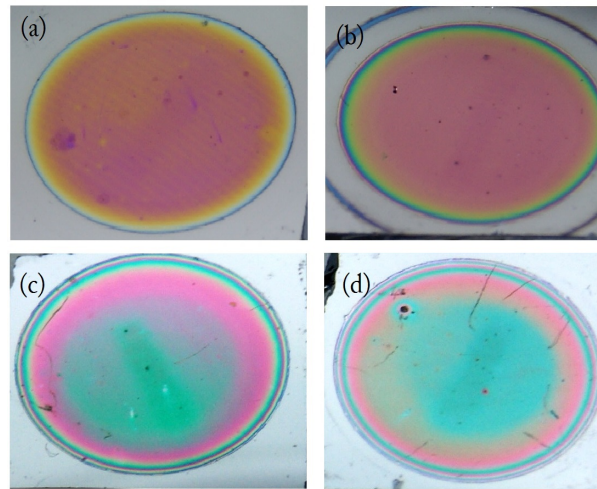


Figura 4.11: Fotografías de películas de PS. (a) 1 ciclo foto-acústico, (b) 2 ciclo foto-acústicos, (c) 3 ciclo foto-acústicos, (d) 4 ciclo foto-acústicos.

Se diseñó la siguiente metodología para realizar las medidas de reflectancia y el posterior tratamiento de los espectros para obtener información de las películas.

- a) Medir la respuesta del espejo<sup>8</sup> en el modo de reflectancia especular<sup>9</sup>. La respuesta del espejo se mide usando como línea base la respuesta de las lamparas del espectrofotómetro.<sup>10</sup>
- b) Usar el espejo para generar una nueva línea base que contenga la información del arreglo óptico del accesorio de reflectancia especular.
- c) Medir los sustratos de Si antes de ser atacados.<sup>11</sup>
- d) Medir las películas de PS usando como línea base el espejo.
- e) Normalizar los espectros obtenidos usando la respuesta del espejo como función de transferencia.

<sup>8</sup>Es un espejo de aluminio (Al) NIST SRM 2003

<sup>9</sup>Near Normal Relative Specular Reflectance Accessory  $6^\circ$  incidence

<sup>10</sup>La línea base se hace con el haz de las lamparas directo al detector sin el accesorio de reflectancia especular. Esto permite medir  $I_0(\lambda)$ .

<sup>11</sup>Esto se hace bajo la suposición de que cada sustrato es diferente aunque provengan de la misma oblea de Si.

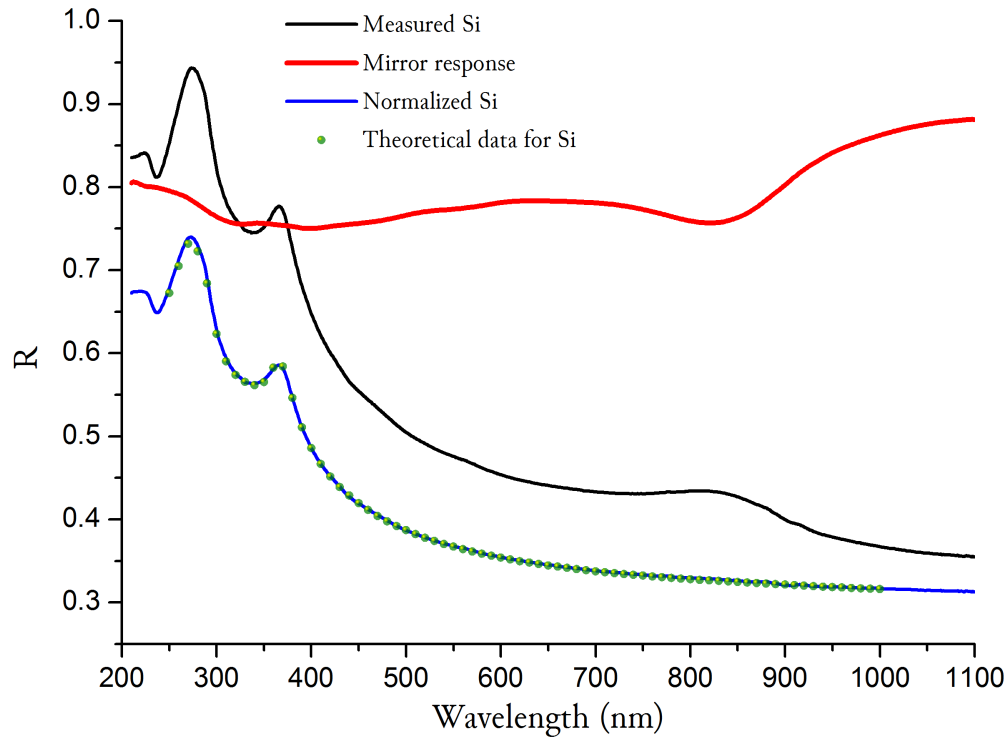


Figura 4.12: Espectro reflectancia UV-VIS de sustrato de Si- $n$  normalizado usando la respuesta de un espejo de aluminio

La figura 4.12 muestra un ejemplo del procedimiento descrito anteriormente. Se muestra la respuesta total del arreglo óptico del aditamento de reflectancia especular y de uno de los sustratos de Si. En la misma gráfica se muestra el espectro de Si normalizado a partir de la respuesta del arreglo que coincide con los datos para Si reportados [29]. Este procedimiento de normalización se realiza a todos los espectros medidos de las muestras de PS antes de ser ajustados por medio de algoritmos genéticos.

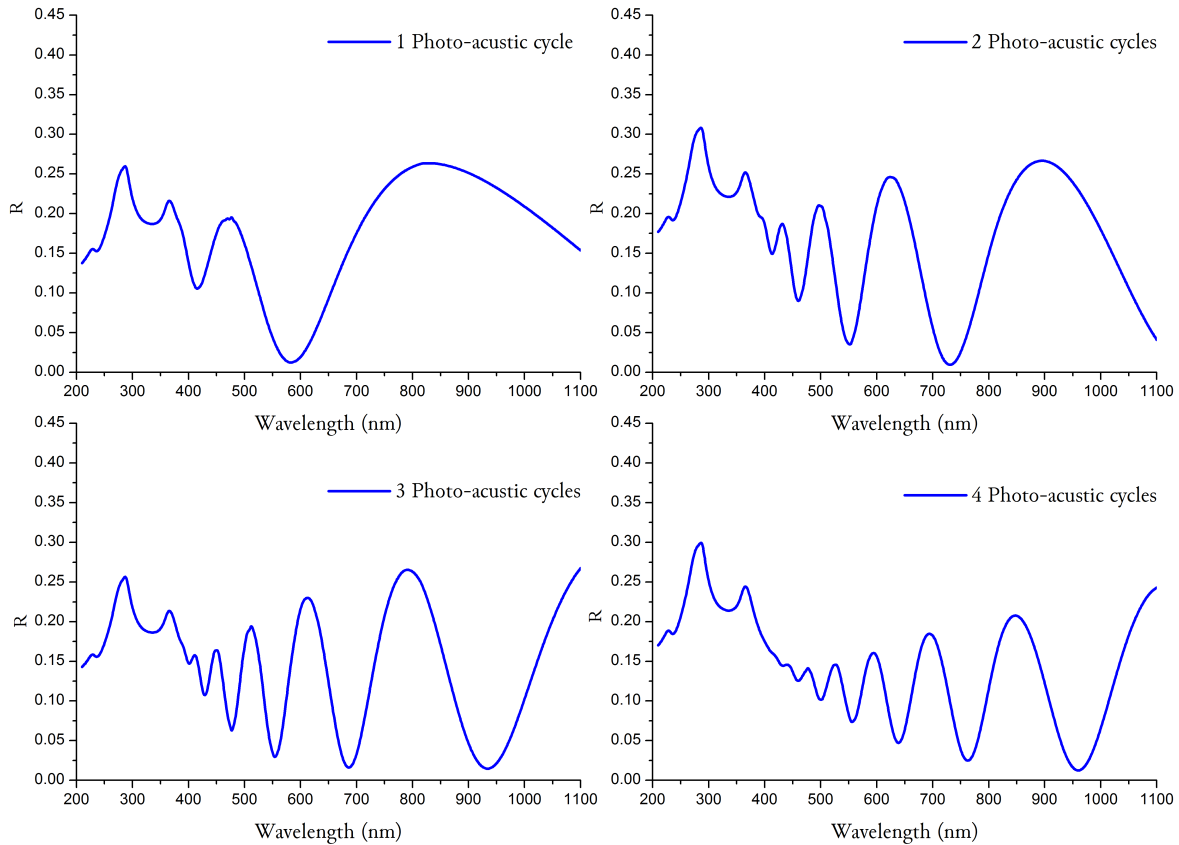


Figura 4.13: Espectro reflectancia UV-VIS normalizado de películas de PS crecidas a 1,2,3 y 4 ciclos foto-acústicos. Los espectros se muestran normalizados

Siguiendo la metodología descrita la figura 5.1 muestra las medidas de reflectancia UV-VIS de las películas atacadas durante 1, 2, 3 y 4 ciclos foto-acústicos. Se observa que los espectros son típicos de una película delgada<sup>12</sup> sobre un sustrato debido al patrón de interferencia regular. Los espectros son coherentes con las micrografías de las películas pues se observa que el espesor aumenta en función de los ciclos foto-acústicos del ataque.

<sup>12</sup>No hay multicapas

## Simulaciones

La reflectancia de películas delgadas es una función de respuesta que depende de diversos parámetros como las constantes ópticas del material, espesor de la película, rugosidad de las interfases, entre otras variables que pueden ser introducidas en los modelos electrodinámicos de propagación de ondas en películas delgadas. El uso de estos modelos está enfocado a determinar el valor de los parámetros antes mencionados con el fin de diseñar dispositivos opto-electrónicos específicos como reflectores de Bragg o cavidades de Frabry-Perot.

El problema principal de usar la respuesta óptica (reflectancia o transmitancia) para determinar parámetros ópticos de películas delgadas consiste en el carácter inverso del método, es decir, se deben estimar los valores de los parámetros  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$  tales que se satisfaga:

$$|f^{teo}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) - f^{exp}| = 0, \quad (5.1)$$

donde  $f^{teo}$  representa el modelo teórico del fenómeno y  $f^{exp}$  los datos experimentales, lo que representa un espacio de infinitos parámetros  $q_i$  que satisfacen el problema pero que no corresponden a los valores con el sentido físico buscado. Sin embargo, existen métodos numéricos bajo constricciones que limitan espacio solución y permiten aproximar los valores de las variables. Uno de los métodos usados en este trabajo es un método de búsqueda aleatoria basado en algoritmos genéticos que permite parametrizar  $\hat{N}(\lambda)$  e ir construyendo punto punto la función de índice de refracción en función de la longitud de onda. Basado en los mismos algoritmos genéticos también se estiman los espesores de las películas, porosidad y rugosidad de las interfases. Estos algoritmos genéticos fueron implementados en el entorno Matlab<sup>®</sup>.

## 5.1. Algoritmos Genéticos

Las ecuaciones que modelan la propagación de ondas en películas delgadas, y por tanto la función de respuesta óptica de sistemas multicapas son de carácter periódico, luego contienen infinitos mínimos locales, por lo que métodos usuales para resolver el problema inverso fallan pues quedan atrapados en soluciones locales, además de la complejidad de calcular derivadas o gradientes.

Los algoritmos genéticos han sido usados recientemente como una poderosa herramienta para resolver problemas de optimización y problemas inversos por su habilidad de evitar mínimos locales y la reducción del tiempo de computo [34], pues solo es necesario evaluar funciones de penalización.

El problema explícito consiste en determinar el valor de los parámetros del modelo tales que:

$$\min_{\lambda} \sum [\text{Reflectancia Teórica}(\lambda) - \text{Reflectancia Medida}(\lambda)]^2, \quad (5.2)$$

donde la ecuación (5.2) está sujeta a restricciones en las funciones  $\eta(\lambda)$  y  $\kappa(\lambda)$  que reduce el espacio solución. Las restricciones usadas en este trabajo son [31]:

$$\begin{aligned} \eta(\lambda) &\geq 1 \text{ y } \kappa(\lambda) \geq 0 \forall \lambda \in [\lambda_{min}, \lambda_{max}]; \\ \eta(\lambda) \text{ y } \kappa(\lambda) &\text{ son decrecientes en función de } \lambda \text{ en la región del visible;} \\ d &> 0 \forall \lambda \in [\lambda_{min}, \lambda_{max}]; \end{aligned} \quad (5.3)$$

Bajo estas restricciones y basado en la metodología usada por Torres-Costa *et.al.*[34] se desarrollaron dos procedimientos para el ajuste de espectros de reflectancia de PS:

- a) Usando la parametrización suave del índice de refracción y coeficiente de extinción se ajustó el espectro experimental de los sustratos de Si usando la aproximación de una película de espesor infinito. En este caso se considera que la interfase es paralela y no hay rugosidad, obteniendo el valor del índice de refracción  $\hat{N}(\lambda) \forall \lambda \in [400, 1100]$ . Los valores obtenidos se comparan con los datos reportados para las variables ópticas del Si con el fin de probar que el método funciona.
- b) El ajuste del espectro de reflectancia en todo el rango de medida del espectrofotómetro (1100-210 nm) partiendo del conocimiento de  $\hat{N}_{Si}(\lambda)$  del sustrato y usando las reglas de medio efectivo, además de correcciones por la rugosidad presente en las interfases. Para este caso se obtiene un valor de porosidad de la película, el espesor, y la rugosidad RMS de las interfases.



### 5.1.1. Parametrización suave de índice de refracción

El índice de refracción para el Si en la región de 1100-400 nm es una función monótona y decreciente en función de  $\lambda$ , esto permite parametrizar el índice de refracción como sigue:

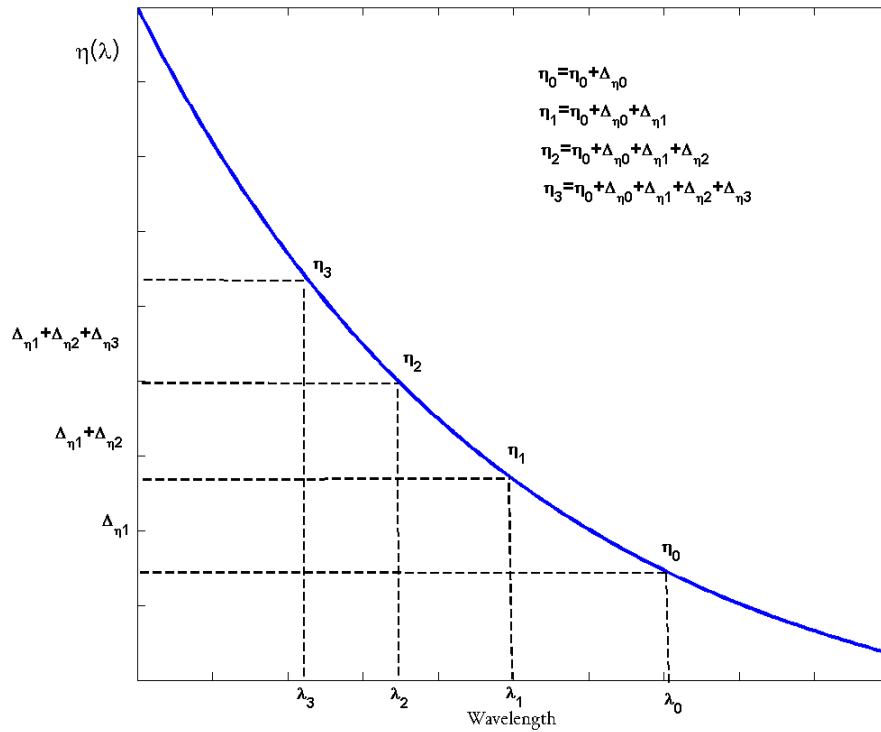


Figura 5.1: Parametrización del índice de refracción;  $Re(\hat{N}) = \eta$

De acuerdo con la figura 5.1 la parametrización permite usar correcciones sucesivas  $\Delta_{\eta i}$  aprovechando el carácter monótono de  $\eta(\lambda)$  en la región visible y parte del cercano infrarrojo<sup>1</sup> partiendo de una aproximación inicial en  $\eta(\lambda_0) = \eta_0$  y  $\kappa(\lambda_0) = \kappa_0$ .<sup>2</sup> De manera análoga, el coeficiente de extinción  $\kappa(\lambda)$  es parametrizado mediante  $\Delta_{\kappa i}$ .

Usando la parametrización de  $\hat{N}$  se puede escribir cada cromosoma de la solución como un vector de la forma:

$$\mathbf{V} = (\eta_0, \Delta_{\eta 0}, \Delta_{\eta 1}, \Delta_{\eta 2}, \Delta_{\eta 3}, \kappa_0, \Delta_{\kappa 0}, \Delta_{\kappa 1}, \Delta_{\kappa 2}, \Delta_{\kappa 3}, d), \quad (5.4)$$

donde cada uno de los elementos de  $\mathbf{V}$  son los genes.

<sup>1</sup>(400-800 nm y 800-1100 nm)

<sup>2</sup> $\eta_0$  y  $\kappa_0$  son corregidos en cada iteración por  $\Delta_{\eta 0}$  y  $\Delta_{\kappa 0}$

Con los parámetros de la ecuación (5.4) se puede generar la reflectancia teórica y ser comparada con experimental a través de la función de penalización definida como [34]

$$F(\mathbf{V}) = \sum_{i=0}^q P(\lambda_i) (R^{exp}(\lambda_i) - R^{teo}(\lambda_i))^2, \quad (5.5)$$

donde  $Q$  es la cantidad de puntos tomados del espectro,  $R^{exp}$  y  $R^{teo}$  son los espectros de reflectancia experimental y teórica, y  $P(\lambda_i)$  es una función de peso que puede ser usada para forzar la solución en algunas regiones.<sup>3</sup> De esta manera, la función  $F(5,3)$  representa la diferencia o desviación entre el espectro experimental y el teórico simulado, mientras menor sea el valor de  $F$  mejor será el ajuste.

Cada conjunto de elementos (genes) del vector  $\mathbf{V}$  forman un cromosoma, y cada cromosoma representa un espectro teórico diferente. La función de penalización<sup>4</sup> determina los individuos mejor adaptados representados en un valor de  $F \sim 0$ , lo que implica que los valores del espectro teórico calculado son cercanos a los del espectro experimental.

El proceso inicia con la generación aleatoria de sujetos dentro del rango determinado por las restricciones en las ecuaciones (5.3, 5.4, 5.4). Este conjunto de individuos será la primera generación la cual generará nuevos sujetos a través de la reproducción entre ellos según ciertas reglas de reproducción. El proceso termina cuando sean encontrados el mejor grupo de genes (implica que  $F(\mathbf{V}_{best}) < \epsilon$ ).

Considerando en primera aproximación que el sistema es transparente ( $\kappa = 0$ ) el valor de  $\eta_0$  se obtiene como:

$$\eta_0(\lambda_0) = \frac{1 + \sqrt{R(\lambda_0)}}{1 - \sqrt{R(\lambda_0)}}, \quad (5.6)$$

luego con este primer punto obtenido de la aproximación (5.6) se siguen los siguientes pasos en la rutina de optimización:

1. **Inicialización:** Se genera un cantidad  $N_{pob}$  de individuos que representa la primera generación. Cada uno de los genes de los individuos es generado aleatoriamente dentro de un rango elegido por el usuario.<sup>5</sup>
2. **Reproducción:** Cada uno de los individuos tendrá  $N_{hijos}$  individuos de descendencia. Para las simulaciones se eligió un algoritmo de reproducción monógama,<sup>6</sup> de los cuales dos formas de reproducción son posibles:

<sup>3</sup>Para estas simulaciones se eligió  $P(\lambda_i) = 1$

<sup>4</sup>En inglés "Fitness function"

<sup>5</sup>Este rango de variación de los parámetros es elegido en función de las restricciones y hasta valores físicamente posibles para el material.

<sup>6</sup>Cada gen de la descendencia proviene de una única madre.

En el método A el individuo hereda los genes de la madre o el padre según cierta probabilidad  $p_1$  como muestra la ecuación (5.7)

$$v_i^{hijo} = \begin{cases} v_i^{padre} & \text{si } p < p_1 \\ v_i^{madre} & \text{si } p \geq p_1 \end{cases}. \quad (5.7)$$

En el método B los genes que hereda el individuo son un promedio entre los genes del padre y la madre como muestra la ecuación (5.8)

$$v_i^{hijo} = \frac{v_i^{padre} + v_i^{madre}}{2} \quad (5.8)$$

La probabilidad de escoger cada uno de los métodos de reproducción está dada por  $p_A$ , probabilidad que puede ser elegida a conveniencia para mejorar la convergencia del método<sup>7</sup>.

3. **Mutación:** Una vez generados los  $N_{hijos}$ , se mutan cada uno de los genes, dando como resultado nuevos genes que antes no existían en la familia. La mutación para cada gen esta dada por (5.9)

$$v_i^{hijo} = v_i^{hijo}(1 + N_{(0,1)}T), \quad (5.9)$$

donde  $T$  es el tamaño de la mutación y  $N_{(0,1)}$  es un número aleatorio con distribución normal. El objetivo de esta mutación no es solamente generar mayor variabilidad genética, también ayuda al algoritmo a escapar de mínimos locales donde eventualmente podría quedarse atrapado.

4. **Competencia familiar:** Después de generadas todas las familias, cada individuo es evaluado en la función de penalización; incluyendo el padre. El individuo que obtenga en menor valor en la función de penalización (5.5) será entonces el individuo mejor adaptado y será quien sobreviva para reproducirse en la siguiente generación. En el caso en que el mejor individuo adaptado sea el padre será necesario una mayor mutación (aumentar el parámetro  $T$  en una cantidad  $f$ ), en caso contrario, si alguno de los hijos está mejor adaptado, indica que el algoritmo se esta cercado a la solución y menores mutaciones son requeridas (disminución del parámetro  $T$  en una cantidad  $f$ ). La ecuación (5.10) muestra la variación de la mutación según evoluciona el algoritmo.

$$T' = T(1 \pm f). \quad (5.10)$$

5. **Resultados:** Los pasos anteriores son repetidos para cada uno de los individuos hasta un número  $N_{geo}$ <sup>8</sup> de generaciones. Al final el individuo con el menor valor de la función de penalización (5.5) será la solución encontrada por el algoritmo.

<sup>7</sup>Los dos métodos de reproducción generan buenas aproximaciones.

<sup>8</sup>El algoritmo termina hasta que son completadas las  $N_{geo}$  generaciones o hasta que el valor de la función de penalización  $F < \epsilon$ , donde  $\epsilon$  es una tolerancia definida por el usuario.

La figura 5.2 muestra el ajuste del espectro de reflectancia de uno de los sustratos de silicio usando el algoritmo descrito en la sección anterior. La desviación entre el espectro simulado y el medido corresponde en cada punto a  $\Delta R < \epsilon$ , donde  $\epsilon$  es la tolerancia del método elegida por el usuario, y que para este caso es de  $\epsilon = 10^{-4}$ .

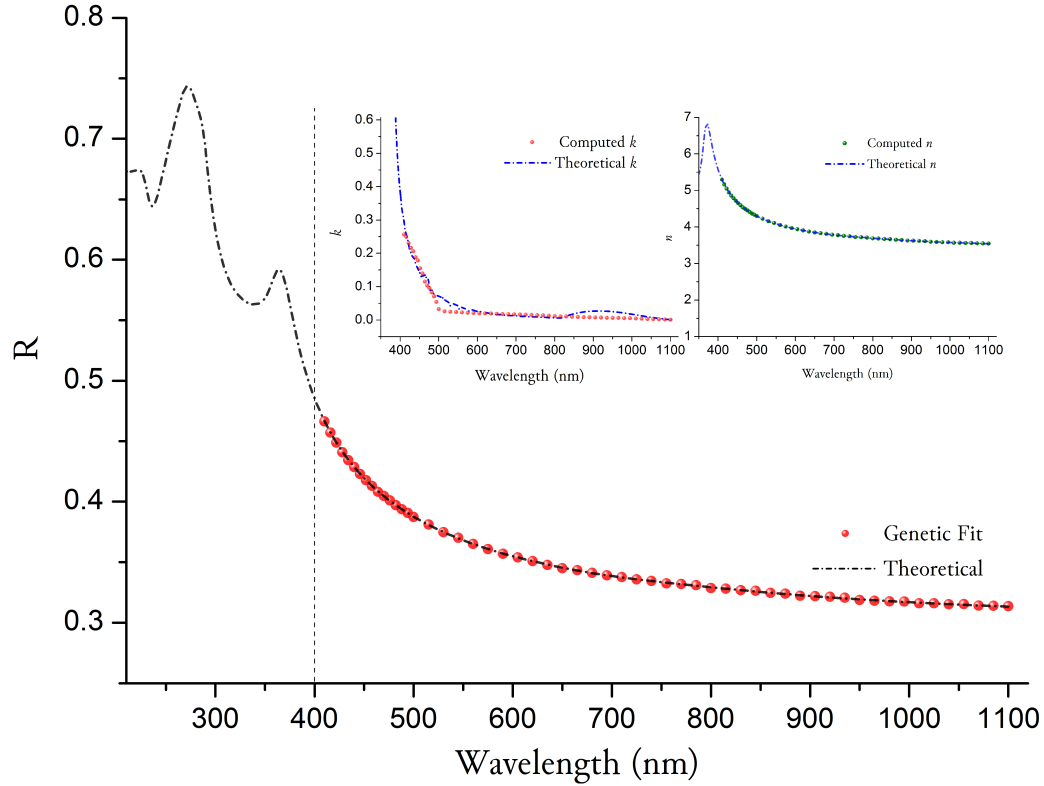


Figura 5.2: Ajuste del espectro de reflectancia de un sustrato de silicio- $p$  usando algoritmos genéticos. (a) Valores obtenidos para el coeficiente de extinción  $\kappa(\lambda)$ . (b) Valores obtenidos para el índice de refracción  $\eta(\lambda)$

### 5.1.2. Algoritmo genético para obtener porosidad y rugosidad

La figura 5.3 muestra el diagrama de flujo del algoritmo genético implementado. El primer conjunto de individuos, o la primera población es generada de forma aleatoria, sin embargo, los valores de la variables se generan dentro de un rango físicamente posible.

Para el caso del espesor de la película, y según  $\lambda_0$  del láser usado para producir el efecto foto-acústico, el espesor se encuentra entre  $[\frac{m\lambda}{2\eta_{Si}(\lambda_0)}, \frac{m\lambda}{2}]$ , donde  $m$  es la cantidad de ciclos foto-acústicos. La porosidad  $0 \leq p \leq 1$ , y por ultimo las rugosidades  $\sigma_{01}$  y  $\sigma_{12}$  que deben satisfacer que  $\sigma_{1,2} \ll \lambda$ .

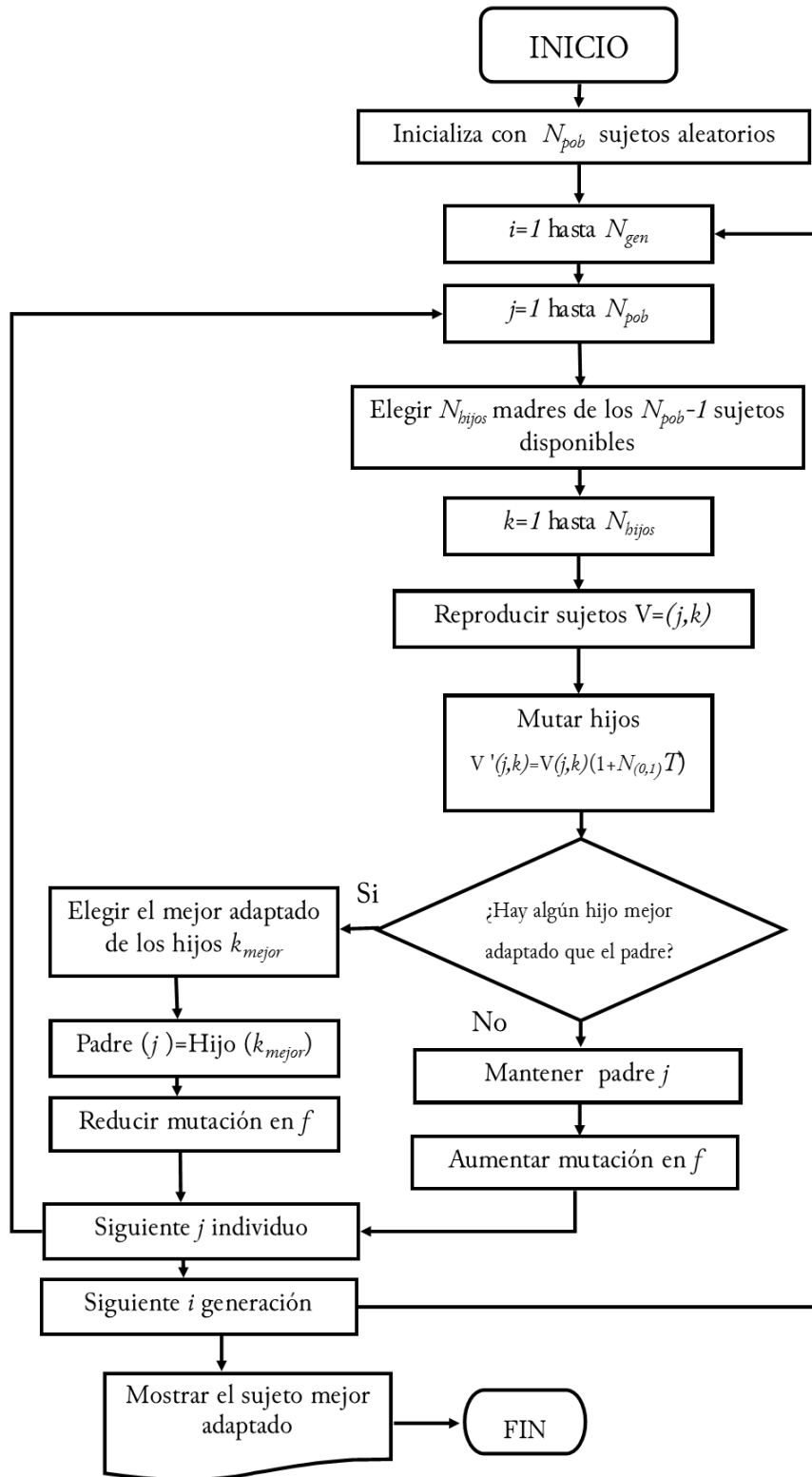


Figura 5.3: Diagrama de flujo del algoritmo genético descrito en la sección anterior

Basado en los mismos pasos utilizados en el algoritmo genético de la sección anterior (parametrización suave del índice de refracción), y suponiendo en conocimiento completo de la función dieléctrica del sustrato, se tiene que cada uno de los individuos está compuesto por los siguientes genes y representado de la forma:

$$\mathbf{V} = (p, d, \sigma_{01}, \sigma_{12}), \quad (5.11)$$

donde  $0 < p < 1$  es la porosidad de la película la cual será usada para generar el espectro teórico usando las reglas de medio efectivo (3.13,3.14,3.15),  $d$  el espesor de la película, y  $\sigma_{01}$  y  $\sigma_{12}$  son la rugosidades rms [27] de la interfase aire/PS y PS/Si respectivamente.

Las siguientes figuras (5.4 a 5.7) muestran los ajustes obtenidos para cada una de las películas de PS, y en la tabla 5.1 se muestran los parámetros obtenidos para casa una de las películas de PS.

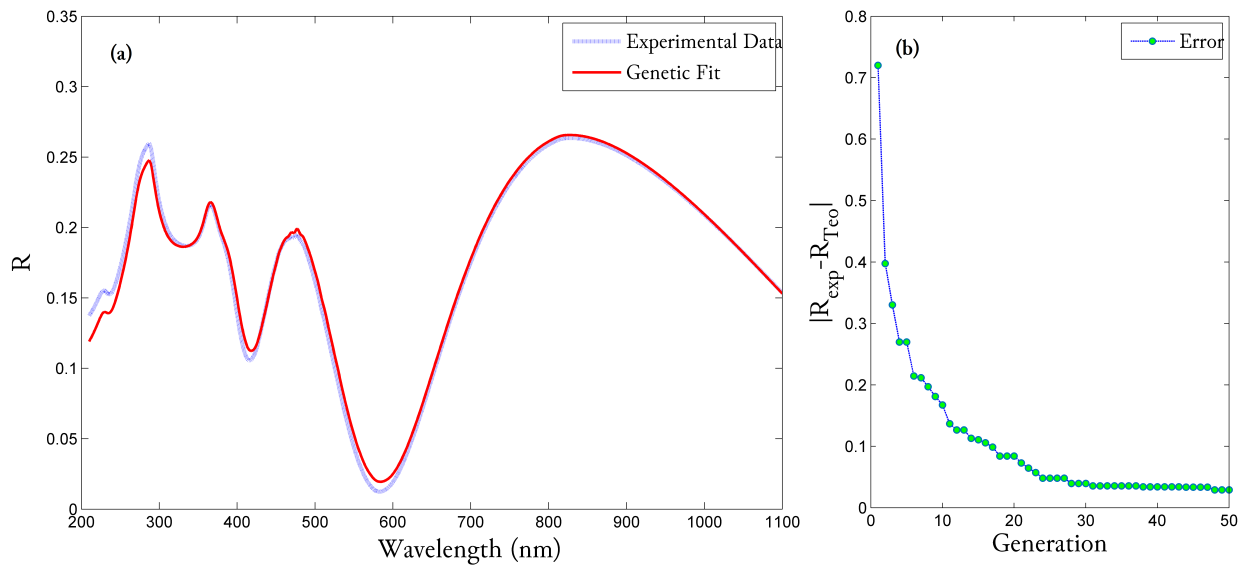


Figura 5.4: (a) Ajuste del espectro de reflectancia de la estructura PS/Si atacada durante 1 ciclo foto-acústico. (b) Comparación del espectro experimental y el teórico a medida que evoluciona el algoritmo genético

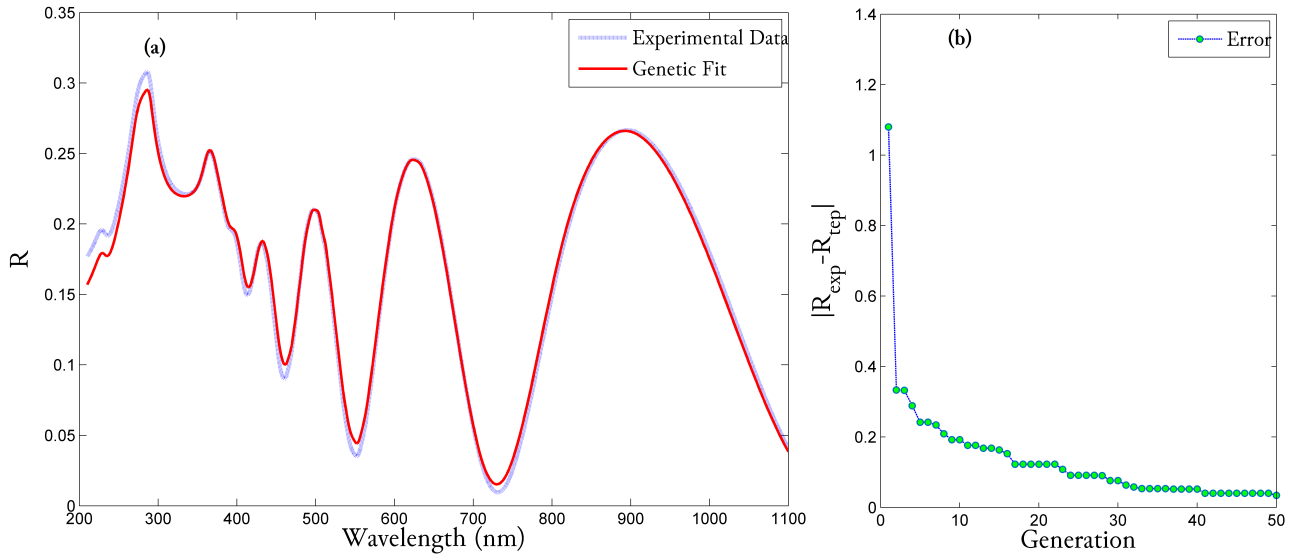


Figura 5.5: (a) Ajuste del espectro de reflectancia de la estructura PS/Si atacada durante 2 ciclos foto-acústicos. (b) Comparación del espectro experimental y el teórico a medida que evoluciona el algoritmo genético

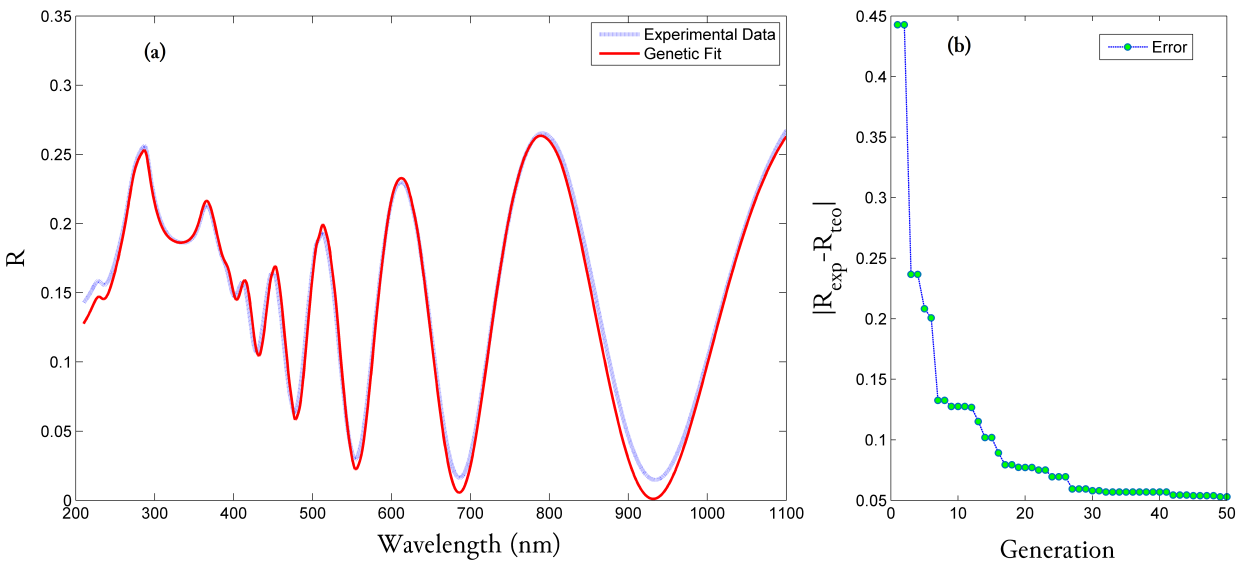


Figura 5.6: (a) Ajuste del espectro de reflectancia de la estructura PS/Si atacada durante 3 ciclos foto-acústicos. (b) Comparación del espectro experimental y el teórico a medida que evoluciona el algoritmo genético

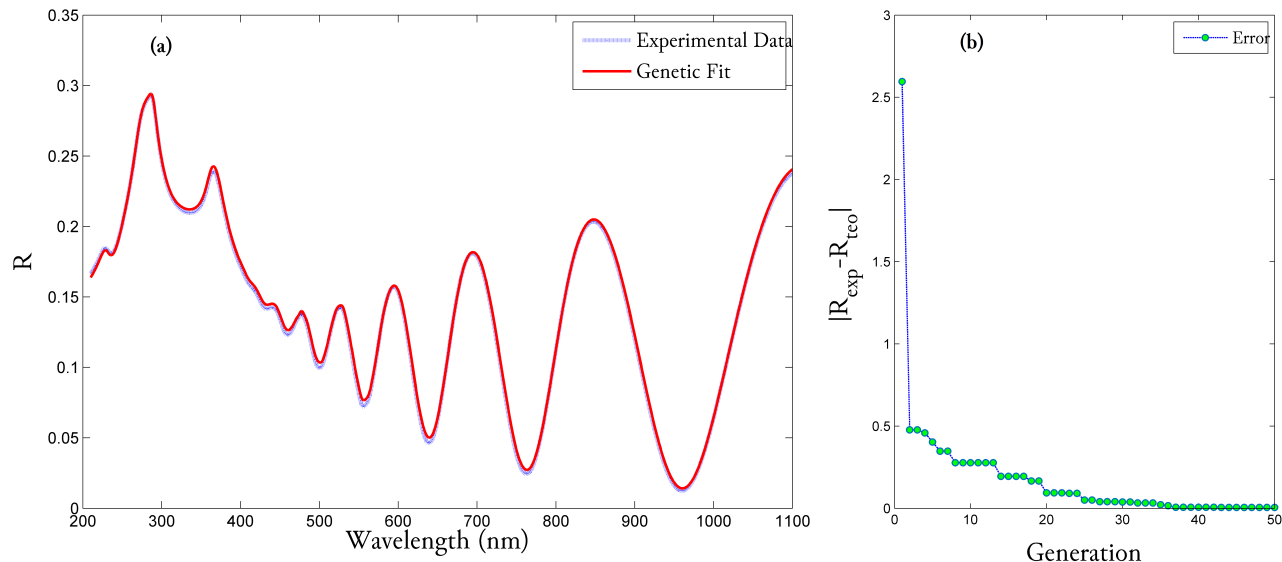


Figura 5.7: (a) Ajuste del espectro de reflectancia de la estructura PS/Si atacada durante 4 ciclos foto-acústicos. (b) Comparación del espectro experimental y el teórico a medida que evoluciona el algoritmo genético

Tabla 5.1: Valores del espesor, porosidad y rugosidades de las interfaces obtenidos a través de algoritmos genéticos

Ciclos foto-acústicos	Espesor $d_{PS}$ (nm)	Porosidad	$\sigma_1$ Aire/PS	$\sigma_2$ PS/Si
1	220.24	0.53	9.96	24.04
2	453.65	0.58	8.81	22.25
3	638.49	0.63	8.29	23.41
4	899.61	0.61	4.90	37.70

Comparando los espesores de las películas obtenidos por SEM, los valores de porosidad estimados a partir de la señal foto-acústica (Tabla 5.1) y los valores obtenidos por medio de ajuste del espectro de reflectancia usando algoritmos genéticos, se observa que los valores son similares, sin embargo, el algoritmo genético arroja valores diferentes de porosidad pues toma en cuenta la dispersión de la luz por la rugosidad de las interfaces. Se muestra además que a medida que aumenta el tiempo de anodización del Si el valor de rugosidad de la interfase PS/Si aumenta, sin embargo, esta dispersión no ocurre completamente en la interfase, la dispersión es provocada por las ramificaciones de Si en los poros de Si; luego a medida que la película es más gruesa existen más ramificaciones dentro de los poros provocando un efecto dispersivo mayor de la radiación. La rugosidad de la interfase aire/PS es pequeña, con una tendencia a disminuir a medida que aumenta el tiempo de ataque, esto se debe a que la reacción electroquímica homogeneiza la superficie del Si.



## Conclusiones

- Se desarrolló un sistema opto-acústico acoplado a un celda electroquímica que permite caracterizar *in situ* la formación de películas porosas sobre un sustrato de Si. El principio de detección del sistema esta basado en la modulación del efecto foto-acústico producto de la redistribución espacial de la intensidad del la radiación a causa de los efectos de interferencia entre las películas delgadas.
- El experimento diseñado, el cual fue crecer películas delgadas a 1, 2, 3 y 4 ciclos foto-acústicos a corriente y concentración de HF constante permitió comprobar el carácter autoconsistente de la formación de PS, pues los valores encontrados para porosidad son aproximadamente iguales en cada una de las películas e independiente del tiempo de anodización.
- Se determinó a partir de microscopia electrónica que el espesor de la película de PS es lineal en función del tiempo de anodización.
- La precisión del sistema de censado *in situ* está relacionada directamente con la longitud de onda del láser usada para producir el efecto foto-acústico. Dependiendo del índice de refracción de la película porosa; esto es:  $\frac{\lambda}{2}$  para altas porosidades y  $\frac{\lambda}{6}$  para bajas porosidades de la película formada.
- La porosidad del la película porosa puede ser estimada a partir de la señal foto-acústica en la regiones donde se satisface la condición de mínimos de reflexión esto si se conoce por una técnica complementaria el espesor de la película.
- La aproximación LLL de medio efectivo resulta un buen formalismo para describir las constantes ópticas efectivas de películas de PS con altas porosidades, en este caso específico para  $p > 0,5$ .
- Se implementó un método de normalización de espectros de reflectancia a partir de la función instrumental del espectrofotómetro para obtener la respuesta real del sistema

---

multicapa.

- Se implementó un método de optimización estocástico basado en algoritmos genéticos para determinar los parámetros ópticos de sistema PS sustentado en Si. El algoritmo supone el conocimiento completo del sustrato (Si) y usa un modelo de medio efectivo para describir las constantes ópticas de la película de Si. El método permite determinar con precisión el espesor de la película, la porosidad y una medida de las irregularidades de las interfases del sistema multicapa.
- Se encontró que para el caso de películas altamente porosas ( $p < 0.5$ ) el formalismo de Looyenga (LLL) utilizado como función de penalización en el método genético ajusta bien en toda la región del espectro. Sin embargo, a medida que el espesor de la película aumenta la probabilidad de fallo del método es mayor, lo que resultará en variables de salida que no corresponden a los parámetros reales del sistema.
- La metodología opto-acústica para el censado del crecimiento de películas porosas tiene un límite de detección, es decir, la señal foto-acústica tiende a atenuarse a medida que el espesor de las películas delgadas se hace mas grande, esto debido a que entre mas grande sea el espesor de la película el camino óptico para la radiación será mayor, lo que resultará en la absorción de la radiación e incoherencia parcial (interacción con interfases rugosas) disminuyendo el efecto de interferencia que modula el láser. En el régimen de espesores muy grandes la señal foto-acústica será constante.

# Apéndice **A**

## Artículos Publicados



## Regular article

# Study of percolation and modeling of the order–disorder transition for zincblende–diamond structures: Percolation and the existence of a unique band of events

C.F. Ramirez-Gutierrez <sup>a, b</sup>, J.C. Mosquera-Mosquera <sup>b</sup>, M.E. Rodríguez-García <sup>c, \*</sup><sup>a</sup> Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México Campus Juriquilla, Querétaro 76230, México<sup>b</sup> Programa de Física, Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías, Universidad del Quindío, Armenia, Quindío 630004, Colombia<sup>c</sup> Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México Campus Juriquilla, Querétaro 76230, México

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 4 October 2014

Received in revised form

12 November 2014

Accepted 12 November 2014

Available online 13 November 2014

## Keywords:

Percolation

Diamond zincblende

Critical values

Transitions

## ABSTRACT

In this paper, the dependence of the crystallographic direction in the critical concentration of IV-type atoms for the zincblende–diamond (order–disorder) transition in (III–V)–IV semiconductor alloys were found for the (001), (110), and (111) growth directions by using Monte Carlo simulations. Intervals for the concentration values were determined by simulation, generating a band that is consistent with experimental data. Selecting the average value of this band produces good agreement with previous experimental results. It was also found that the relationship between order parameter and concentration does not have unique values and that there exists a band of events. The existence of this band can explain the scatter in the experimental data reported in x-ray, Raman, and optical anisotropy. It was found that the site percolation threshold is independent of the crystallographic direction of growth and converges to a single concentration value  $x \approx 0.437$ .

© 2014 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>).

## 1. Introduction

In this work we studied the zincblende–diamond order–disorder transition (ZB–D) for (III–V)–IV semiconductor systems, as well as the percolation threshold for the (011), (110), and (111) directions using Monte Carlo simulations. Recently, Giorgi et al. [1] published a revision about the applications of this kind of semiconductors, and showed the technological interests of this structures in monolithic integration of GaAs and Ge for the use in multijunction photovoltaic devices. The physical properties of semiconductor alloys had traditionally been assumed to be continuous functions of elemental composition as in the case of the Vegard's law [2]. However, in the case of  $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$  ((III–V)<sub>1–x</sub>(IV<sub>2</sub>)<sub>x</sub>) semiconductor alloys, Newman et al. [3], found that the behaviors of the band gap exhibit a large negative V-shape as a function of the  $x$  with a minimum  $E_g \approx 0.5$  eV near  $x = 0.3$ . They proposed a simple model based on the zincblende to

diamond transition as a possible explanation for their results. Rodríguez et al. [4] studied the influence of the growth direction on the order disorder transition for  $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Si}_2)_x$  alloys, using high resolution x-ray diffraction and Monte Carlo simulation for the (001), (110), (112), and (111) directions; they found a strong dependence of this transition on the growth direction; but in the case of (111) directions it was found that this transition occurs only in the case of pure Si or Ge. The same study also found that the experimental and computational values of the concentration required for the order–disorder transition differ significantly. Salazar-Hernández et al. [5] have reported the order–disorder transition in  $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$  alloy by Raman scattering for (100) studying the ratio  $\Gamma_a/\Gamma_b$  for the LO mode, they found a unique  $x$  value of 0.35 for this transition. According to the aforementioned works, it is clear that in the case of order–disorder transition the critical concentration depends on the crystallographic growth direction; however, in these works there exists a unique value for the order parameter for each concentration, and information related to the morphological configuration and percolation of IV atoms in this structure for different directions has not been studied in detail.

\* Corresponding author.

E-mail address: [marioga@fata.unam.mx](mailto:marioga@fata.unam.mx) (M.E. Rodríguez-García).

Recently, Kawai et al. [6], and Giorgi et al. [1] studied the large, negative, and asymmetric band gap bowing in  $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$  alloys is investigated as function of Ge concentration, by using the combination of density functional theory and GWO approach. They found that the large negative character of the gap bowing is due to the increase of the octetrule violating bonds (bad bonds) as Ge reaches intermediate concentrations, while the asymmetry is governed by the presence of GaAs clusters embedded in the Ge matrix at Ge concentration between 0.3 and 1. Both the clusterization and fragmentation of GaAs region are phenomena able to delocalize the extracharges on the formed bad bonds, causing thermodynamic stabilization, and band gap increase. This is the first theoretical work in which the energy calculation as a function of the IV concentration includes the morphology of the sample, in special the formation of phase and antiphase regions as well as Ge configuration.

For the simulation models to study the order–disorder transition in this system, two aspects had to be taken into consideration: the first is related to the output results that give information about critical concentrations in which the transition occurs for each one of the studied crystallographic orientations, and the second is related to the phenomena that is going to be studied, taking into account the growth conditions of the system, such as percolation. In the case of (III–V)–IV systems the existence of IV–IV pairs is well known, but III–III and V–V pairs are not permitted. These conditions result in the formation of IV chains that are able to cross the entire crystal and produce the percolation of IV pairs along the system.

The term percolation can be related to different applied and theoretical physics problems, and usually has been associated with critical phenomena. Usually, percolation has been defined as a random process [7,8], however, it is important to clarify that the term percolation can also be associated with critical phenomena such as: abrupt change of electrical conductivity in a system, the propagation of a fire in a forest, the changes in the optical or magnetic properties in semiconductor material, among others.

Monte Carlo method has been used to study percolation processes [9–11], but it does not indicate that the percolation process that takes place during the event is a random process. In addition, the probability theory has also been applied to describe certain physics events and assist in understanding these critical phenomena [12,13].

Monte Carlo method has been used to solve different problems associated with the zincblende–diamond order disorder transitions. Rodriguez et al. [14] used this methodology to study the changes in the crystalline quality of CdTeZn as a function of concentration, using a mapping function for zinc blend structures.

Percolation problems and the percolation threshold value are important in different sciences, because this value can explain some critical phenomena. Such is the case in regards to the correlation between percolation thresholds and certain critical problems in semiconductors; consequently, the order disorder (zincblende–diamond structure) transition has attracted interest over the last three decades [15]. The study of III–V and (III–V)–IV semiconductor materials is very important for device fabrication and for characterization. One of the most interesting problems with these kinds of structures is the well-known zinc-blende–diamond transition [16–18].

Taking into account the aforementioned investigations, it is crucial to establish if the percolation process in the case of order–disorder transition occurs before or after the order parameter takes a value of zero, as has been established by Silverman and Adler [19]. The juxtaposition is that, it is also very important to study the changes in the morphology as result of the

implementation of non III–III and V–V bonds and permitting the existence of IV–IV bonds.

However, in all the aforementioned works, the study of the structural transition was done using the order–disorder model but specific information regarding the percolation values for different crystallographic orientations was not included.

This work is focused in the study of the zincblende–diamond (order–disorder) transition for a (III–V)–(IV) single crystal for the (100), (110), and (111) directions, as well as the site percolation thresholds for these crystallographic orientations. This study was carried out using mapping functions and Monte Carlo simulation for  $1 \times 10^6$  sites.

## 2. Computer simulation

In order to study the order–disorder transition and the percolation problem for the zincblende–diamond system, the developed model took into account its structure and used a mapping function to convert this structure into a simple cubic structure for the (001), (111), and (110) directions. These mapping functions were developed to simplify computer calculations. The dimension of the lattice was  $100 \times 100 \times 100$  sites for (001), (111), and (110) directions respectively. Fig. 1 shows the primitive vectors for zincblende structure for each of the directions and the vectors mapped in a single cubic lattice. For the computational process, periodic conditions were applied.

Kim and Stern [20] used a cellular automaton model to study the kinetics of GaAs–Ge growth. In this case, they used a layer by layer growth process (sputtering) to study the zincblende–diamond transition, but they did not use a mapping function. In this simulations we used a model in which a mapping function that includes the primitive vectors was implemented for different crystalline directions and assuming a bulk growth.

In order to improve the computational time, Rodriguez et al. [14] developed a mapping function for the zincblende (diamond) structure. For the (001) direction the zincblende to single cubic the mapping function can be written as follows:

$$\vec{r} = l\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 + n\vec{a}_3 \rightarrow \vec{R} = n\vec{x} + l\vec{y} + 2(m+n)\vec{z} \quad (1)$$

for the anion sub lattice and

$$\vec{r}' = l\vec{a}'_1 + m\vec{a}'_2 + n\vec{a}'_3 \rightarrow \vec{R}' = n\vec{x} + l\vec{y} + 2(m+n+l)\vec{z} \quad (2)$$

for the cation sub lattice, where  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  are the primitive vectors of the anionic lattice, and  $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3$  are those of the cationic lattice and  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$  are the primitive transformation vectors for the cubic lattice. The anionic lattice can be mapped on the even planes and the cationic lattice on the odd planes. No III–III or V–V nearest-neighbor pairs are permitted in this simulation, while IV–IV pairs are permitted. The same procedure was carried out for (110) and (111) directions as can be seen in Fig. 1a–c.

To summarize: the whole lattice is filled with neutral atoms. The  $x, y,$  and  $z$  coordinates as well as the type of atom occupying each position are randomly chosen. The nearest-neighbor pairs are verified, and then a sticking coefficient is generated to control the III, IV, and V concentration; if the type atom satisfies these conditions, it is located in  $(x, y, z)$  site. The order parameter in this case is defined as:

$$M = \frac{P_{\text{III/III}} - P_{\text{III/V}}}{P_{\text{III}}} \quad (3)$$

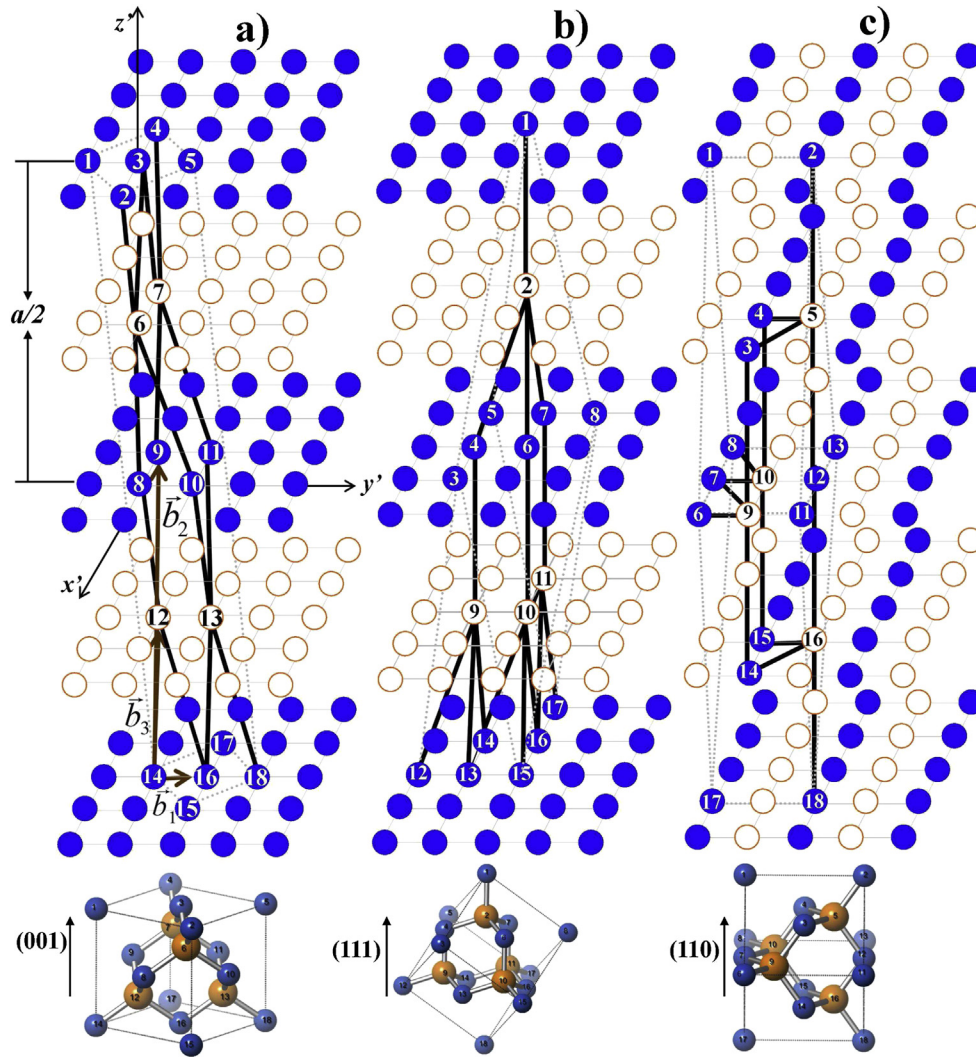


Fig. 1. Mapping function for zincblende (diamond) structure for (001), (110), and (111) directions.

where,  $P_{III/III}$  represent the III atoms located in the sub lattice (III),  $P_{III/V}$  represents the III atoms located in the sub lattice (V), and  $P_{III}$  is the total number of III atoms.

We define two parameters in the simulation;  $0 \leq R \leq 1$  which is the probability for an atom type III or V to be located in the other sub-lattice, and  $0 \leq R' \leq 1$  which is the probability for an atom type IV to be located in any place of the lattice,  $R$  and  $R'$  are called sticking coefficients. Thus,  $R$  and  $R'$  control the chemical composition of the crystal. Fig. 2 shows the flow chart of the main subroutine growth, this subroutine is repeated for different values of  $R$  and  $R'$  to generate the order parameter curve.

For the identification atom clusters of type IV that are formed, we used an algorithm based on the work of Hoshen and Kopelman [21] then we determined the site percolation threshold. We used the growth the procedure shown in Fig. 2 to then analyze the clusters formed.

### 3. Results

Fig. 3 shows the superposition of two consecutive planes (anions–cations) for concentrations of  $x = 0.2, 0.3, 0.36,$  and  $0.40$  for the (001) direction. Green squares (in web version) represent the III atoms in its own sub lattice (III–III), yellow squares (in web

version) represent the V atoms in its own sub lattice (V–V), blue circles (in web version) represent III atoms in the V sub lattice (III–V), and red circles (in web version) represent V atoms in the sub-lattice III (V–III) while black triangles represent the IV in any sub lattice. For a concentration of  $x = 0.2$  the formation of short 3-dimensional chains is evident and the beginning of the anti-phase regions can be observed. An anti-phase region is defined as a part of the crystal where the III atoms are located in the V sub lattice and vice versa. If the concentration increases (0.3 and 0.36), the presence of anti-phase regions increases. These newly formed regions are surrounded by IV atoms. In the case of Fig. 3c) for  $x = 0.36$ , the phase and anti-phase regions are equal and the order parameter is equal to  $M = 0$ ; which means that for this concentration the zincblende structure has lost its “memory” (anion–cation sub lattice) and becomes a diamond lattice; consequently, the anion–cation sub lattice distinction disappears. For  $x > 0.36$ , this lattice is diamond and it is mainly composed of III–V phase incrustations into the IV lattice. Finally, when the concentration of IV atoms increases up to 0.4, the formation of islands enclosing the phase and anti-phase regions is evident and the lattice now is diamond (see Fig. 3d).

Fig. 4 shows the order parameter for the (001), (110), and (111) directions as a function of the concentration. It is noteworthy that a

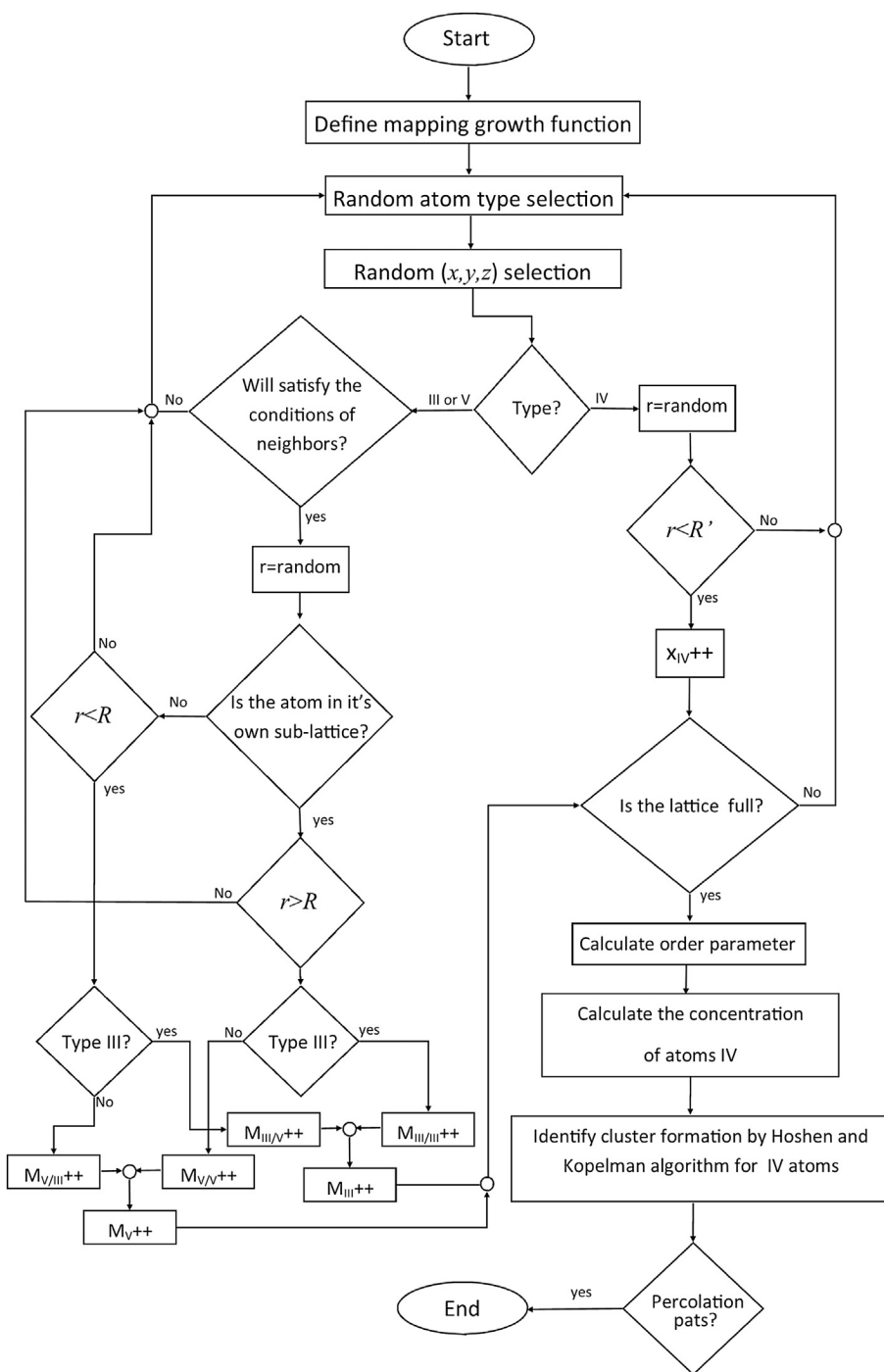


Fig. 2. Flow chart for the bulk growth algorithm.

characteristic band of events for each direction appears. Such a band has not been reported by any other works. The dash lines identified as 'a and b', represent the following events obtained by using Monte Carlo runs: line a shows that it is possible to have crystals with the same order parameter, but with different concentrations; meanwhile line b shows that it is possible to have a crystal with the same concentration, but with different order parameter. This fact is significant because it is clear that even when the crystals have the same concentration, their physicochemical properties could still be different.

Physically, the band of events found in this simulation can be explained as follows: by using the insets in Fig. 4, we note that the first one shows the FWHM -1 of the free exciton for the photoluminescence of CdTeZn (zincblende) as a function of the concentration for low Zn concentrations taken at 13 K; and the second shows the FWHM-1 (Degrees-1) for the crystalline quality of different crystals using x-ray diffraction. In this inset we report the experimental data reported by Rodriguez et al. [14], and Sze et al. [22,23].

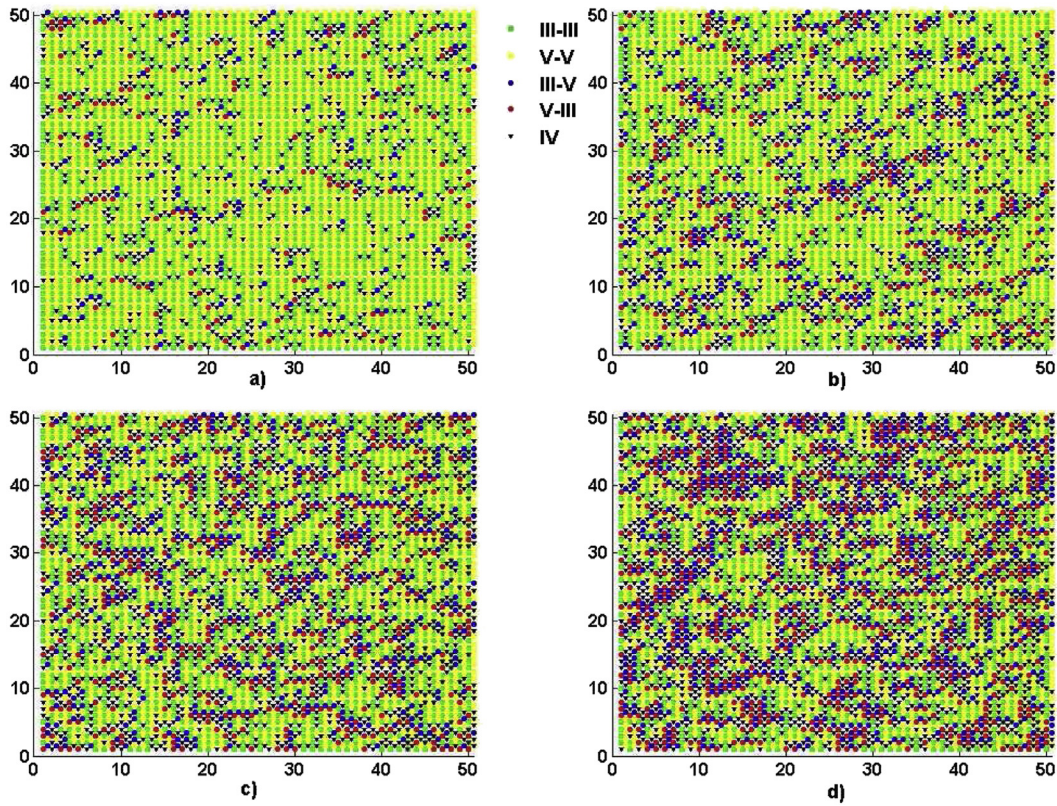


Fig. 3. Superposition of two consecutive planes used to show the evolution of the phase and antiphase regions and the formation of IV chains.

The dashed line in the insets of this figure shows that in the first case we have single crystals with the same concentration but different crystalline quality reflected in changes in the PL of the free exciton. This means that all of these crystals have different order parameter. On the other hand, the horizontal lines in this figure show that it is possible to have single crystal with the same order parameter but with different concentrations. The same behavior was found for the study of the crystalline quality of singles crystal using x-ray diffraction.

According to Fig. 4, the order–disorder transition is influenced by the crystal growth direction, for the (100) direction  $x_c$  was  $0.36 \pm 0.01$ , for the (110) direction this parameter was  $0.437 \pm 0.020$ , and  $0.451 \pm 0.030$  for the (111) direction. The quantity  $x_c$  represents the average concentration in which the order parameter  $M$  is zero and the zincblende–diamond transition occurs. In this case  $\pm$  represent the thickness of the band at  $M = 0$ .

It is clear that the number of first neighbors influences the probability for an atom to occupy an  $(x, y, z)$  site. For instance, in the case of (100) direction, an assigned place in any plane retains “memory” of the other two sites in the down plane and the two sites in the upper plane; for the (110) direction the occupied place retains memory for one site in the down plane, two sites in the same plane and one site in the upper plane. The same form holds true for the (111) direction of occupied sites retaining memory for three sites in the down plane and one site in the upper plane or vice versa.

Some important questions to resolve during this investigation are: To determine whether the site percolation of a type IV atom across the bulk of an III–V material occurs before or after the zincblende–diamond transition (when  $M = 0$ ). To determine if the percolation value is dependent on the crystalline direction of the

growth. And finally, to check whether there is any dependence on the size of the lattice?

The algorithm used to determine the existence of percolation paths was developed by Hoshen and Kopelman [21]. In brief, after a characteristic growth simulation for a given concentration, the III/III, III/V, V/V and V/III atoms are removed, and the IV atoms are relabeled. Then the algorithm looks for the existence of first neighbors to create a set of clusters along a specific direction.

Theoretical studies for the percolation values in zincblende (diamond) structures have been reported by Silverman and Alder [19] (for  $60 \times 60 \times 60$ ) sites using Monte Carlo simulation and series expansion methods. They found a percolation value of 0.426 with an error of  $+0.08$  and  $-0.02$  for the (100), but they do not explain the reason why the error differs for the left and for the right in relation to the central value.

Fig. 5 shows the  $x_{pc}$  as a function of  $L$  as well as  $L-1$  for (001), (110), and (111) directions,  $L$  represents the number of sites per side (linear dimension). As can be seen, if the  $L$  increases the asymptotic values for the  $x_{pc}$  approaches 0.437. It is noteworthy that this value is unique for all directions, but the simulation conditions for low lattice dimensions influences the ratio between the atoms located on the surface and the atoms located in the bulk. It is also important to recall that the existence of the unique band of both vertical and horizontal events for each direction can explain the differences observed in some physical properties such as x-ray diffraction and optical anisotropy, as was the case for (GaAs)Si according to Lastras et al. [17] and Davis and Holloway [16] in the study of changes in structure using x-ray diffraction. In that investigation it was not necessary to use a baseline and all the experimental values fell into the unique band of events shown in this work.



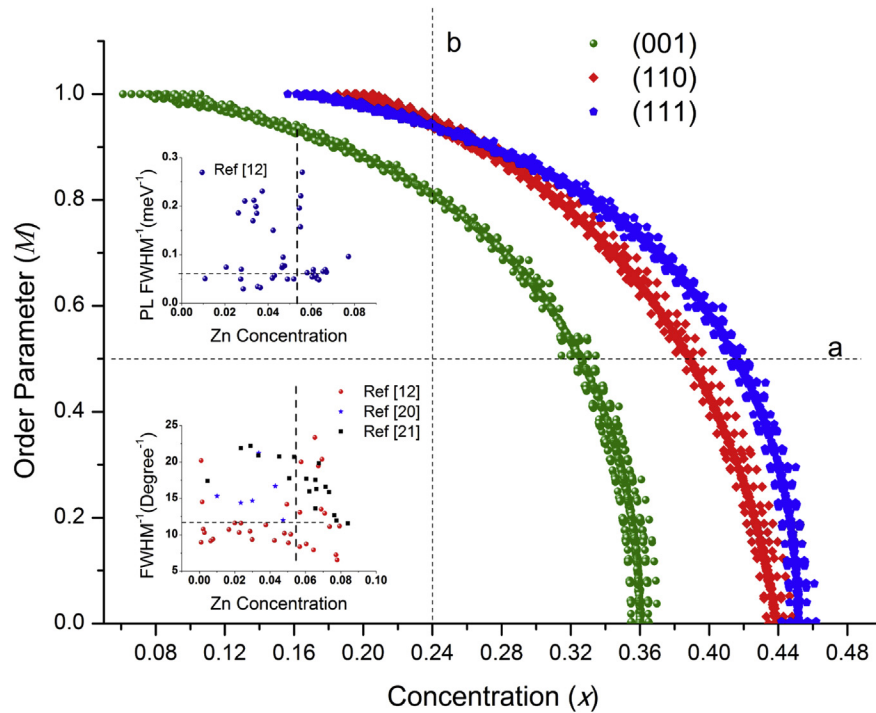


Fig. 4. Order parameters for the (001), (110), and (111) directions, as a function of the concentration.

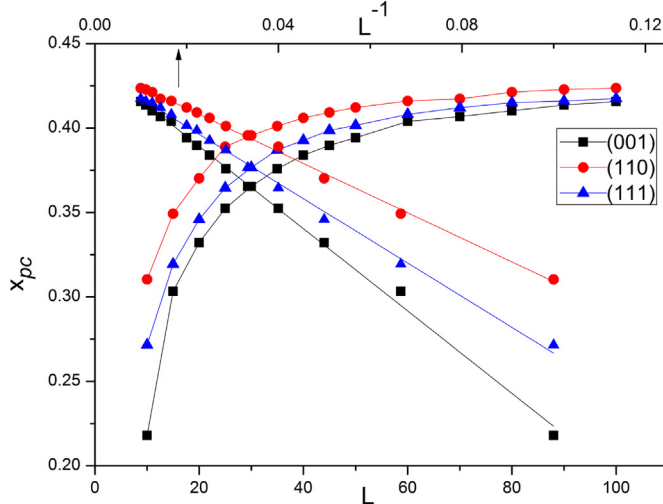


Fig. 5. Shows the  $x_{pc}$  as a function of  $L$  as well as  $L-1$  for (001), (110), and (111) directions,  $L$  represents the number of sites per side (Linear dimension).

#### 4. Conclusions

According to the aforementioned results, it can be concluded that the order–disorder transition of zincblende to diamond structure is dependent on the growth direction, while the percolation value is the same for all directions. Percolation occurs in some cases when the matrix is in the zincblende structure as is the case of the (001) direction (family) and in the diamond structure for the (110) and (111) directions. Another important aspect is related to the existence of a unique band of events that allows the presence crystals with the same concentration but with different values of the order parameter and crystals with the same order parameter but with different concentrations. This new fact found in our

simulation, explaining the dispersion in some experimental results reported in the literature. In the case of zincblende–diamond transition the value obtained using our simulations for the (111) direction  $x_c = 0.451 \pm 0.030$  is not in agree with the previous reported values [4,5,17]. The morphology of system is influenced by the concentration of IV atoms, this results agree with theoretical calculations reported by Kawai et al. [6] and Giorgi et al. [1].

#### Acknowledgments

This investigation was supported by project PAPIIT IN115113, Universidad Nacional Autónoma de Mexico, and C. F. Ramirez gratefully acknowledges the scholarship from CONACyT. The authors would like to acknowledge and thank Silvia C. Stroet for editing the English content of this article.

#### References

- [1] G. Giorgi, H. Kawai, K. Yamashita, Nonisovalent alloys for photovoltaics applications: modelling IV-doped III–V alloys, in: V. Fthenakis (Ed.), *Third Generation Photovoltaics*, InTech, 2012, pp. 141–166.
- [2] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard's law, *Phys. Rev. A* 43 (1991) 3161.
- [3] K.E. Newman, A. Lastras, B. Kramer, S.A. Barnett, M.A. Ray, J.D. Dow, J.E. Greene, P.M. Raccah, Optical absorption in single-crystal metastable  $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge})_x$  alloys: evidence for zinc-blende-diamond order-disorder transition, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1466.
- [4] A.G. Rodriguez, H. Navarro-Contreras, M.A. Vidal, Influence of growth direction on order-disorder transition in  $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Si}_2)_x$ , *Phys. Rev. B* 65 (2001) 033308.
- [5] B. Salazar-Hernández, M.A. Vidal, M.E. Constantino, H. Navarro-Contreras, Observation of zinc-blende to diamond transition in metastable  $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$  alloys by Raman scattering, *Sol. State Commun.* 109 (1999) 295.
- [6] H. Kawai, G. Giorgi, K. Yamashita, Impact of short-range order and clusterization on the bandgap bowing: first-principles calculations on the electronic properties of metastable  $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$  alloys, *Phys. Status Solidi B* 249 (2012) 29–37.
- [7] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, second ed., Taylor & Francis, London, 1994, p. 15.
- [8] D.P. Landau, K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, second ed., Cambridge University Press, New York, 2005.

- [9] J. Hoshen, D. Stauffer, G.H. Bishop, R.J. Harrison, G.D. Quinn, Monte Carlo experiments on cluster size distribution in percolation, *J. Phys. A: Math. Gen.* 12 (1979) 1285.
- [10] Y. Deng, H.W.J. Blöte, Monte Carlo study of the site-percolation model in two and three dimensions, *Phys. Rev. E* 72 (2005) 016126.
- [11] M.F. Skykes, J.W. Essam, Critical percolation probabilities by series methods, *Phys. Rev.* 133 (1964) A310.
- [12] V.A. Vyssotsky, S.B. Gordon, H.L. Frisch, J.M. Hammersley, Critical percolation probabilities (bond problem), *Phys. Rev.* 123 (1961) 1566.
- [13] Zh.I. Alferov, M.Z. Zhingarev, S.G. Konnikov, I.I. Mogan, V.P. Ulin, V.E. Umanskii, B.S. Yavich, Preparation and investigation of metastable continuous solid solutions in the Ge-GaAs system, *Sov. Phys. Semicond.* 16 (1982) 532.
- [14] M.E. Rodríguez, A. Gutiérrez, O. Zelaya-Angel, C. Vásquez, J. Giraldo, Influence of crystalline quality on the thermal, optical, and structural properties of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  for low zinc concentration, *J. Cryst. Growth* 233 (2001) 275.
- [15] S.I. Shah, B. Kramer, S.A. Barnett, J.E. Greene, Direct evidence for an order/disorder phase transition at  $x \approx 0.3$  in single crystal metastable  $(\text{GaSb})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$  alloys: high resolution x-ray diffraction measurements, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 1482.
- [16] L.C. Davis, H. Holloway, Properties of  $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Ge}_2x$  and  $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_2x$ : consequences of a stochastic growth process, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 2767.
- [17] A. Lastras, G. Rodríguez, D.H. Mei, B. Kramer, D. Lubben, J.E. Greene, Optical-reflectance anisotropy in epitaxial metastable  $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Si}_2)_x(001)$  alloys: a probe for zinc-blende-to-diamond structural transition, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 14035.
- [18] K.E. Newman, J.D. Dow, Zinc-blende-diamond order-disorder transition in metastable crystalline  $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Ge}_2x$  alloys, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 7495.
- [19] A. Silverman, J. Adler, Site-percolation threshold for a diamond lattice with diatomic substitution, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 1369.
- [20] K. Kim, E.A. Stern, Model for the metastable system of type  $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ , *Phys. Rev. B* 32 (1985) 1019.
- [21] J. Hoshen, R. Kopelman, Percolation and cluster distribution I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 3438.
- [22] P.W. Sze, N.F. Wang, M.P. Houn, Y.H. Wang, J.S. Hwang, W.Y. Chou, Y.T. Cherng, C.H. Wang, C.D. Chiang, Effects of substrate preheating for the growth of  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}/(1\ 0\ 0)$  GaAs by MOCVD, *J. Cryst. Growth* 180 (1997) 177.
- [23] P.W. Sze, N.F. Wang, M.P. Houn, Y.H. Wang, Y.T. Cherng, C.H. Wang, Characteristics of  $\text{ZnCdTe}$  grown on(100) GaAs substrate by MOCVD, *J. Cryst. Growth* 169 (1996) 27.

## Development of modulated optical transmission system to determinate the cloud and freezing points in biofuels

Liliana Jaramillo-Ochoa,<sup>1,2</sup> Cristian F. Ramirez-Gutierrez,<sup>2</sup> Alonso Sánchez-Moguel,<sup>3,4</sup> Andrés Acosta-Osorio,<sup>5</sup> and Mario E. Rodríguez-García<sup>4,a)</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Mecatrónica, Instituto Tecnológico Nacional, Sede Querétaro, Av. Tecnológico s/n, Col. Centro, Querétaro, Qro., Mexico*

<sup>2</sup>*Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Boulevard Juriquilla 3001, A.P. 1-1010, C.P. 76230 Juriquilla, Qro., Mexico*

<sup>3</sup>*División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las Campanas s/n., C.P. 76010 Querétaro, Qro., Mexico*

<sup>4</sup>*Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Boulevard Juriquilla 3001, A.P. 1-1010, C.P. 76230 Juriquilla, Qro., Mexico*

<sup>5</sup>*Instituto Tecnológico Nacional, Sede Veracruz, Veracruz, Mexico*

(Received 29 September 2014; accepted 13 January 2015; published online 29 January 2015)

This work is focused in the development of a modulated optical transmission system with temperature control to determine the thermal properties of biodiesels such as the cloud and freezing points. This system is able to determine these properties in real time without relying on the operator skills as indicated in the American Society for Testing Materials (ASTM) norms. Thanks to the modulation of the incident laser, the noise of the signal is reduced and two information channels are generated: amplitude and phase. Lasers with different wavelengths can be used in this system but the sample under study must have optical absorption at the wavelength of the laser. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4906546>]

### I. INTRODUCTION

Nowadays, the development of new methodologies and metrologies plays a fundamental role in many areas and fields; one of these areas is the research on fuels, including conventional fuel, biofuels, lubricant, and fats, among others. Thermal properties such as cloud and freezing points are the most important factors to be taken into account in the formulation of these fuels. The environmental situation of our planet has imposed the need for the development of new kinds of fuels from vegetable and animal resources designed to reduce the environmental impact, which implies the development of a set of techniques to determine the properties of raw materials, as well as those of the final products.

The cloud point in biodiesel is defined as the temperature of a liquid specimen when the smallest “observable” cluster of wax crystals first appear upon cooling under prescribed conditions<sup>1</sup> (ASTM D2500), while the freezing point is the fuel temperature at which solid hydrocarbon crystals are formed on cooling. These crystals disappear when the temperature of the fuel is allowed to rise under specified conditions of the test<sup>2</sup> (ASTM D2386).

The D2500-02 ASTM norm<sup>1</sup> is based on optical detection of the changes in the physicochemical properties of the samples subject to criteria by the operator and it establishes that this testing method covers only petroleum products and biodiesel fuels that are *transparent* in layers of 40 mm in thickness. A modification of this procedure was developed

by using automatic optical detection by reflectance using a mirror located in the back of the jar. It is important to know that in both cases, the use of the term “transparent” can cause misinterpretation of the phenomena that take place during the cooling of the sample. When sample is optically transparent, it means that it does not have an optical absorption coefficient value, i.e.,  $\beta(\lambda) = 0$  for some part of the spectrum (UV-visible-IR). As a result of this definition, the ASTM test detects the obstruction of the light as result of changes due to thermal transformation (first or second order).

Nowadays, the standard methods for obtaining the cloud and freezing points by optical detection and steeping cooling method are based on DC methods, which implies that either they could be affected by external factors or that they cannot analyze materials that do not respond to transparent requirements of the instrumented system.

There are several techniques to determine material properties, but they can be divided in two categories: DC and AC systems. For DC techniques, the main problem is related to noise that always is included in the signal and also only one output signal is obtained; while in the case of AC techniques, the noise problem can be solved. In the case of modulated systems, the noise can be removed from the signal, and the most important fact is that this kind of system produces two output signals: amplitude and phase that can be related to the physical interaction between sample and the excitation source. Some examples of modulated systems are modulated differential scanning calorimetry (MDSC),<sup>3</sup> photoluminescence,<sup>4</sup> photoacoustic,<sup>5</sup> photothermal radiometric,<sup>6</sup> among others.

Espinosa-Arbelaez *et al.* developed a modulated differential photoacoustic system to study the wetting process

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: [marioga@fata.unam.mx](mailto:marioga@fata.unam.mx). Telephone: +524422381141.

in the case of silicon-hydrofluoric acid (HF) interface,<sup>7</sup> in which the amplitude and phase of the photoacoustic signal were analyzed for the same samples using air, ethanol, and ethanol/HF in order to detect the existence of wetting process. For petroleum products, there are several standard test-methods to determine the cloud point, optical detection and steeping cooling method, but these are based on DC detection. The ASTM D2500 method<sup>1</sup> covers only petroleum products that, according to its methodology, have to be transparent for a layer of 40 mm in thickness, but here the detection is made by using the skills of technicians who are able to understand the specific workings of thermometers and determine the optimal point. The ASTM D5771 method<sup>8</sup> has the same detection principles but the instrument uses an optical DC detection. In fact, the detection is done by using a reflecting surface in the back of the sample but it has the disadvantage that the detector can be affected by changes in the surroundings.

Cautinho and Daridon<sup>9,10</sup> studied the experimental data obtained by using different techniques such as viscosity, differential scanning calorimetry (DSC), filter plugin, and standard method to analyze the cloud point behaviors. They concluded that the value of the cloud point is dependent on the method and also on the chemical composition of the sample. From an instrumental point of view, it is clear that the changes in the sample can be detected by direct interaction between the sample and the radiation.

The goal of this paper is to develop an apparatus to determine the physicochemical changes in a sample when the temperature is decreasing using a modulated optical transmission system (MOTS), specifically, to detect the cloud and freezing points. A comparison between data for freezing and cloud points obtained by the ASTM methods and the MOTS system was carried out for three different biodiesels. On the other hand, water and anti-freeze were also studied.

## II. EXPERIMENTAL SETUP

### A. Modulated laser transmission system

Before introducing the experimental setup, some physical definitions are important, such as “optical transparent samples” and optical absorption coefficient. A material is optically transparent for a given wavelength when its absorption coefficient is zero. Transmittance is the fraction of incident electromagnetic radiation at a specified wavelength that passes through a sample. The changes in transmittance are the result of the interaction between matter and light and are given by the Lambert-Beer law.

This law establishes the exponential relationship among the absorbed radiation by the material, the thickness of it, and the intensity transmitted when the energy traverses the material at the wavelength ( $\lambda$ ) of the laser,

$$I = I_0 \exp(-\beta_1 L), \quad (1)$$

where  $I_0$  is the incident intensity,  $I$  is the transmitted intensity,  $\beta_1$  is the absorption coefficient of the sample at this wavelength, and  $L$  is the thickness of the sample. One of the assumptions is that the incident light cannot produce any physical changes in the sample, and the second is that the changes in the optical parameters are due to thermal transitions.

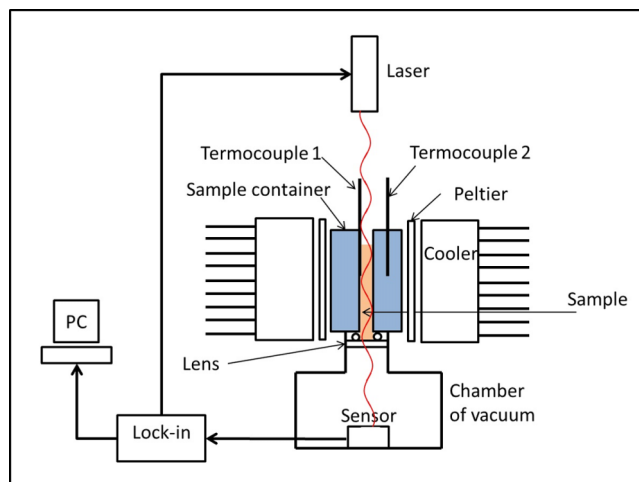


FIG. 1. The modulated optical transmission system.

The experimental setup showed in Fig. 1 is composed of an optical source (Crystalaser IRCL-100-1064, USA) 1064 nm wavelength and 50 mW power (using optical neutral filter 50/50) and an Al cell in which a chamber of 6 mm diameter and 40 mm length is located that is used as a container for the liquid under study. In the low part of this chamber, there are an O-ring and a quartz window which allow detecting the optical changes that take place in the sample. The aluminum container is surrounded by two Peltier cells that allow the changes in the temperature, the liquid container has two thermocouples, one of them is used to feed the control temperature and the other is used to sense changes in the sample temperature. In order to control the heating rate, the Peltier cells have two fans. On the other hand, in the low part of the Al container, there is a vacuum chamber in which the Si sensor is set (OPT101). The vacuum chamber is sealed with the quartz window to eliminate any problem related to gas absorption and to avoid water condensation on the top of the sensor. The signal output from the sensor is fed to a lock-in amplifier SRS 830 using a GPIB 488 card. Data recording (amplitude and phase) was done using a Matlab program.

### B. Sample description

For these experiments, water and anti-freeze samples were used as control. Biodiesel A, Biodiesel B, and Biodiesel C obtained from chicken fat, waste cooking oil, and a *ricinus communis*,<sup>11</sup> respectively, were used to study the cloud and freezing points. The amount of sample used in all cases was 1 ml.

In order to make a comparison between the experimental data for cloud and freezing points, these samples were first measured using ASTM. Table I shows the experimental values obtained follow the ASTM 2500 norm.

TABLE I. Measures of cloud and freezing points provided by external laboratory (ASTM).

Sample	Method	Cloud point (°C)	Freezing point (°C)
Biodiesel A	ASTM D 2500	1.0	-6
Biodiesel B	ASTM D 2500	9	7
Biodiesel C	ASTM D 2500	2	-2

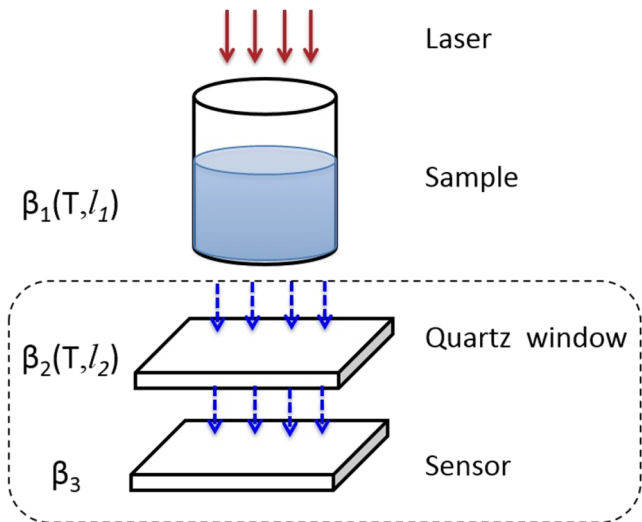


FIG. 2. Laser transmission process through the sample.

**C. Optical properties**

The optical properties of biodiesel in the UV–visible region were measured in order to study the absorption bands present in the samples and to obtain the absorption coefficient values. A Lambda 35 spectrometer (Perkin Elmer, USA) in transmittance mode from 200 to 1100 nm was used.

Fig. 2 shows a schematic representation of the transmittance through the sample and quartz window until light reaches the sensor. When the sample temperature is decreased, its absorption coefficient is affected by physicochemical transformations (reversible or irreversible), and in the case of fuels, by the formation of cluster of wax crystals, therefore, light is interacting with the fluid.

**III. RESULTS AND DISCUSSION**

Fig. 3 shows the transmittance spectra obtained at room temperature for anti-freeze and for the three biodiesels used

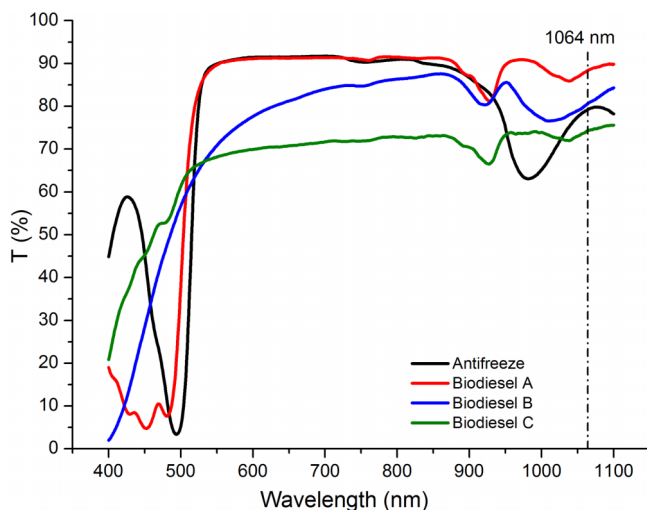


FIG. 3. Transmission spectra as a function of the wavelength for antifreeze, and biodiesels A, B, and C obtained at room temperature.

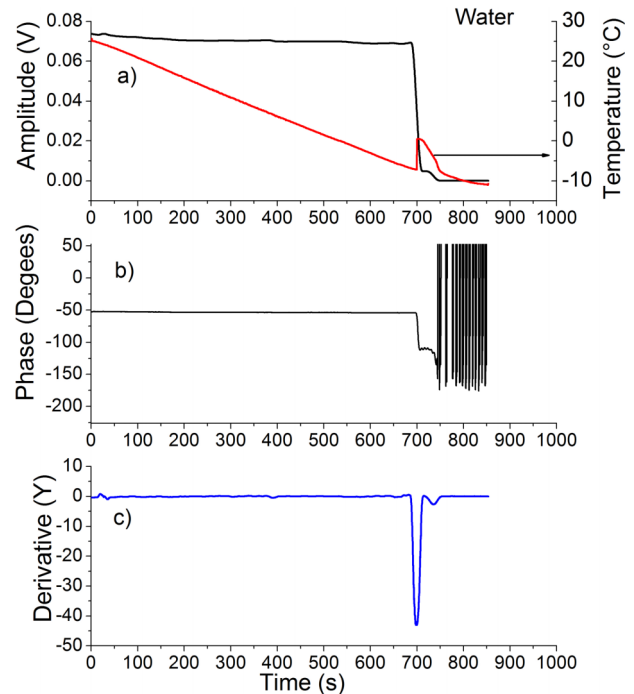


FIG. 4. Amplitude (a) and phase (b) signals for distilled water and (c) first derivative of amplitude.

in this study. As it is clear, these samples are not transparent in this spectral region of the laser used for the transmittance experiments ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ). From this figure, we conclude that these samples have the following absorption values (1064 nm): 11.78%, 18.86%, and 25.57% for Biodiesels A, B, and C, respectively. The spectrum represented by the black line in the figure corresponds to the anti-freeze sample and the absorption value is 11.16%. This means that changes in the transmittance values during the cooling process at this wavelength are influenced by physicochemical changes in the sample.

Figs. 4(a) and 4(b) show the amplitude and phase signals for distilled water during the cooling process as a function of

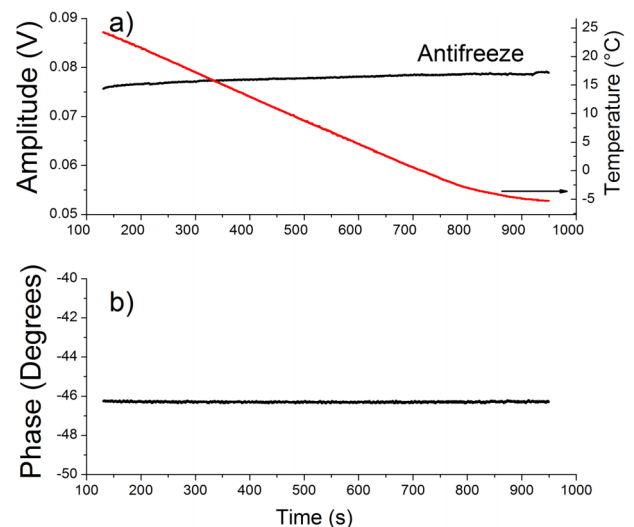


FIG. 5. Amplitude (a) and phase (b) signals for commercial anti-freeze (ethylene glycol, propylene glycol) as a function of time.

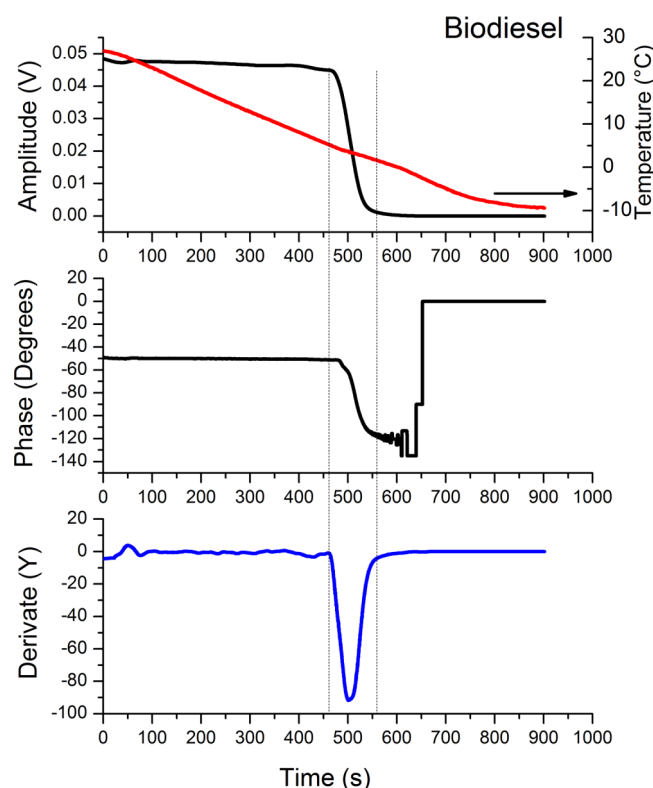


FIG. 6. Amplitude (a) and phase (b) signals for biodiesel obtained from chicken fat (Biodiesel A).

time. Fig. 4(c) shows the first derivative of the amplitude signal. As Fig. 4(a) shows, the freezing temperature of water is accompanied by an exothermic reaction (liquid to solid) that can be detected with this system. Both amplitude and phase are sensitive to this thermal transition. However, by a direct inspection of the first derivative of the amplitude, we note that in the case of water there is a range of temperature for the freezing process, the freezing temperature was measured as  $0.54\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Fig. 5(a) shows the amplitude and Fig. 5(b) shows the phase signals for commercial anti-freeze (ethylene-glycol, propylene-glycol) as a function of the time. In the range of temperatures studied, physical transformations were not observed. In fact, the changes in the absorption coefficient are related to the changes in the dipole moment, this means that in the case of anti-freeze (alcohol), no changes in the dipole moment as result of the temperature occur, resulting in no light absorption. The small changes in the amplitude signal are related to the changes in the thermal and optical properties of the liquid.

Fig. 6(a) shows the amplitude and Fig. 6(b) shows the phase signals for biodiesel obtained from chicken fat (Biodiesel A). In the case of the amplitude signal, when the

temperature decreases, there is an abrupt fall around 450 s, and after 130 s, the signal remains constant. At the same time, the phase goes down and returns to a constant value after 130 s. This means that during this cooling process, the formation of micelles begins, and at the end of this characteristic time, all triglycerides are forming micelles causing the liquid to loose fluidity. Using the first derivative of the amplitude as a function of time (temperature), it is possible to define the cloud point as the beginning of its change, while the end of its change can be defined as the freezing point. Using the same methodology, Biodiesel B and C were measured; the values for the cloud and freezing points are reported in Table II.

The comparison for the cloud points between the measurements obtained using the ASTM test (Table I) which involves the skill of the operator and the MOTS values (Table II) showed that the values obtained by ASTM are higher than the values obtained by the MOTS system, the explanation of this fact is that when the operator removes the thermometer, the temperature raises, while in the case of MOTS, the thermocouples sense the temperature values in real time. The same trend was observed for the freezing point values.

#### IV. CONCLUSION

By using a modulated optical transmission system, it is possible to determine in real time and without the intervention of an operator the cloud and freezing points of biodiesels. This modulated optical transmission system has advantages since modulation generates two output channels: amplitude and phase, and also, the noise is reduced. The ASTM norm has to be redefined in terms of the operation conditions, by the use of a new scientific instrument that does not rely on the skills of an operator.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the support and encouragement provided by CONCYTEQ and Program Nuevos Talentos 2014-UNAM. Liliana Jaramillo-Ochoa and Cristian F. Ramirez-Gutierrez want to thank CONACYT, México for the financial support of their master degree.

TABLE II. Measures cloud and freezing point using modulated optical transmission system.

Sample	Method	Unit	Cloud point (TS)	Freezing point
Biodiesel A	MOTS	$^{\circ}\text{C}$	-2.3	-6.5
Biodiesel B	MOTS	$^{\circ}\text{C}$	7.6	5.3
Biodiesel C	MOTS	$^{\circ}\text{C}$	0.6	-3.4

<sup>1</sup>Annual Book of ASTM Standards, *ASTM D 2500-05* (American Society for Testing and Materials, 2005).

<sup>2</sup>Annual Book of ASTM Standards, *ASTM D 2386-12* (American Society for Testing and Materials, 2012).

<sup>3</sup>S. Gunaseelan, R. Rao, A. Manimaran, E. Ramu, and B. Sivakumar, *J. Chem. Pharm. Res.* **4**(11), 4743-4751 (2012).

<sup>4</sup>T. Sogawa, H. Sanada, H. Gotoh, H. Yamaguchi, and P. V. Santos, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 162109 (2012).

<sup>5</sup>V. Cebrián, F. Martín-Saavedra, L. Gómez, M. Arruebo, J. Santamaria, and N. Vilaboa, *Nanomedicine: Nanotechnol., Biol., Med.* **9**, 646-656 (2013).

<sup>6</sup>R. Velazquez-Hernandez, A. Melnikov, A. Mandelis, K. Sivagurunathan, M. E. Rodriguez-Garcia, and J. Garcia, *NDT&E Int.* **45**, 16-21 (2012).

<sup>7</sup>D. G. Espinosa-Arbelaiz, R. Velazquez-Hernandez, J. Petricioli-Carranco, R. Quintero-Torres, and M. E. Rodriguez-Garcia, *Phys. Status Solidi C* **8**(6), 1856-1859 (2011).

<sup>8</sup>Annual Book of ASTM Standards, *ASTM D 5771-10* (American Society for Testing and Materials, 2010).

<sup>9</sup>J. A. P. Coutinho and J. L. Daridon, *Pet. Sci. Technol.* **23**, 1113-1128 (2005).

<sup>10</sup>J. A. P. Coutinho and J. L. Daridon, *Energy Fuels* **15**, 1454-1460 (2001).

<sup>11</sup>F. A. Perdomo, A. A. Acosta-Osorio, G. Herrera, J. F. Vasco-Leal, and J. D. Mosquera, *Biomass Bioenergy* **48**, 17-24 (2013).

# Simulation of Reflectance of Porous Thin-Layer Systems

A. Huet  
Departamento de  
Nanotecnología, Centro de  
Física Aplicada y Tecnología  
Avanzada  
Universidad Nacional  
Autónoma de México, México.

C. F. Ramirez-Gutierrez  
Posgrado en Ciencia e  
Ingeniería de Materiales,  
Centro de Física Aplicada y  
Tecnología Avanzada  
Universidad Nacional  
Autónoma de México, México.

M. E. Rodriguez-García  
Departamento de  
Nanotecnología, Centro de  
Física Aplicada y Tecnología  
Avanzada  
Universidad Nacional  
Autónoma de México, México.

## ABSTRACT

An important class of optical devices consists of multiple thin layers of porous materials such as silicon. After producing samples, one often has limited optical data, for example, reflectance spectrum and under this limitation one must fit the data to specific optical models in order to obtain the complete optical functions. This process may lead to unphysical fits if supplementary knowledge of the reflectance signal is not applied. For this reason, the simulation and modelling of the optical properties of this type of structures is an important tool for the design of optical devices. In this paper we use simulations to identify some key aspects of how reflectance is affected by different physical parameters that are carried by commonly used models in order to provide a basic guideline for analyzing and fitting the reflectance signal. We demonstrate some general trends for the reflectance of porous systems under low porosity and high porosity regimes analyzing its dependence on layer-thickness, energy gap and surface roughness. We emphasize trends that are independent of which model is used to represent the porosity.

## General Terms

Simulation of reflectance for porous materials.

## Keywords

Optics, reflectance, porous materials, thin-layer systems.

## 1. INTRODUCTION

Thin layers of porous silicon (PS) are relatively easy and inexpensive to obtain from p and n-type silicon wafers. This material presents many interesting physical properties and has a wide range of applications [1, 2, 3]. In particular, PS can be fabricated to achieve a specific optical performance as demanded by each specific application [4, 5]. Several parameters may affect the optical properties of a thin PS layer, namely: thickness, porosity (fraction), size of pores, topology of the porous structure, doping level and oxidation, among others. The nature of the fabrication process usually results on a considerable variability on the parameters that are relevant to optics and it is often necessary to adjust multiparametric optical models to limited experimental data. In this process, usually the simplest optical measurement to obtain is the reflectance for which one must find a proper fit. As the number of parameters to fit increases, it can be cumbersome to perform the adjustments without some experience on how the reflectance behaves in response to the model parameters or sample variability. Another problem is that the algorithms that find the best fit to data will often find just one of multiple solutions, the “best fit” obtained may be numerically better but it may contain unphysical values of the parameters. Such problems can be avoided by providing a physically reasonable initial guess to the fitting algorithm. But making a sensible guess requires one to know the basics of the

behavior of reflectance under the variation of the usual parameters.

In this paper we provide a guideline for the behavior of the reflectance signal in thin porous layer systems. We work with a simulated substrate using the model by Forouhi and Bloomer [6]. In this model the complex dielectric function of the material is derived from a one-electron model using a finite lifetime for electron states, producing good agreement for a variety of materials. We work with the parameters they reported for silicon.

To simulate different configurations we must be able to vary sample parameters such as layer thickness or introduce multiple layers the optical functions for such configurations may be obtained from different summation techniques. For our simulation we use two different methods: the LTR method and the Generalized Matrix Method [7, 8].

The porosity is simulated and compared using two different effective medium theories: the Bruggeman and the Looyenga [9, 10, 11, 12]. These models are known to be fundamentally different and their best performance is achieved on different porosity regimes.

In section 2, we simulate a system composed of a thin porous layer on top of semi-infinite substrate. We analyze how the reflectance is affected by variations of the porous layer thickness at different porosity regime, we emphasize a trend that is independent of the porosity model. Next, we study the response of the reflectance as the porosity increases. We show how the reflectance changes its trend after a critical value of the porosity. Once more we show that the main trend is independent of the porosity model.

The porous structure of a material can have important effects on the electron states, affecting the optical functions [3, 13]. In section 3, we study the change in reflectance on the UV-Vis region under a variation of the energy gap outside this interval. We address the different trends obtained depending on the porosity regime.

The presence of surface roughness at the interfaces of a stratified system has an effect on the reflectance signal and one must account for it in order to obtain better fits. In section 4, we simulate the influence of roughness using the method proposed by Mitsas and Siapkias [8]. We analyze the variation of reflectance when the roughness is present at three different types of interfaces: porous medium-air, porous medium-substrate, and between two porous layers. We find general trends for reflectance for each of these cases.

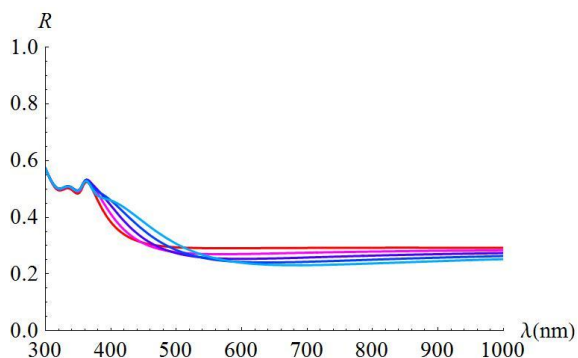
## 2. SIMULATING THE LAYER THICKNESS AND POROSITY

Consider a system composed of one thin porous layer on top of substrate. The reflectance spectrum of this type of system shifts according to the thickness of the top layer. For example,

in the case of porous silicon the layer thickness may range from about 10nm to 100nm and depending on the fabrication process, one can expect to obtain considerable variability in the samples. As an example, we have simulated the reflectance of one thin porous silicon layer on top of silicon substrate. The porosity has been introduced using the Bruggeman model:

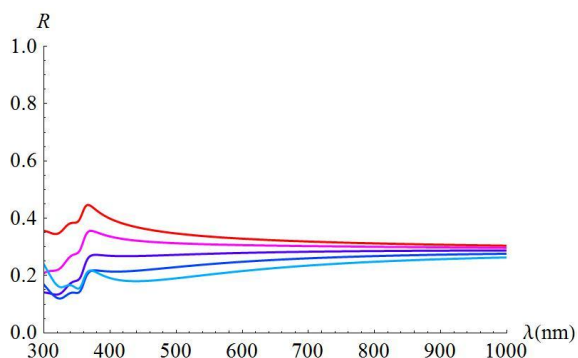
$$p \frac{\epsilon_M - \epsilon_{eff}}{\epsilon_M + 2\epsilon_{eff}} + (1 - p) \frac{\epsilon - \epsilon_{eff}}{\epsilon + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (1)$$

Where  $p$  is the porosity and  $\epsilon_M$ ,  $\epsilon$  and  $\epsilon_{eff}$  are the complex dielectric constants of the substrate, vacuum and the porous medium respectively. We have simulated the effect of varying the layer thickness from 25nm to 45nm and have used a low value for the porosity:  $p=0.2$ . The simulation shows that small changes in  $e$  thickness do not affect the characteristic reflectance peaks of the substrate, instead, their effect is to attenuate the falling rate of reflectance to the right of the main peaks while remaining steady on the left. On the large wavelength region of the spectrum the reflectance shifts upwards, see Figure 1.



**Figure 1:** The plot shows the change in reflectance as the thickness of the porous layer is increased from 25 nm (red) to 45 nm (light blue). The porosity is set at  $p=0.2$ . The Bruggeman model is used.

However, when the porosity is high, varying the layer thickness has a clear effect on the reflectance peaks (substrate). In Figure 2 a porosity value of  $p = 0.8$  has been set, the effect of changing the thickness is now more important at shorter wavelengths.



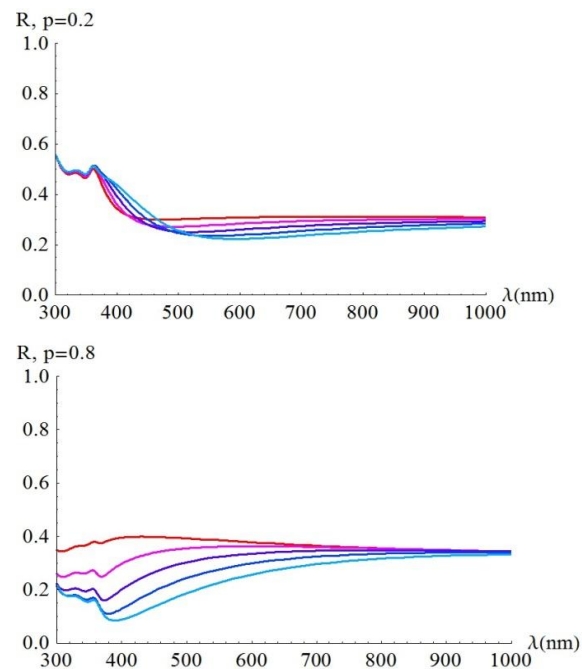
**Figure 2:** The plot shows the change in reflectance as the thickness of the porous layer is increased from 25 nm (red) to 45 nm (light blue). The porosity is set at  $p=0.8$ . The Bruggeman model is used.

It is important to mention that the change in trend observed between low porosity and high porosity is independent of the

effective medium model used. In the Looyenga model the porosity is given by:

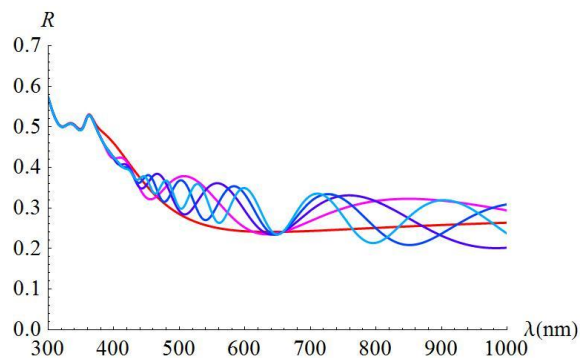
$$\epsilon_{eff}^{1/3} = (1 - p)\epsilon^{1/3} + p\epsilon_M^{1/3} \quad (2)$$

This model is fundamentally different as it accounts for nonzero percolation strength at any porosity. It is expected to work well at high porosities [8]. In Figure 3 we simulate the same system as in figures 1 and 2 but at this time, we use the Looyenga model, the same trends are obtained.



**Figure 3:** The plots show the change in reflectance as the thickness of the porous layer is increased from 25 nm (red) to 45 nm (light blue). For both low porosity ( $p=0.2$ ) and high porosity ( $p=0.8$ ). The Looyenga model is used.

Varying the thickness on a wider range causes new local extreme values to appear due to interference. The example presented shows how the  $p=0.2$  system behaves when the thickness varies from 40nm to 440nm. For the larger thickness we obtain two new local maxima. Naturally, this trend is also independent of the porosity model.

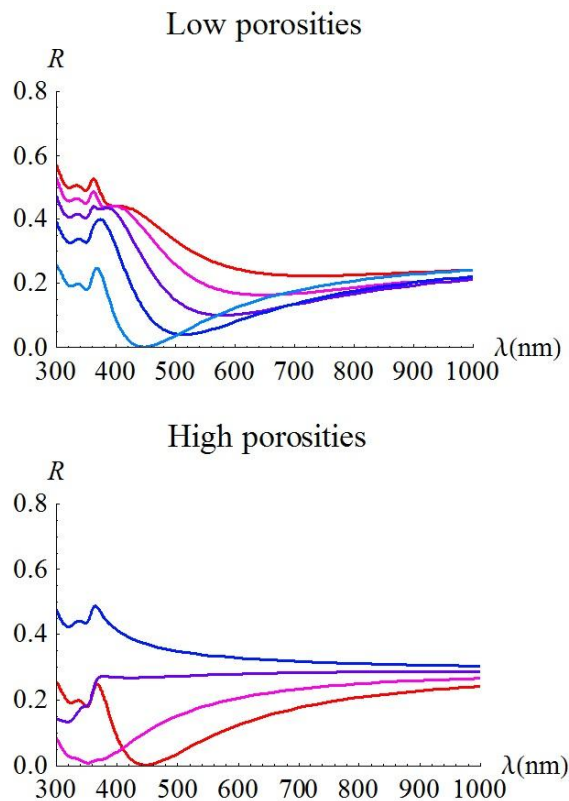


**Figure 4:** The plot shows the appearance new local maxima of reflectance as a result of increasing the layer thickness on a wider range, from 40 (red), 140, 240, 340 and 440 nm (blue). The porosity was set at  $p=0.2$ . The Bruggeman model was used.



When the thickness is fixed but the porosity is varied the reflectance does not follow a monotonous trend, in fact, there is a critical value of the porosity beyond which the reflectance changes its trend. One could expect this value to be  $p=0.5$  but it is not always the case. The simulation in Fig. 5 (top) shows a 50nm layer on top of substrate, the porosity is varied from  $p=0.1$  up to  $p=0.6$  the behavior of the reflectance as porosity increases is monotonous, it is shifting down and a point of zero reflectance appears for  $p=0.6$ , after this value the reflectance changes its trend. In Figure 5 (bottom) the same system is shown but now the porosity starts at  $p=0.6$  and goes up to  $p=0.9$ , the trend has changed; now the reflectance is shifting upwards as the porosity increases. This feature also helps to understand what was shown in Figures 1 and 2 (or 3), i.e. that the effect of changing the layer thickness is different depending on whether the value of porosity is higher or lower than the critical value.

This change of trend after a critical value of porosity is also model independent and it happens also for the Looyenga model. However, we note one difference: with the Looyenga model reflectance does not drop to zero for any wavelength near the critical porosity, this model performs better at high porosities.

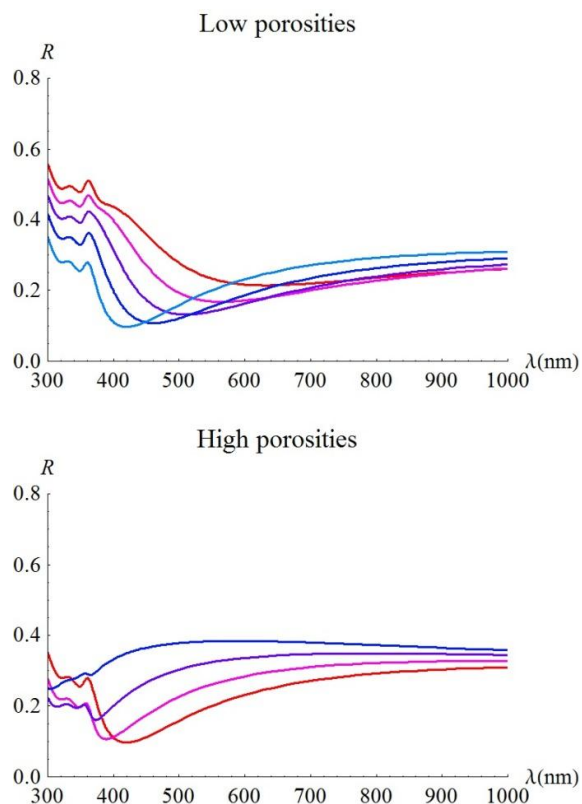


**Figure 5:** The plots show the change of reflectance as the porosity is increased. On top the porosity runs from  $p=0.2$  (red) up to  $p=0.6$  (light blue), the reflectance is shifts down until a critical porosity is reached. On the bottom the porosity runs from  $p=0.6$  (red) to  $p=0.9$  (blue), showing a different trend. The thickness of the porous layer was set at 50 nm (Bruggeman model).

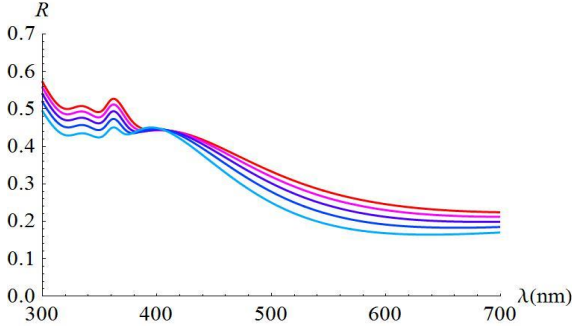
### 3. SIMULATING THE OPTICAL FUNCTIONS OF THE BULK MATERIAL

In this section, we analyze how the reflectance shifts due to a variation of the optical properties of the material itself. An important effect in porous silicon is the shift of the band gap with respect to the bulk material due to confinement effects [3, 12]. It is useful to understand the trend that such shifts produce in the reflectance over other wavelength regimes far from the gap, such as the UV-Vis region. For this matter, we simulate the optical functions of silicon using the model by Forouhi and Bloomer which explicitly includes the energy gap as parameter and for which accurate fits exist for many materials including silicon [11]. As before, we find that this effect is coupled to the porosity value and thus, it must be analyzed over the full porosity range.

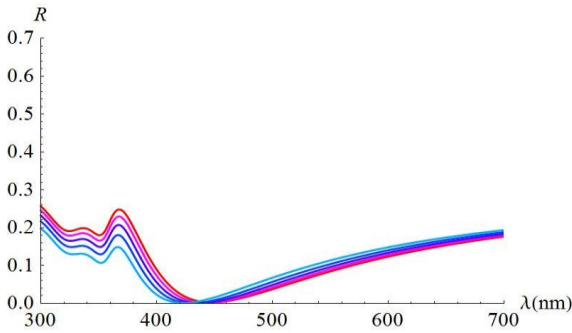
The reflectance is simulated for a starting band gap of 1107 nm and its value is shifted down to 732nm. As before, the reflectance has a different response depending on the porosity. For low porosity  $p=0.2$ , the shift in the band gap decreases the reflectance in all the spectrum except for a small transition region where we pass from the characteristic peaks into the region of monotonous optical behavior. See Figure 7.



**Figure 6:** The plots show the change of reflectance as the porosity is increased. On top the porosity runs from  $p=0.2$  (red) up to  $p=0.6$  (light blue), the reflectance is shifts down until a critical porosity is reached. On the bottom the porosity runs from  $p=0.6$  (red) to  $p=0.9$  (blue), showing a different trend. The thickness of the porous layer was set at 50 nm (Looyenga model).



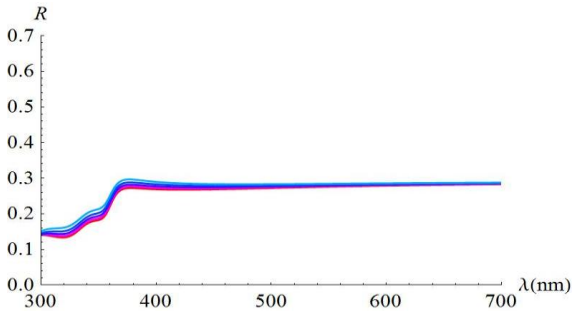
**Figure 7:** The porosity is set at  $p=0.2$  using the Bruggeman model. The reflectance is simulated for a starting band gap of 1107nm (red) and its value runs down to 732nm (blue). The reflectance gets reduced almost everywhere in the optical range.



**Figure 8:** The porosity is set at  $p=0.6$  using the Bruggeman model. The reflectance is simulated for a starting band gap of 1107nm (red) and its value runs down to 732nm (blue). The reflectance gets reduced towards the UV region but increased towards the infrared region.

There is also a change in trend that happens at a critical porosity, when the porosity reaches  $p=0.6$ , the shift in the energy gap still lowers the reflectance in the UV region but now the reflectance for large wavelengths is increasing (see Figure 8).

For the same system we simulate the high porosity regime, the shift on the energy gap has smaller but opposite effect compared to the low porosity cases, to be specific, it increases the reflectance. Also, its main effect happens at shorter wavelengths. See Figure 9.



**Figure 9:** The porosity is set at  $p=0.8$  using the Bruggeman model. The reflectance is simulated for a starting band gap of 1107nm (red) and its value runs down to 732nm (blue). The reflectance increases everywhere in the optical range with a stronger shift at smaller wavelengths.

## 4. SIMULATING SURFACE ROUGHNESS

Systems composed of a single or multiple layers on top substrate always present some degree of surface roughness in each interface, for example between the porous medium and air, or between separate layers of the porous medium. This surface roughness has an effect on the reflectance spectrum due to incoherence [8]. Some simple general trends can be identified depending on which interface presents roughness.

To introduce incoherence and partial incoherence in our simulation, a transfer matrix has been used. In this model, each interface is characterized by refractive matrix  $W_{i-1,i}$  and propagation matrix  $U_i$  which contains the optical constants and thickness of  $i$ th layer [14].

These matrices are

$$W_{i-1,i} = \frac{1}{t_{Ri}} \begin{pmatrix} 1 & -r_{Li} \\ r_{Ri} t_{Li} & -r_{Ri} r_{Li} \end{pmatrix} \quad (3)$$

and

$$U_i = \begin{pmatrix} \exp(-i\varphi_i) & 0 \\ 0 & \exp(i\varphi_i) \end{pmatrix} \quad (4)$$

where  $\varphi_i = 2\pi/\lambda \tilde{n}_i d_i$  is the phase difference, and  $r_{Li}$  and  $r_{Ri}$  are the usual left and right Fresnel coefficients. The resulting transfer matrix is given by

$$T = W_{01} U_1 W_{12} U_2 \dots W_{m,m+1} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad (5)$$

where the reflection coefficient of the stratified system is

$$r = \frac{S_{21}}{S_{11}} \quad (6)$$

The random roughness of each interface is represented by the following modified Fresnel coefficients

$$r'_{Ri} = r_{Ri} \exp[-2(2\pi\sigma_i \hat{n}_{i-1}/\lambda)^2] = \alpha r_{Ri} \quad (7.a)$$

$$r'_{Li} = r_{Li} \exp[-2(2\pi\sigma_i \hat{n}_i/\lambda)^2] = \beta r_{Li} \quad (7.b)$$

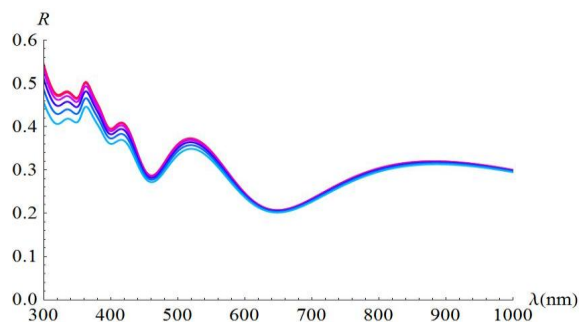
$$t'_{Ri} = t_{Ri} \exp[-1/2(2\pi\sigma_i/\lambda)^2 (\hat{n}_i - \hat{n}_{i-1})^2] = \gamma t_{Ri} \quad (7.c)$$

$$t'_{Li} = t_{Li} \exp[-1/2(2\pi\sigma_i/\lambda)^2 (\hat{n}_{i-1} - \hat{n}_i)^2] = \gamma t_{Li} \quad (7.d)$$

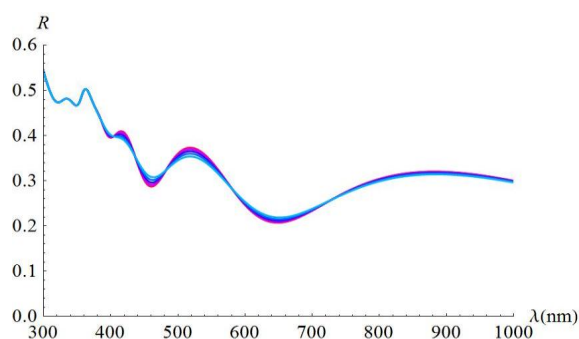
Using this methodology, we can introduce a RMS roughness  $\sigma$  in any interface but it is important to note that this method assumes that the value of  $\sigma$  is very small compared to the minimum wavelength in the reflectance measurements.

First, we consider the presence of roughness in the interface between the porous medium and air. This is the simplest case as the roughness tends to decrease the reflectance over the entire spectrum: However, the decrease in reflectance is not the same for all wavelengths, as it is shown in Figure 10 where we observe a more important effect towards the UV region of the spectrum.

Systems of either one or multiple layers produce local maxima and minima in the reflectance due to interference. If we add roughness at the interface between substrate and porous medium, we observe a different trend: as the roughness increases the interference pattern gets washed out and the reflectance plot is “flattened”, meaning that the reflectance peaks shift down while the local minima shift up. We also note that, in this case, roughness has no effect on the characteristic reflectance peaks of the substrate since those are not derived from an interference effect (see Figure 11).

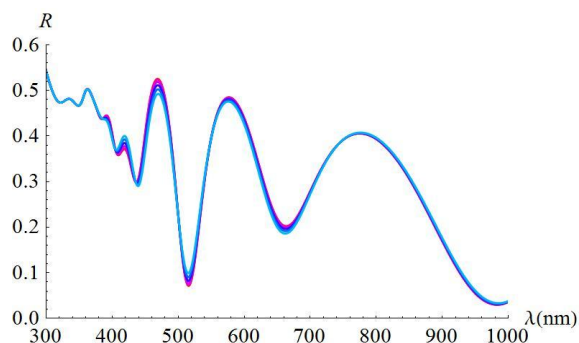


**Figure 10:** The plot shows the reflectance of a single porous layer on top of substrate with a rough interface between porous medium and air. The substrate thickness is set at 150 nm with  $p=0.2$  simulated with the Bruggeman model. The roughness parameter goes from  $Z=0$  nm up to  $Z=10$  nm.



**Figure 11:** The plot shows the reflectance of a single porous layer on top of substrate with a rough interface between porous medium and substrate. The substrate thickness is set at 150 nm with  $p=0.2$  simulated with the Bruggeman model. The roughness parameter goes from  $Z=0$  nm up to  $Z=10$  nm.

Roughness may also be present at the interface between two different layers of the same porous medium. Each layer may have a different porosity value. In this case, as the roughness increases one finds a trend that is similar to that of Figure 11, that is, the reflectance extreme values in the interference region get flattened provided that the two porous layers are not too different from each other (see Figure 12).



**Figure 12:** The plot shows the reflectance of two porous layers on top of substrate. A rough interface between the porous layers has been simulated. The substrate thickness is set at 150 nm with  $p=0.2$  for the outer layer and  $p=0.5$  for the inner layer (Bruggeman model). The roughness parameter goes from  $Z=0$  nm up to  $Z=10$  nm.

## 5. CONCLUSIONS

For a wide variety of systems it is possible to identify trends that help as a guideline for a better understanding of the reflectance spectrum and more physically accurate fit of the experimental data using different optical models. Systems with low porosity and high porosity often present different reflectance trends while varying the same parameter. It is helpful identify the optically critical value of the porosity that separates the low porosity from the high porosity regime. Even though, there are different optical models to account for porosity, one is able to identify important aspects of the reflectance spectrum that are independent of the model. We have provided a simple guideline to understand the effect of relevant parameters that determine reflectance such as layer thickness, porosity, energy gap and interface roughness.

In the future, we wish to extend the present work to simulate other variables that affect the reflectance, such as, the presence of oxide and variations in the carrier density of the substrate. We also expect to apply our methods of reflectance analysis to practical devices such as Bragg reflectors and Fabry-Pérot cavities.

## 6. ACKNOWLEDGMENTS

Our thanks to PAPIIT for supporting project number IN115113. A. Huet and C. F. Ramirez-Gutierrez received support from CONACYT.

## 7. REFERENCES

- [1] Canham, L. T. 1990. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers. *Appl. Phys. Lett.*, Vol 57, 1046.
- [2] Canham, L. T. 1997. *Properties of Porous Silicon*. INSPEC, London, 1st Ed.
- [3] Cullis, A. G., Canham, L. T., and Calcott P. D. J. 1997. The Structural and Luminescence Properties of Porous Silicon, *J. Appl. Physics*, Vol 82, No 3.
- [4] Patel, P. N. and Mishra, V. 2012. Simulations and Analysis of Nano Scale Porous Silicon Structures for Optical Sensor Applications. *International Journal of Computer Applications*, Vol 56, No10, 0975-8887.
- [5] Patel, P. N., Mishra, V., and Panchal, A. K. 2012. Theoretical and Experimental Study of Nano Porous Silicon Photonic Microcavity Optical Sensor Devices. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* Vol. 3.
- [6] Forouhi, A. R. and Bloomer, I. 1988. Optical Properties of Crystalline Semiconductors and Dielectrics. *Phys. Rev. B*, Vol 38, No 3, 1865-1874.
- [7] Mazilu, M., Miller, A., and Donchev, V. T. 2001. Modular Method for Calculation of Transmission and Reflection in Multilayered Structures, *Appl. Opt.* 40, 6670-6676.
- [8] Mitsas, C. L. and Siapkias, D. I. 1995. Generalized Matrix Method for Analysis of Coherent and Incoherent Reflectance and Transmittance of Multilayer Structures With Rough Surfaces, Interfaces, And Finite Substrates. *Appl. Opt.*, Vol 34, No 10.
- [9] Bruggeman, D. A. G. 1935. Berechnung Verschiedener Physikalischer Konstanten von Heterogenen Substanzen. *Ann. Phys.* 24, 636-679.

- [10] Theiss, W. 1997. Optical Properties of Porous Silicon. Surface Science Reports, Vol 29, Issues 3–4, 91–93, 95–192.
- [11] Theiss, W., Henkel, S., and Arntzen, M. 1995. Connecting Microscopic and Macroscopic Properties of Porous Media: Choosing Appropriate Effective Medium Concepts. Thin Solid Films, 255, 177-180.
- [12] Theiss, W. 1996. The Dielectric Function of Porous Silicon – How to Obtain It and How to Use It, Thin Solid Films, 276, 7-12.
- [13] Delley, B. and Steigmeier, E. F. 1995. Size Dependence of Band Gaps in Silicon Nanostructures. Appl. Phys. Lett. Vol 67, 2370.
- [14] Katsidis, C. C. and Siapkas, D. I. 2002. General Transfer-Matrix Method for Optical Multilayer Systems with Coherent, Partially Coherent, and Incoherent Interference. Appl. Opt. 41, 3978-3987.

# Cooling rate effects on thermal, structural, and microstructural properties of bio-hydroxyapatite obtained from bovine bone

AQ4

**Cristian F. Ramirez-Gutierrez,<sup>1</sup> Anderzon F. Palechor-Ocampo,<sup>1</sup> Sandra M. Londoño-Restrepo,<sup>1</sup> Beatriz M. Millán-Malo,<sup>2</sup> Mario E. Rodríguez-García<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México Campus Juriquilla, Querétaro, Oro., México

<sup>2</sup>Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Querétaro, Oro., México

Received 14 November 2014; revised 2 February 2015; accepted 16 February 2015

Published online 00 Month 2015 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI: 10.1002/jbm.b.33401

**Abstract:** This article is focused on the study of cooling rate effects on the thermal, structural, and microstructural properties of hydroxyapatite (HAp) obtained from bovine bone. A three-step process was used to obtain BIO-HAP: hydrothermal, calcinations, and cooling. Calcined samples in a furnace and cooling in air (HAp-CAir), water (HAp-CW), and liquid nitrogen (HAp-CN2), as well as an air cooled sample inside the furnace (HAp-CFAir), were studied. According to this study, the low

cooling rate that was achieved for air cooled samples inside the furnace produce single crystal BIO-HAP with better crystalline quality; other samples exhibited polycrystalline structures forming micron and submicron grains. © 2015 Wiley Periodicals, Inc. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 00B: 000–000, 2015.

**Key Words:** hydroxyapatite, cooling rate, structural properties of bone, bio-hydroxyapatite

**How to cite this article:** Ramirez-Gutierrez CF, Palechor-Ocampo AF, Londoño-Restrepo SM, Millán-Malo BM, Rodríguez-García ME. 2015. Cooling rate effects on thermal, structural, and microstructural properties of bio-hydroxyapatite obtained from bovine bone. *J Biomed Mater Res Part B* 2015;00B:000–000.

## INTRODUCTION

Hydroxyapatite (HAp) is a stoichiometric material formed of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , while a mineral component of the bone called Bio-hydroxyapatite (Bio-HAp) is a non-stoichiometric HAp that contains other amounts of ions such as Na, Zn, Mg, K, Si, Ba, F,  $\text{CO}_3$ .<sup>1,2</sup> Bio-HAP is growing in importance due to its potential applications in surgery, such as healing of segmental bone defects; but so far, it is a big problem due to the limited availability of bone processed material with special characteristics to be used in orthopedic, dental, and trauma surgery. The main application of Bio-HAp or Hap use is to fill the defects and promote bone growth.

From a clinical standpoint, the best way to repair a bone defect that can usually be done through the replacement of a bone part or by the filling of a hole in the bone is by using autologous bone or by using biomaterial or xenograft with the similar characteristics, as is the case of bovine bone. This can be done with the use of Bio-HAP which contains almost all the ions present in the human bone. Some important aspects related to the crystallinity of Bio-Hap, chemical composition, and HAP crystal grain size are still an open problem that need to be addressed in terms of micro and structural studies. Usually, the HAP contained in the human bone does not have a high crystalline quality<sup>1</sup>; therefore, it is necessary to study different annealing and cooling

processes to obtain Bio-HAP with similar structural and microstructural properties of the human bone.

Bone from a biological source is composed of fat, proteins, water, and inorganic crystalline and amorphous compounds. In order to obtain a xenogenous bone, it is necessary to remove all organic components by using solvents or hydrothermal processes. The problem is that, in fact, organic and inorganic materials are forming a matrix in which these components are together. Several methods had been proposed in order to remove the organic phase. Giraldo-Betancur et al.<sup>1</sup> proposed a multistep process: first, the fat from the cortical bovine bone is removed; then, use an alkaline process to remove the protein in which some ions that are not part of the inorganic phase are removed; the final step is the calcination that removes any organic material for  $T > 700^\circ\text{C}$ . In this study, a physicochemical comparison between commercial and calcined samples was done, and the most important aspect found in their work was that commercial BIO-HAP contains organic materials. Another process to obtain BIO-HAP begins with the deproteination followed by calcination in air<sup>3</sup>; but some ions, present in fat and protein, could be present for the calcination process.

Calcium phosphate (CP)-based biomaterials are a group of compounds having Ca/P molar ratios in the range of

**Correspondence to:** M. E. Rodríguez-García; e-mail: marioga@fata.unam.mx  
Contract grant sponsor: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

0.5–2,<sup>1,4</sup> which are directly related to the source used to obtain the BIO-HAp (bovine, fish, etc). Bio-HAp is now used for the reconstruction of various bone defects especially in the field of dentistry, orthopedic, and trauma surgery.<sup>5</sup> However, the specific Bio-HAp properties for each one of these applications is still an open problem; and of course, these properties are directly related to the method used to obtain it.

Recently, Akram et al.,<sup>6</sup> highlights the importance of obtaining Bio-Hap from biological resources, with application in surgery. They explain in detail that fish and bovine sources are valuable candidates for the production of BIO-HAp, whereas use of biogenic and plant sources tend to furnish thermally unstable HAp, which could be due to the incomplete conversion of precursors to HAp or due to the presence of carbonate ions in natural materials.

Ooi et al.<sup>7</sup> studied the properties of porous HAp bioceramic produced by heat treatment (annealing) of bovine bone obtained for temperatures between 400°C and 1200°C. They found that “as-received” bovine bone contains organic compounds which, upon annealing at temperatures above 600°C, were completely removed from the matrices. Bovine bone annealed between 800 and 1000°C revealed the characteristics of a natural bone with the interconnecting pore network being retained in the structure. However, the cooling rate effects on the structural and microstructural properties of annealed samples were not studied in detail. Taking into account the aforementioned works, it is clear that the annealing process has been studied but the cooling process is still a problem which has to be studied in order to obtain both HAp and Bio-HAp.

The objective of this work is to study the effect of the cooling rate on structural and microstructural properties of Bio-HAp obtained by a three-step process: cleaning, calcination, and cooling. TGA was used to study the thermal evolution of bare bone, and to determine the temperature for the calcination process while X-ray diffraction was used to study the structural changes that take place as a result of this multistep process, and scanning electron microscopy was used to study the changes in the morphology of the BIO-HAp.

**MATERIALS AND METHODS**

Bone is formed by two components: organic and inorganic. The organic phase is mainly composed by fat and protein, while the inorganic phase is composed by crystalline and amorphous components. The first step in order to obtain the inorganic phase of the bone (HAp) is the removing of the fat and proteins. Several methods had been used to remove these two components and, in this study, the hydrothermal method was used, which is a modification of the process reported by Giraldo-Betancur et al.<sup>1</sup>

**Bone cleaning process**

Three different processes were carried out in order to obtain pure Bio-HAp: defat/deproteinize, calcination, and cooling, respectively. Figure 1 shows the block diagram followed to carry out these three processes until Bio-HAp is obtained.

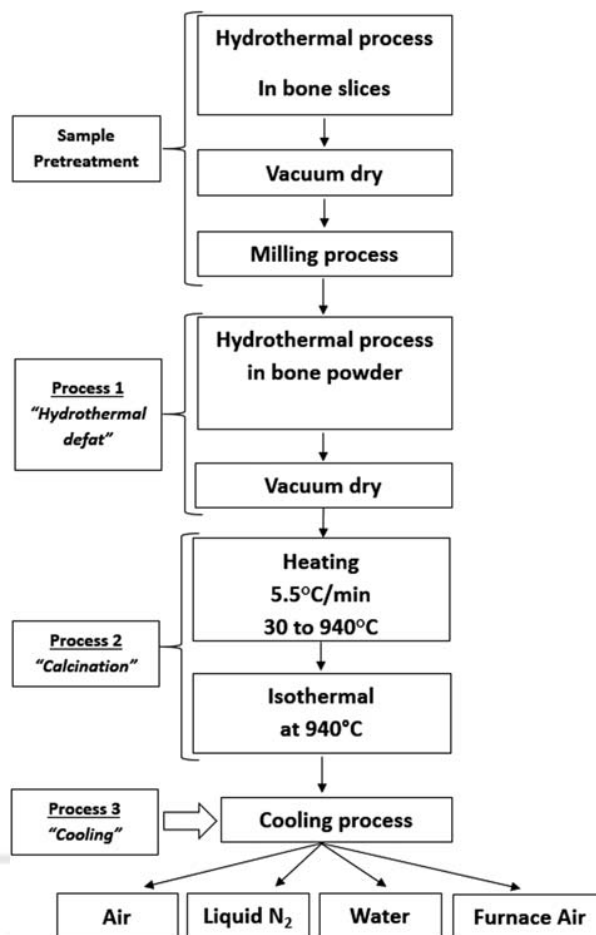


FIGURE 1. Block diagram of the three-step process to produce BIO-HAp; cooling process was carried out in air, liquid nitrogen, water, and furnace air.

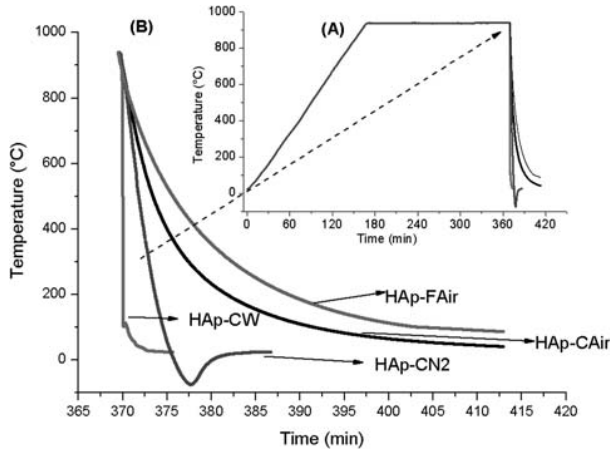
Slices of the bovine bone from the central part of the femur (cortical bone) were cut in sections of 2 mm thickness and the adhering soft tissue was removed manually. After this, the fluids in bone, marrow, and any remaining soft tissue were eliminated by boiling the slices at high pressure (154°C, 4 atm) using an autoclave. The bone slices were then subjected to vacuum drying and a milling process using a stainless steel mill (Oster-USA) until the powder was fine enough to pass through a100 mesh sieve (147 μm). This bone powder was subjected to the following processes:

**Process 1. Hydrothermal defat.** This consists in the removal of fat/proteins from the bone powder without solvents; firstly, the bone powder US mesh 100 (147 μm) was heated at 154°C and 4 atm for 30 min (three times). In this way, the use of petroleum ether was avoided. Finally, the sample was washed twice with boiling water (92°C) and dried in a vacuum oven at 1.33 Pa and 70°C for 5 h. A sample obtained using petroleum ether (HS) was also obtained in order to compare the process.

**Process 2. Calcination.** Calcination of Bio-HAp was carried out as follows: a charge of 30 g of HAp powder was packed

AQ2

F1

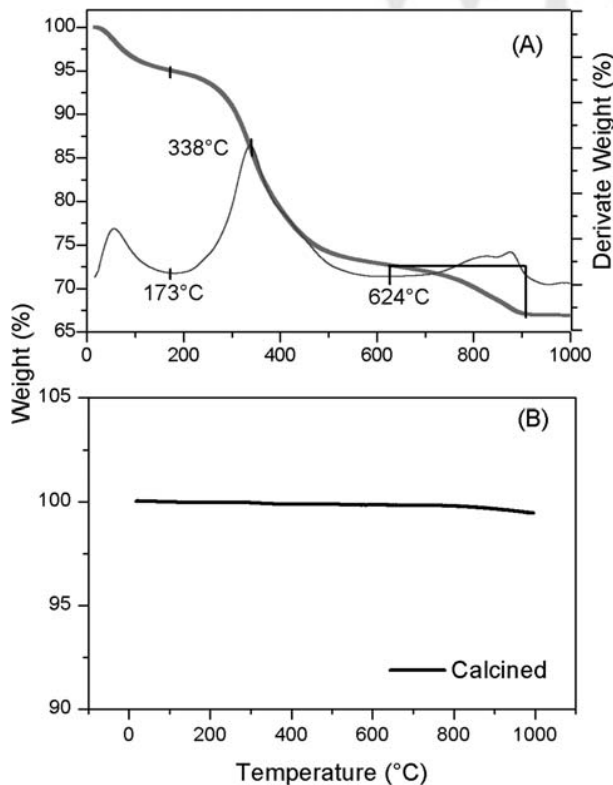


**FIGURE 2.** A: Shows the characteristic thermal profiles used to obtain the calcined samples at 5.5°C/min for the heating and isothermal temperature at 940°C, (B) shows the cooling rates for each one of the studied samples. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

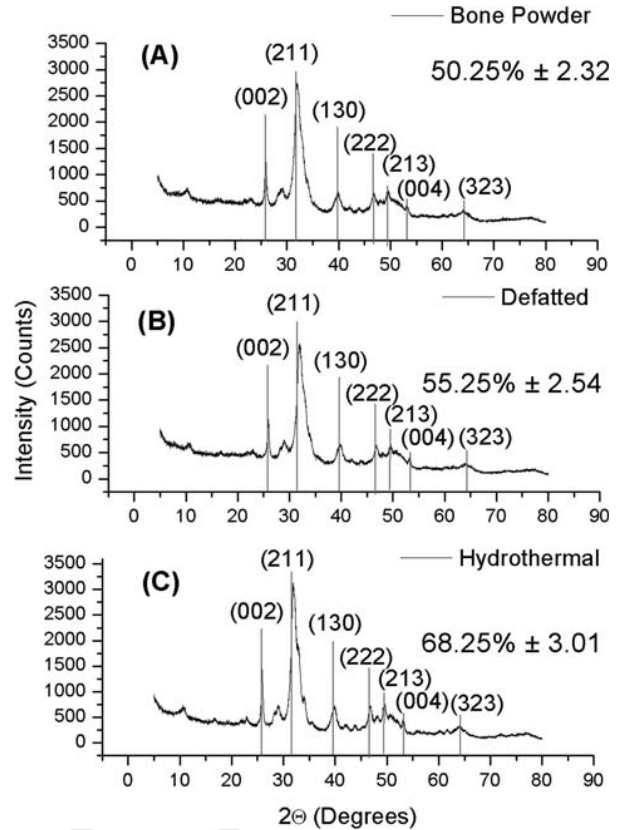
AQ3

in a cylindrical stainless steel container: 2.54 cm internal diameter and 25 cm long; then it was heated up to 940°C in an electrical resistance furnace. Then, the temperature was maintained for a period of 3 h. Previously, two thermocouples were mounted at the center of the cylindrical container and at 2.5 cm from the top to the end [see Figure 2(A)]. The

F2



**FIGURE 3.** A: Characteristic TGA analysis of bone powder and its first derivative, (B) shows the TGA analysis of calcined sample HAp-FAir. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]



**FIGURE 4.** A: Shows the X-ray diffraction patterns of bone powder, (B) defatted sample using solvent process, and (C) sample defatted using hydrothermal process. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

first ramp at 5.5°C/min was used to eliminate organic materials without promoting the generation of carbonate phases. The second isothermal part was used to reduce thermal stress due to fast heating in the first part of the ramp.

**Process 3: Cooling.** Four samples were calcined and cooled: HAp-CW, HAp-CN2, and HAp-CAir which correspond to defatted powders calcined in a furnace but cooled in water, liquid nitrogen, and air, respectively; and the fourth which corresponds to the sample calcined and cooled inside the furnace called HAp-FAir. The calcination process was carried out at Furnace Felisa, Mexico (see Figure 1). Each cooling process was carried out three times per sample.

Figure 2(A) shows characteristic thermal profiles for HAp-CW, HAp-CN2, and HAp-CAir, HApFAir; and Figure 2(B) shows the thermal profile corresponding to cooling process for each one of the aforementioned samples. For the cooling process, the stainless steel container with bone powder was immediately removed from the furnace and cooled in water, air, and liquid nitrogen and one sample was cooled in air inside the furnace. These three processes were carried out in order to study the influence of cooling process and specify the cooling rate on structural and microstructural properties of Bio-HAp.

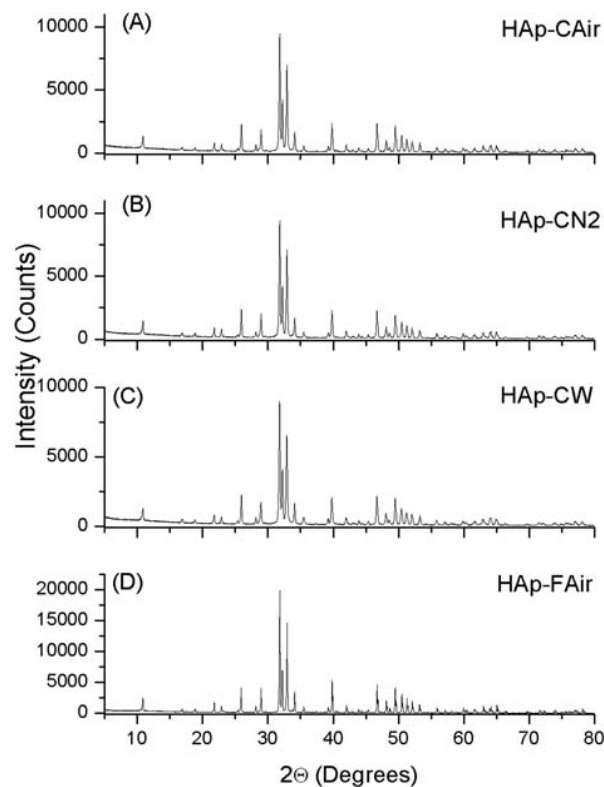


FIGURE 5. Shows the X-ray diffraction patterns of (A) HAp-CAir, (B) HAp-CN2, (C) HAp-CW, and (D) sample cooled in furnace HAp-FAir.

**Thermal behavior: TG analysis**

The thermogravimetric curves and their derivative, in relation to temperature, were obtained for bone and calcined samples by using TG Q500 equipment (TA Instruments). The sample mass was  $12.0 \pm 1.0$  mg of each sample and these were placed in the platinum thermo balance crucible (TA Instruments, USA). The samples were heated from room temperature to 800°C, at a heating rate of 10°C/min; the measures were carried out in a constant N<sub>2</sub> flow. The TG data was processed using the Universal Analysis 2000 TA software.

**Structural properties: XRD**

X-ray diffraction patterns of samples HAp-CWater, HAp-CAir, HAp-CN2, and HAp-FAir were used to determine the presence of crystalline phases, as well as changes in crystalline quality, and crystalline percentage for samples obtained at different cooling rates. Powder samples (mesh 100) were densely packed in an Al holder. X-ray diffraction patterns of the samples were carried out on a Rigaku Ultima IV diffraction instrument operating at 40 kV, 30 mA with Cu K $\alpha$  radiation wavelength of  $\lambda = 1.5406$  Å. Diffractograms were obtained from 5° to 80° on a 2 $\theta$  scale with a step size of 0.02°. Full width at half maximum (FWHM), crystalline quality, and crystalline percentages were obtained by the analysis of the patterns using MDI Jade 5.0 (free version). Lanthanum hexaboride powder from National Institute Standards and Technology (NIST), (Standard Reference Material 660a) was used as an internal standard.

**Surface microstructure: SEM**

Morphologic analysis of all samples was carried out in a Jeol JSM 6060 LV Scanning Electron Microscope. The analysis was performed using 20 kV electron acceleration voltages. Prior to the analysis, the samples were fixed on a copper specimen holder with carbon tape and covered with gold thin film in order to make them conductive before testing.

**RESULTS AND DISCUSSION**

**Thermal degradation analysis**

Figure 3(A) shows a characteristic TGA analysis of bone powder without removing water, fat, and protein as a function of the temperature as well as its first derivative, and Figure 3(B) shows the TGA analysis of the calcined sample HAp-FAir obtained by three-step process. TGA gives information about the parentage of components, its interaction, and also its structural transformation, which takes place as a result of the heating process commonly referred to as degradation of different phases (organic and inorganic).

According to Lozano et al.,<sup>8</sup> the changes in loss of mass located between 220 and 570°C correspond with the degradation and combustion processes of collagen. In the case of defat samples, these processes occurred between 180 and 624°C. One peak located between 270 and 338°C is related to the collagen degradation and protein denaturalization or

F3

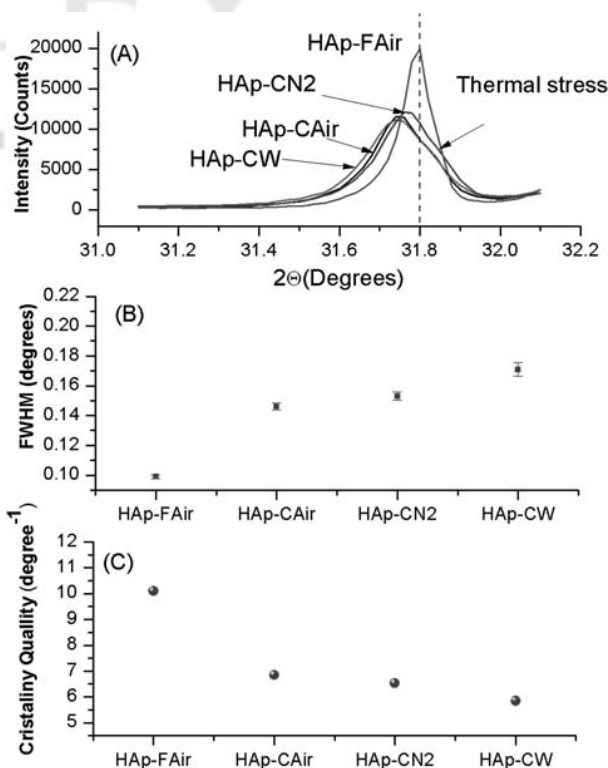
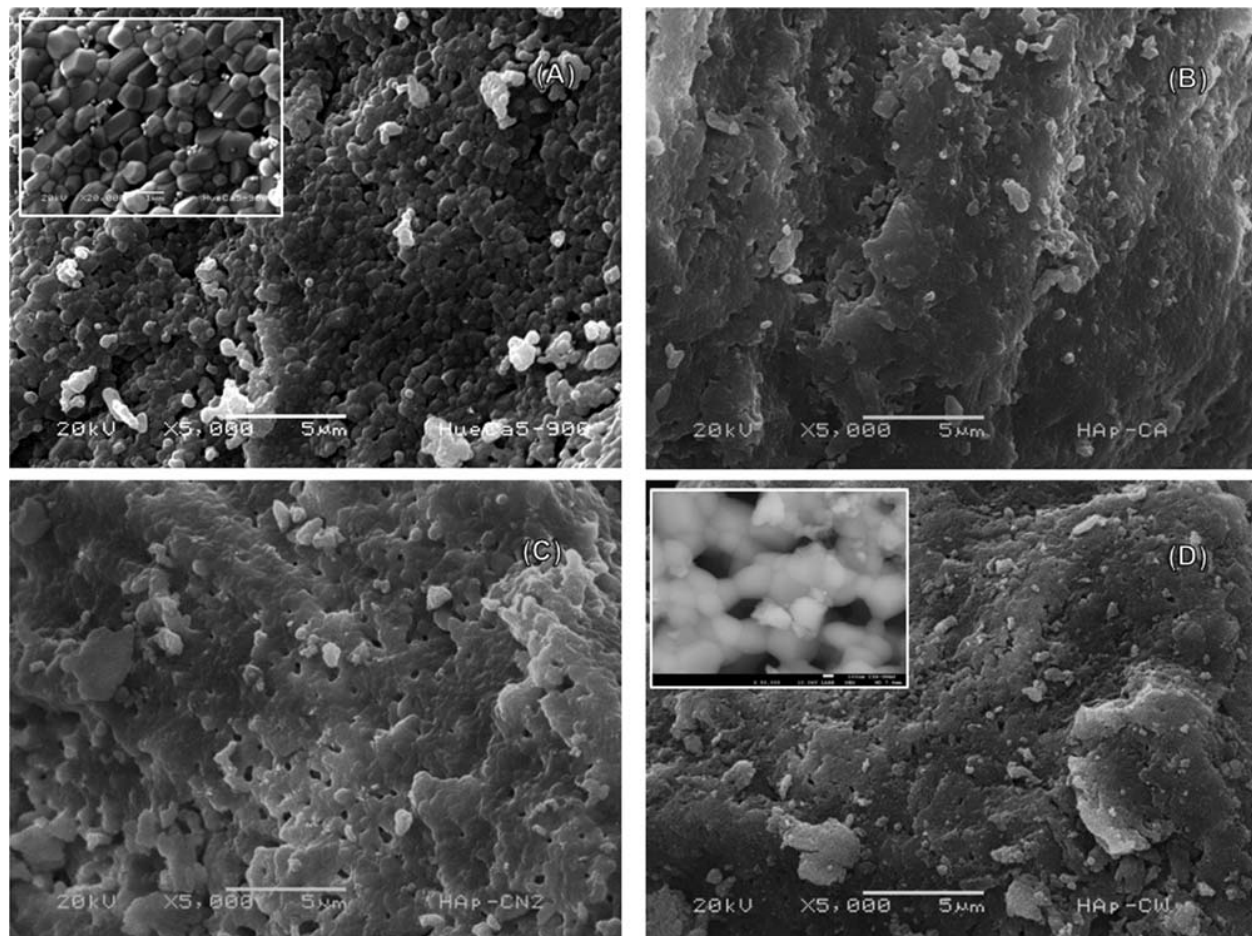


FIGURE 6. A: Shows the (211) peak for all studied samples, the vertical dash line represents the position of the (211) peak for pure HAp, (B) shows the FWHM values for this peak, the bars indicate the standard deviation and (C) shows the inverse of FWHM (crystallinity quality). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]





**FIGURE 7.** A: SEM images of HAp-FAir taken at 5000 $\times$ , (the insert was taken at 20,000 $\times$ ), (B) HAp-CAir, (C) HAp-CN2, and (D) HAp-CW, (the insert was taken at 50,000 $\times$ ).

de-branched. After 900°C no drastic changes in the TGA curve are present and this fact was used to select 940°C as the calcination temperature.

On calcinating HAp-FAir sample, no thermal changes are present indicating that no organic materials are present and no thermo-structural changes take place in this range of temperature. According to this figure, the high to the low cooling rate was found as follows: Cooled in water, liquid nitrogen, and air; and the lower value correspond to the furnace cooled sample. The cooling rate depends on the thermal properties of the fluid which are also a function of the temperature. For samples cooled in water and air, the fluid was at room temperature, while for liquid nitrogen it was  $-77^{\circ}\text{C}$ . For samples cooled inside the furnace, the temperature of the air chamber changed in the same way the cooling profile changed.

### Structural characterization

X-ray is an excellent tool to study the structural changes that take place in a sample as result of a process. This technique has been used to study structural changes in bovine HAp as a function of the sintering time and temperature.<sup>9</sup> In order to study the structural transformation in the sam-

ples as a result of the defatted process, Figure 4(A) shows the X-ray diffraction pattern of bone powder, Figure 4(B) the X-ray diffraction pattern of defatted samples using a solvent process, and Figure 4(C) shows the pattern for defatted samples using the hydrothermal process. As can be seen, after the use of a solvent, a better definition of some HAp peaks is revealed; but by using a hydrothermal process, the intensity of these peaks increases indicating an improvement in the crystalline percentage due to the removal of fat and some protein. The following crystalline directions detected: (002), (211), (130), (222), (213), (004), and (323) characteristics of pure HAp according to JCPD file No. 09-0432. This result is important because by using a hydrothermal process at high temperature and pressure, it is possible to avoid the use of solvent and improve the crystalline percentage. The crystalline percentage was:  $50.25 \pm 2.32$ ,  $55.25 \pm 2.54$ , and  $68.25 \pm 3.01\%$ , for bone powder without treatment, defatted samples using solvent, and defatted samples using the hydrothermal process, respectively.

Figure 5 shows the X-ray diffraction patterns of samples obtained from (A) HAp-CAir, (B) HAp-CN2, (C) HAp-CW, and (D) HAp-FAir as a function of the  $2\theta$  scale. All peaks corresponding to the JCPD file No. 09-0432 for HAp were found.

F4

F5

A very important aspect related to these patterns is that the intensity of the HAp-FAir exhibits the most intense peaks; by direct inspection of Figure 2, it is clear that this sample was obtained using the lowest cooling rate. The high intensity of the peaks for this sample could indicate the existence of a crystalline phase for this cooling condition, but this has to be confirmed with the study of FWHM and scanning electron microscopy images.

The crystalline quality of the sample can be determined by using FWHM value of the main XRD peak which, in the case of HAp, is located at  $31.773^\circ$  and corresponds to the (211) direction. This parameter is inversely proportional to the average crystalline size according to the Scherrer equation<sup>10</sup>; indicating that for FWHM small values, the crystallinity quality<sup>11</sup> increases or maybe that the polycrystalline samples undergo a re-crystallization process. In order to have more detailed information about changes in the structural properties of these samples as a function of the cooling rate, Figure 6(A) shows the (211) peak for all studied samples, and the vertical dash line represents the position of the (211) peak according to the JCPD file No. 09-432 of pure HAp. In this figure, the presence of a shoulder for Hap-CAir, Hap-CW, and Hap-CN2 on the right side of the peak is indicative of the existence of a mechanical stress. It means that due to the faster cooling process, the lattice does not release stress and maybe some ions change their position from substitutional to interstitial positions, and these extrinsic and intrinsic behaviors affect the crystalline quality. Figure 6(B) shows the average value of FWHM values for the (211) peak. The sample cooled in furnace (low cooling rate) exhibits the lower value for this parameter, while samples cooled faster showed a high value for this parameter.

As it is well known, the inverse of the FWHM reflects the crystalline quality as can be seen in Figure 6(C). The decreases of the FWHM in this case can be related to a re-crystallization process or the transformation of poly-crystals to a single crystal; this fact can be studied by SEM images.

### Morphological characterization

In order to determine the changes in the morphology or microstructure of the samples due to the different thermal cooling processes, SEM images were carried out. Figure 7(A) shows the SEM image taken at  $\times 5000$  for HAp-FAir, (B) HAp-CAir, (C) HAp-CN2, and (D) HAp-CW. For the HAp-FAir with the lowest cooling rate, the formation of micron and submicron HAp single crystals was found (see inset in Figure 7(A) taken at  $\times 20,000$ ); these crystal have a hexagonal shape and their length is around  $1 \mu\text{m}$ . It is interesting to see that in Figure 5(D), the (002) direction exhibits the highest intensity value and, by direct comparison with Figure 6(B), this sample showed the lowest value for FWHM and a high crystalline value. In the case of HAp-CN2, HAp-CW, and HAp-FAir SEM, the images showed the formation of micro grains which, according to Figure 5(A–C), correspond to polycrystalline structures of HAp. A detailed analysis of these structures is shown in the insert of Figure 7(D) taken at  $\times 50,000$ ; where it is evident that the micro grains are

formed by crystals of HAP and we can also see that the origin of thermal stress is in part due to inter crystal forces.

### CONCLUSIONS

The three-step process proposed in this work, to obtain BIO-HAp with different structural and micro structural properties, indicated that process 1 eliminated the use of solvents and produced samples with better crystalline percentage, as was shown in Figure 4. The removing of fat and protein of bone powder is important because the extracted products do not interfere with HAp components, in order to create new crystalline or amorphous compounds during the calcination process. TGA experiments showed that the calcination temperature in which no organic compounds are present is  $900^\circ\text{C}$ , which was used as the final temperature for the heating ramp and no decomposition in calcined samples were found. Changes in the cooling rate (Process 3) produce changes in the structural and microstructural properties of BIO-HAp giving the possibility of obtaining different products for different application. Fast cooling rates produce thermal stress which, according to SEM images, is originated by forces between the HAP crystals. Low cooling rate (furnace air) produces crystalline BIO-HAp with better crystalline quality and percentage. Further studies in this direction are needed to elucidate this problem.

### ACKNOWLEDGMENT

Authors thank Ada Hurtado for the technical English revision of this article.

### REFERENCES

- Giraldo-Betancur AL, Espinoza-Arbelaez DG, del Real-Lopez A, Millan-Malo BM, Rivera-Muñoz E, Gutiérrez-Cortez E, Pineda-Gomez P, Jimenez-Sandoval SJ, Rodriguez-Garcia ME. Comparison of physicochemical properties of bio and commercial hydroxyapatite. *Curr Appl Phys* 2013;13:1383–1390.
- Krishna SR, Chaitanya CK, Seshadri SK, Kumar TSS. Fluorinated hydroxyapatite by hydrolysis under microwave irradiation. *Trends Bio-matter Artif Organs* 2002;16:15–17.
- Bahrololoom ME, Javidí M, Javadpour S, Ma J. Characterization of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash. *J Ceram Process Res* 2009;10:129–138.
- Bohner M. Calcium orthophosphates in medicine: From ceramics to calcium phosphate cements. *Injury* 2000;4:37–47.
- Sellami I, Ayed FB, Bouaziz J. Effect of fluorapatite additive on the mechanical properties of tricalcium phosphate/zirconia composites. *Mater Sci Eng* 2000;28:1–8.
- Akram M, Ahmed R, Shakir I, Ibrahim WW, Hussain R. Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural Resources. *J Mater Sci* 2009;49:1461–1475.
- Ooi CY, Hamdi M, Ramesh S. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceram Int* 2007;33:1171–1177.
- Lozano FL, Peña-Rico M, Heredia A, Ocotlán-Flores J, Gómez-Cortés A, Velázquez R, Belío IA, Bucio L. Thermal analysis study of human bone. *J Mater Sci* 2003;38:4777–4782.
- Kusrini E, Sontag M. Characterization of X-ray diffraction and electron spin resonance: Effects of sintering time and temperature of bovine hydroxyapatite. *Radiat Phys Chem* 2012;8:118–125.
- Ruksudjarit A, Pengpat K, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone. *Curr Appl Phys* 2008;8:270–272.
- Velazquez-Hernandez R, Rojas-Rodriguez I, Carmona-Rodriguez J, Jiménez-Sandoval S, Rodríguez-García ME. Structural and photo-carrier radiometric characterization of  $\text{Cu}_x(\text{CdTe})_y\text{O}_2$  thin films. *Thin Solid Films* 2011;519:2135–2140.

F6

F7

# Apéndice **B**

## Códigos Algoritmos Genéticos Implementados en Matlab

## Genetich\_fit\_Porosity\_polarizado

```
Tolerance =1e-5;
figure
z=1;
mm=1;
global Npeo    % Numero de población
Npeo=25;
global Ngeo    % Numero de Generaciones
Ngeo=50;
global Noff
Noff=10;
global LimP    % Limite de búsqueda de porosidad 0-1
LimP=1;

global Limd0   % Limite de búsqueda de Espesor desde Lim0 nm to Lim1 nm
global Limd1
Limd0=600;
Limd1=730;
global p1
p1=0.5; %probabilidad de reproducción monógama en el método
global Pa      %
Pa=0.5; % Probabilidad de elección del metodo de reproducción.
global T
T=0.02;% mutación parámetro de mutación
global f;
Ti=T;
f= 0.001;
global R;
load reflectancia_película

%%% Generar los Sujetos
for i=1:Npeo
    poblacion{i}=population_Porosity (Limd0,Limd1, LimP);
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Reproducción, Mutación %%%%%%%%%
% genera un vector de permutaciones para reproducir a los sujetos
for k=1:Ngeo
for j=1:Npeo

    Mother=int8 (randperm (Npeo,Noff));
    i=1;
    while i<=Noff
        if Mother(i)==j
            Mother=int8 (randperm (Npeo,Noff));
            i=1;
        end
        i=i+1;
    end

for b=1:Noff
    [son_off{b},T]=Reproduccion (poblacion,j,Mother (b),T);

    E2 (b)=Eval_Penalti_P_polarizado_rough (son_off{b});
end
    E1=Eval_Penalti_P_polarizado_rough (poblacion{j});
    mejor=0;
```



## population\_Porosity\_

```
%%% genera poblaci3n de Individuos
function V=population_Porosity (Limd0,Limd1, LimP)

V(1)=0+(LimP-0)*rand;    % regresa un vector con los genes (V)=(P,d)
V(2)=(Limd0)+(Limd1-Limd0)*rand;
V(3)=(20)*rand;
V(4)=(20)*rand;
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

Reproduccion

function [son,T]=Reproduccion(poblacion,j, mad,T)

global Pa
global p1
    r=rand;
    if r<=Pa
        CASO=1;
    else
        CASO=2;
    end
    switch CASO
        case 1 % Monoparental caso de reproduccion A

            son=monoparental_A(poblacion{j},poblacion{mad},p1);
                % Mutacion
            son=mutacion(son,T);

        case 2 % Monoparental caso de reproduccion B
            son=monoparental_B(poblacion{j},poblacion{mad});
                % Mutacion
            son=mutacion(son,T);

    end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function [F1,Rc]=Eval_Penalti_P_polarizado_rough(V) %
global R
load silicio-n-k;
p=V(1);
d1=V(2);
for i=1:length(nsi)
    n=nsi(i) ;
    k=ksi(i) ;
    Em=(n^2 - k^2)+1i*(2*n*k); % silicon
    E0=1; % Aire
    %%%%%%%%% Usando looyenga L L%%%%%%%%
    Ef=(p*(E0)^(1/3)+(1-p)*(Em)^(1/3))^3;
    Ef1=real(Ef);
    Ef2=imag(Ef);
    nps(i)=sqrt((Ef1+sqrt(Ef1^2+Ef2^2))/2); % Porous silicon refractive
index
```

```

kps(i)=sqrt((-Ef1+sqrt(Ef1^2+Ef2^2))/2); % Porous silicon extinction
coeficient
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Generar Reflectancia con subs de Si-C y Capa de Espesor Aleatorio y
Porosidad
Rc(i)=Matriz_transfer_polarizado_rough(nps(i),kps(i),nsi(i),ksi(i),lsi(i)
,d1,V(3),V(4),V(5));
% Rm(i)=Matriz_transfer_polarizado
(nps_M(i),kps_M(i),nsi(i),ksi(i),lsi(i),d1,theta0);
% Rb(i)=Matriz_transfer_polarizado
(nps_B(i),kps_B(i),nsi(i),ksi(i),lsi(i),d1,theta0);
end
Rc=Rc';
%
Delta_R1=(Rc-R).^2;
F1=sum(Delta_R1);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

**function**

```

RR=Matriz_transfer_polarizado_rough(nps,kps,nsi,ksi,l,d,Sigma1,Sigma2,the
ta0)

```

```

Polarizado=0;
ROUGH1=1;
ROUGH2=1;
% Define si el ajuste se hace con porosidad 1 poroso 0 No poroso
pi2=2*pi;
S1=2*pi*Sigma1;
S2=2*pi*Sigma2;
% Longitud de onda
N0=1;
N1=nps+kps*1i; % Indice de refraccion del Silicio
% N2(j)=nsi(j)+ksi(j)*1i; % Indice de refraccion de Germanio
N2=nsi+ksi*1i; % substrato de Silicio..... Substrato
% Numeros de Onda en el material -> Son Funcion de el indice de
refracción
% K1=(2*pi/l(j))*N1(j);
% K2=(2*pi/l(j))*N2(j);
if Polarizado==1
theta1=sqrt(1-(N0*sin(theta0))^2/(real(N1)^2));
theta2=sqrt(1-(real(N1)*sin(theta1))^2/(real(N2)^2));

%%%%%%%% Usando MATriz de Transferencia%%%%%%%%
Fil_P= pi2*d*N1*cos(theta1)/l; %%phase
Fil_S= pi2*d*N1*cos(theta1)/l; %%phase
% Fresnell Coeficients
%%%%%%%% Aire PS%%%%%%%%

%%%%%%%% rough polarizado
if ROUGH1==1
r01=(N0-N1)/(N0+N1)*exp(-2*(cos(theta0)*S1*N0/l)^2);
r10=(-N0+N1)/(N0+N1)*exp(-2*(cos(theta1)*S1*(N1)/l)^2);
c=exp(-1/2*((S1/l)^2*(cos(theta1)*(N1)-cos(theta0)*(N0))^2));
t01=c*2*N0/(N0+N1);
t10= c*2*N1/(N0+N1);

```

```

W01=1/t01*[1,-r10;r01,t01*t10-r01*r10];
else
r01=(N0-N1)/(N0+N1); %Coeficiente de reflexion capa cero
t01= 2*N0/(N0+N1);
W01=1/t01*[1,r01;r01,1];
end
if ROUGH2==1

r12=(N1-N2)/(N1+N2)*exp(-2*(S2*N1/l)^2);
r21=(-N1+N2)/(N1+N2)*exp(-2*(S2*(N2)/l)^2);
c2=exp(-1/2*((S2/l)^2*((N2)-(N1))^2));
t12=c2*2*N1/(N1+N2);
t21= c2*2*N2/(N1+N2);
W12=1/t12*[1,-r21;r12,t12*t21-r12*r21];

else
r12=(N1-N2)/(N1+N2);
t12=2*N1/(N1+N2);
W12=1/t12*[1,r12;r12,1];
end

C01=cos(theta0)/cos(theta1);
C12=cos(theta1)/cos(theta2);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% MATriz de propagacion %%%%%%%%%%%%%%%
U1_P=[exp(-1i*Fil_P),0;0,exp(1i*Fil_P)]; % Matriz de Propagación Capa SP
U1_S=[exp(-1i*Fil_S),0;0,exp(1i*Fil_S)];

T=(C01*W01)*U1_P*(C12*W12);
T_S=W01*U1_S*W12;

R_P=(T(2,1)/T(1,1))*conj(T(2,1)/T(1,1)); % Rt
R_S=(T_S(2,1)/T_S(1,1))*conj(T_S(2,1)/T_S(1,1)); % Rt

RR=(R_P+R_S)/2;
else
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

Fil=2*pi*d*N1/l;
% Fi2=(2*pi*d2/l(j))*N2(j); %%phase
if ROUGH1==1
r01=((N0-N1)/(N0+N1))*exp(-2*(S1*N0/l)^2);
r10=((-N0+N1)/(N0+N1))*exp(-2*(S1*(N1)/l)^2);
c1=exp(-1/2*((S1/l)^2*((N1)-(N0))^2));
t01=c1*2*N0/(N0+N1);
t10= c1*2*N1/(N0+N1);
W01=1/t01*[1,-r10;r01,t01*t10-r01*r10];
% W10=1/t10*[1,-r01;r10,t10*t10-r01*r10];
else
r01=(N0-N1)/(N0+N1); %Coeficiente de reflexion capa cero
t01= 2*N0/(N0+N1);
W01=1/t01*[1,r01;r01,1];
r01=(N0-N1)/(N0+N1); %Coeficiente de reflexion capa cero
t01= 2*N0/(N0+N1);

```



```
W01=1/t01*[1,r01;r01,1];
end
```

%%%%%%%%%% PS Silicon Subtrate

```
if ROUGH2==1
r12=(N1-N2)/(N1+N2)*exp(-2*(S2*N1/1)^2);
r21=(-N1+N2)/(N1+N2)*exp(-2*(S2*(N2)/1)^2);
c2=exp(-1/2*((S2/1)^2*((N2)-(N1))^2));
t12=c2*2*N1/(N1+N2);
t21=c2*2*N2/(N1+N2);
W12=1/t12*[1,-r21;r12,t12*t21-r12*r21];
else
```

```
r12=(N1-N2)/(N1+N2);
t12=2*N1/(N1+N2);
W12=1/t12*[1,r12;r12,1];
end
```

%%%%%%%%%% MAtriz de propagacion %%%%%%%%%%

```
U1=[exp(-1i*Fi1),0;0,exp(1i*Fi1)]; % Matriz de Propagacion Capa SP
% U2=[exp(-1i*Fi2),0;0,exp(1i*Fi2)]; % Matriz de Propagacion Capa SP
% T=W01*U1*W12*U2*W23;
T=W01*U1*W12;
% RR=(T(2,1)/T(1,1))*conj(T(2,1)/T(1,1));
RR=(T(2,1)/T(1,1))*conj(T(2,1)/T(1,1));
end
end
```

%%%

```
function Vson=monoparental_A(padre,madre,p)
nn=length(padre);
for ii=1:nn
r=rand;
```

```
if r < p
Vson(ii)=padre(ii);
else
Vson(ii)=madre(ii);
end
end
```

%%%

```
function Vson=monoparental_B (Vpadre, Vmadre)
Vson= (Vpadre+Vmadre)./2;
End
```

%%%

```
function Vson_m=mutacion(Vson,T)
% los Componentes de V son V(P,d, Sigma1,Sigma2 )
Tam=length(Vson);
```



# Referencias

- [1] A. Uhlir, Electrolytic shaping of germanium and silicon, *Bell Syst. Tech. J.* 35, 333 (1956).
- [2] D. R. Turner, Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions, *J. Electrochem. Soc.* 105,402 (1958).
- [3] T. Unagami, Oxidation of porous silicon and properties of its oxide film, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19,231 (1980).
- [4] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution wafer, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
- [5] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, and R. Greef, Optical-properties of porous silicon films. *Thin Solid Films* 157, 1985.
- [6] M. G. Berger, C. Dieker, M. Thönissen, L. Vescan, H. Lüth, H. Münder, W. Theiß, M. Wernke, and P. Grosse, Porosity superlattices - a new class of si heterostructures. *J. Phys. D Appl. Phys.* 27,1333, 1994.
- [7] C. Mazzoleni and L. Pavesi, Application to optical-components of dielectric porous silicon multilayers, *Appl. Phys. Lett.* 67,2983 (1995).
- [8] L. Pavesi, C. Mazzoleni, A. Tredicucci, and V. Pellegrini. Controlled photon-emission in porous silicon microcavities. *Appl. Phys. Lett.* 67, 3280 (1995).
- [9] M. Thust, M. J. Schöning, S. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, P. Kordos, and H. Lüth, Porous silicon as a substrate material for potentiometric biosensors, *Meas. Sci Technol.* 7,26 (1996).
- [10] V. S. Y. Lin, K. Motesharei, K. P. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, A porous silicon-based optical interferometric biosensor. *Science* 278,840 (1997).
- [11] N. Noguchi and I. Suemune, Luminescent porous silicon synthesized by visible light irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 62 , 1429 (1993).
- [12] J. L. Coffey. Porous silicon formation by stain etching. In L. Canham, editor, *Properties of Porous Silicon*, volume 18 of *Emis Datareviews Series*, pp-223 , London, United Kingdom, (1997). United Kingdom, (1997).

- 
- [13] V. Lehmann and U. Gosele. Porous silicon formation - a quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.* 58, 856 (1991).
- [14] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse. Formation and application of porous silicon, *Mat. Sci. Eng. R* 39,93 (2002).
- [15] R. L. Smith and S. D. Collins. Porous silicon formation mechanisms, *J. Appl. Phys.* 71, R1 (1992).
- [16] D. F. Swinehart, The Beer-Lambert Law, *J. Chem. Educ.* 39, 333 (1962).
- [17] G. Irmer, Raman scattering of nanoporous semiconductors, *J. Raman Spectrosc.* 38, 634 (2007).
- [18] J. C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* 203,385 (1904).
- [19] D. A. G. Bruggeman. *Ann. Phys.* 24, 636 (1935).
- [20] H. Looyenga. Dielectric constants of heterogeneous mixtures, *Physica* 31, 401 (1965).
- [21] D. J. Bergman. Dielectric-constant of a composite-materialproblema in classical physics, *Phys. Rep.* 43, 378 (1978).
- [22] J. C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* 203, 385 (1904).
- [23] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* 24,636 (1935).
- [24] H. Looyenga, Dielectric constants of heterogeneous mixtures. *Physica.* 31, 401 (1965).
- [25] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*. University Press, Cambridge, UK, 7th edition, (1999).
- [26] C. L. Mitsas and D. I. Siapkas, Generalized matrix-method for analysis of coherent and incoherent reflectance and transmittance of multilayer structures with rough surfaces, interfaces, and finite substrates, *Appl. Opt.* 34,1678 (1995).
- [27] H. E. Bennett and J. O. Porteus, Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence, *J. Opt. Soc. Am.* 51,123 (1961).
- [28] A. Rosencwaig y A. Gersho, Theory of the photoacoustic effect with solids, *J. Appl. Phys.* 47, 64 (1976).
- [29] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, San Diego -USA, (1998).
- [30] V. Torres-Costa, R. J. Martín-Palma, and J. M. Martínez-Duart, Optical constants of porous silicon films and multilayers determined by genetic algorithms, *J. Appl. Phys.* 96, 4197 (2004).

- [31] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. M. Martínez, Estimation of the Optical Constants and the Thickness of Thin Films Using Unconstrained Optimization, *J. Comput. Phys.* 151, 862-880 (1999).
- [32] S. D. Ventura, E. G. Birgin, J. M. Martínez, and I. Chambouleyron, Optimization techniques for the estimation of the thickness and the optical parameters of thin films using reflectance data, *J. Appl. Phys.* 97, 043512 (2005).
- [33] M. Mulato, I. Chambouleyron, E. G. Birgin, and J. M. Martínez, Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data, *J. Appl. Phys.* 77, 2133 (2000).
- [34] V. Torres-Costa, R. J. Martín-Palma, and J. M. Martínez-Duart, Optical constants of porous silicon films and multilayers determined by genetic algorithms, *J. Appl. Phys.* 96, 4197 (2004).