



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



INSTITUTO DE FÍSICA
"Ing. LUIS RIVERA TERRAZAS"

"PROPIEDADES ÓPTICAS MODULABLES DE COMPÓSITOS TERMOCRÓMICOS BASADOS EN CRISTALES FOTÓNICOS"

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA

M. C. MISAEL CHOCOLATL TORRES

No. de CVU: 708951

DIRECTORES DE TESIS

Dr. MILLER TOLEDO SOLANO

Dr. ULISES SALAZAR KURI

PUEBLA, MÉXICO

Agosto 2021

©2021 - Misael Chocolatl Torres

Derechos Reservados

Agradecimientos

A mis asesores, el Dr. Miller Toledo Solano y el Dr. Ulises Salazar Kuri, por compartir su conocimiento, consejos y, sobre todo, por el tiempo dedicado al desarrollo de este proyecto de tesis.

A los miembros que integran el jurado: Dr. José Luis Eustolio Carrillo Estrada, Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez, al Dr. Alfredo Díaz de Anda y a la Dra. Vivechana Argawal, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo de tesis.

A los dres. y técnicos que forman parte del laboratorio de materiales avanzados perteneciente al IFUNAM y del laboratorio de espectroscopía óptica y térmica, el cual forma parte del Cinvestav unidad Mérida. Por su apoyo durante mi permanencia en sus laboratorios

A los miembros del Instituto de Física “*Ing. Luis Riverra Terrazas*” por su apoyo durante mi estadia en él, en especial al al Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot por su gran ayuda en el refinamiento de los monocritales presentados en este trabajo de tesis y al Ing. Leonel San Román Escudero por su apoyo durante mi estancia en el laboratorio de química general del IFUAP.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y al IFUAP por permitirme realizar mis estudios de posgrado, y al CONACyT por el apoyo financiero durante la realización de este trabajo de investigación.

Por último, se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del programa IV. Investigación y Posgrado. Apoyar a los programas de posgrado para lograr su incorporación al Padrón Nacional de Calidad. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2017-2021.

*Dedicado a
Mis padres y amigos.*

*Mostla...
quemán nehuatl nionmiquis
arno quemán ximocueso...*

Índice general

Lista de figuras	III
Lista de tablas	VI
Resumen	VII
Abstract	VIII
Introducción	1
Justificación	5
Objetivos	6
Objetivo General	6
Objetivos específicos	6
1. Antecedentes	8
1.1. Materiales termocrómicos	8
1.1.1. Óxidos de Vanadio	9
1.1.2. Estructura y transición metal-semiconductor en el VO_2	11
1.2. Electrolitos sólidos	14
1.2.1. Tetrayodomercuratos de cobre y de plata $((Ag, Cu)_2HgI_4)$	15
1.2.2. Transición de fase orden-desorden	16
1.3. Cristales Fotónicos	18
1.3.1. Parámetros de un cristal fotónico	19
1.3.2. Estructura de bandas fotónicas	20
1.3.3. Métodos de fabricación	22
1.4. El método de la matriz de transferencia	23
1.4.1. Propagación de ondas s y p entre dos medios	24
1.4.2. Propagación de ondas s y p en medios multicapas	27
2. Métodos de síntesis	32
2.1. Fabricación de silicio poroso	32
2.1.1. Determinación de capas porosas	34
2.1.2. Aproximación del medio efectivo	37
2.2. Síntesis de $(Ag, Cu)_2HgI_4$	39
2.3. Síntesis VO_2	41
2.4. Técnicas de caracterización	42
2.4.1. Difracción de rayos-X	42

2.4.2.	Reflectividad	43
2.4.3.	Microscopía electrónica de barrido	45
2.4.4.	Recubrimiento por rotación	46
2.4.5.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	47
2.4.6.	Perfilometría	48
3.	Resultados y discusión	49
3.1.	Estudio de monocapas de Silicio poroso (PSi)	49
3.2.	Análisis de los tetrayodomercuratos Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 en polvo	53
3.2.1.	Morfología y estabilidad de los polvos por medio de DSC	54
3.2.2.	Comportamiento estructural de Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4	57
3.2.3.	Caracterización de las propiedades ópticas de Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4	62
3.3.	Resultados de los compósitos VO_2-PSi	65
3.3.1.	Análisis morfológico y estructural de compósitos $VO_2 - PSi$	65
3.3.2.	Comparación teórica y experimental de la reflectancia en compósitos $VO_2 - PSi$	70
3.4.	Refinamiento de monocristales de $K[HgI_3] \cdot H_2O$	74
3.4.1.	Estructura del $K[HgI_3] \cdot H_2O$	75
3.4.2.	Comparación de los modelos IAM y HAR para el $K[HgI_3] \cdot H_2O$	76
4.	Conclusiones	82
4.1.	Conclusiones acerca de monocapas de PSi	82
4.2.	Conclusiones del análisis de $(Ag, Cu)_2HgI_4$ en polvo	83
4.3.	Conclusiones del estudio de compósitos $VO_2 - PSi$	83
4.4.	Conclusiones sobre el refinamiento de monocristales de $K[HgI_3] \cdot H_2O$	84
	Publicaciones	85
	Bibliografía	86

Lista de figuras

1.1.	Diagrama de fases V-O [28]	10
1.2.	Temperaturas de la transición metal-semiconductor (barras: roja-azul, respectivamente) de las fases Magnéli de los óxidos de vanadio y la fase Wadsley del V_6O_{13} [36].	11
1.3.	Esquemas de la transición de fase estructural (SPT, izquierda) y semiconductor-metal (SMT, derecha) del VO_2	13
1.4.	Esquemas de la transición de fase $\beta \rightarrow \alpha$ (izquierda) del Ag_2HgI_4 y (derecha) del Cu_2HgI_4 . El I está representado en color morado, el Hg en color gris, el Cu en color naranja y la Ag en color blanco. En la fase- α de Ag_2HgI_4 se oculta una Ag para mostrar como se intercambian estas dos posiciones por Ag y Hg , lo cual ocurre también en el caso del Cu_2HgI_4	16
1.5.	Esquema de cristales fotónicos en una (1D), dos (2D) y tres (3D) dimensiones, los diferentes colores corresponden a materiales con distintas constantes dieléctricas [81].	18
1.6.	Diferencias entre banda fotónica completa (arreglo tipo diamante) e incompleta (arreglo fcc) [81].	21
1.7.	Estructuras de CF que se encuentran comúnmente en la naturaleza. Las filas corresponden de manera descendente con CF: 1D, 2D, 3D y estructuras coloidales (ópalos), respectivamente [82].	22
1.8.	Reflexión y refracción de ondas: (a) TE y (b) TM.	25
1.9.	a) Capa delgada entre dos medios y b) medio multicapas.	27
2.1.	Celda electroquímica [86].	33
2.2.	Esquema del mecanismo para la formación de poros [88].	34
2.3.	Esquema del método de gravimetría.	35
2.4.	Esquema de la ley de Bragg.	43
2.5.	a) Arreglo experimental para medir la reflexión especular y b) dibujo esquemático de una esfera de integración para medir la reflexión difusa [107].	44
2.6.	Diagrama esquemático de de los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido [108].	46
2.7.	Esquema del proceso de recubrimiento por rotación: (a) depósito de la solución, (b) centrifugado y (c) evaporación [109].	47

3.1.	Espesores de las muestras M1 y M2 obtenidas por perfilometría.	50
3.2.	a) Reflectancia especular (línea sólida negra) y simulaciones teóricas considerando inclusiones de aire esféricas (línea punteada roja) y elipsoidales (línea punteada verde) de la muestra M1. b) Acercamiento a un máximo del espectro de reflectancia.	51
3.3.	a) Reflectancia especular (línea sólida negra) y simulaciones teóricas considerando inclusiones de aire esféricas (línea punteada roja) y elipsoidales (línea punteada verde) de la muestra M2. b) Acercamiento a un máximo del espectro de reflectancia.	53
3.4.	Imagen de los materiales Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 en polvo a temperatura ambiente (arriba) y a una superior a la T_c de cada uno (abajo).	54
3.5.	Imagen SEM de a) Ag_2HgI_4 y b) Cu_2HgI_4 en polvo y una ampliación de las partículas.	55
3.6.	Gráficas de DSC para a) Ag_2HgI_4 y b) Cu_2HgI_4 en polvo.	56
3.7.	Patrones DRX indexados de a) Ag_2HgI_4 y b) Cu_2HgI_4 como se sintetizaron y después de las medidas de DSC (a-DSC). Los picos asociados a impurezas están marcados con asterisco (*).	57
3.8.	Difractogramas de pastillas de Ag_2HgI_4 (izquierda) y Cu_2HgI_4 (derecha) a temperatura ambiente (línea azul) y por encima de la de transición (línea roja). Los picos asignados a la superficie del portamuestras están marcados con asterisco (*) y los residuos de HgI_2 de la síntesis con un triángulo (\blacktriangle). En el recuadro se muestra una ampliación de los picos más intensos de las fases β (índices de Miller en azul) y α (índices de Miller en rojo) de ambas muestras.	60
3.9.	Patrones de difracción del pico principal de las fases β (índice de Miller en azul) y α (en rojo) del Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 a diferentes temperaturas.	61
3.10.	Espectro de reflectancia difusa de Ag_2HgI_4 al: a) calentar y c) enfriar la muestra hasta temperatura ambiente. b) y d) son gráficas típicas de $(F(R)h\nu)^2$ como función de la energía fotónica ($h\nu$) obtenida de las medidas de reflectancia difusa de a) y c). e) monitoreo de la reflectancia difusa de Ag_2HgI_4 a $\lambda = 582\text{nm}$ en un rango de temperaturas de 25 a 50 °C y f) cambio de la energía de banda prohibida.	63
3.11.	Espectro de reflectancia difusa de Cu_2HgI_4 al: a) calentar y c) enfriar la muestra hasta temperatura ambiente. b) y d) son gráficas típicas de $(F(R)h\nu)^2$ como función de la energía fotónica ($h\nu$) obtenida de las medidas de reflectancia difusa de a) y c). e) monitoreo de la reflectancia difusa de Cu_2HgI_4 a $\lambda = 675\text{nm}$ en un rango de temperaturas de 28 a 82 °C y f) cambio de la energía de banda prohibida.	64
3.12.	Imagen SEM de la capa de VO_2 : a) sobre la superficie del cristal fotónico y b) en sección transversal. La vista ampliada de la morfología de la superficie se muestra en el recuadro.	66
3.13.	EDS del compuesto en la interfaz $PSi - Sic$. En el recuadro se muestra la imagen SEM y la región analizada está delimitada en color rosa.	67

3.14. Imagen SEM en sección transversal del compuesto VO_2-PSi con 10 periodos. En el recuadro se presenta una ampliación cerca de la capa de VO_2	67
3.15. XRD del compuesto VO_2-PSi a temperatura ambiente.	68
3.16. Termodifracción en haz rasante (1°) sobre el pico principal del VO_2 en el compuesto: como se fabricó (línea negra), a temperatura ambiente (línea azul) y a $90^\circ C$ (línea roja). El pico en color azul corresponde con el plano (011) de la fase monoclinica del VO_2 . El pico de difracción en color rojo corresponde con el plano (110) de la fase tetragonal del VO_2	69
3.17. a) Espectros de reflectancia obtenidos experimentalmente del cristal fotónico ($\Lambda = 5$, $\lambda_0 = 700\text{ nm}$) (línea negra) y del compuesto VO_2-PSi a temperatura ambiente (línea azul), a $90^\circ C$ (línea roja) y a temperatura ambiente después de haber calentado la muestra (línea verde). b) Espectros teóricos del cristal fotónico (en línea negra), y del compuesto a temperatura ambiente (línea azul) y a $90^\circ C$ (línea roja).	71
3.18. a), c) Espectros de reflectancia obtenidos experimentalmente del cristal fotónico ($\Lambda = 10$, $\lambda_0 = 750\text{ nm}$) (línea negra) y del compuesto a temperatura ambiente (línea azul), a $90^\circ C$ (línea roja) y enfriar la muestra a temperatura ambiente (línea verde). b), d) Espectros teóricos del cristal fotónico (en línea negra) y del compuesto a temperatura ambiente (línea azul) y a $90^\circ C$ (línea roja). La muestra tiene un depósito (arriba) y tres depósitos (abajo) de VO_2	73
3.19. Estructura cristalina del compuesto $K[HgI_3] \cdot H_2O$. En esta estructura se pueden observar los tetraedros de $[HgI_4]$ (en color naranja) y los elementos yodo (I , violeta), potasio (K , verde), oxígeno (O , rojo) e hidrógeno (H , verde pálido).	76
3.20. Gráficos elipsoidales de la unidad asimétrica para los modelos IAM (izquierda) y HAR (derecha), con un desplazamiento de los elipsoides a un nivel de probabilidad del 85%. Para el refinamiento por IAM, los átomos de H isotrópicos se muestran como esferas de radio arbitrario, mientras que para el modelo HAR se muestran con sus parámetros de desplazamiento atómico (ADPs, por sus siglas en inglés) refinados.	77
3.21. Mapa de densidad de deformación dinámica IAM-HAR en el plano de la molécula de agua, los contornos del isonivel para la densidad positiva ($e^-/\text{\AA}^3$) se muestran como líneas continuas de color azul, mientras que los contornos del isonivel para la densidad negativa se muestran como discontinuas de color rojo.	78
3.22. Mapa tridimensional del laplaciano de la densidad electrónica en las proximidades de la molécula de agua (derecha), a un nivel de $\pm 0.25 e^-/\text{\AA}^5$. Las isosuperficies positivas (verde) muestran dónde se produce el agotamiento de la densidad electrónica (regiones de orbitales atómicos de valencia), mientras que las negativas (rojo) muestran regiones donde se acumula la densidad electrónica (densidades de energía de los enlaces de electrones).	79

Lista de tablas

2.1. Parámetros del ataque electroquímico, pesos de la muestras durante el análisis gravimétrico y porosidad (P) y espesor (d) de la muestras obtenidas por medio de este método.	37
3.1. Densidad de corriente y tiempo de ataque utilizados durante la fabricación de las muestras M1 y M2, así como porosidad (P) y espesor (d) de la muestras obtenidos por medio de gravimetría y perfilometría.	50
3.2. Tamaño de cristalito (D), micro-deformaciones (ε), separación intercrystalina promedio (R) y la densidad de dislocación (δ) para los tetrayodomercuros antes y después de las medidas de DSC.	59
3.3. Detalles experimentales del refinamiento (HAR) para el $K[HgI_3] \cdot H_2O$. . .	81

Resumen

El cambio de color en los materiales termocrómicos se debe a la variación de sus propiedades ópticas como función de la temperatura. Por otra parte, los cristales fotónicos son materiales nanoestructurados que pueden modificar la forma en que se refleja y transmite una onda electromagnética al interactuar con ellos. Por lo anterior, surge la posibilidad de sintetizar compósitos formados por estos materiales pudiendo controlar sus propiedades ópticas y térmicas en un rango de frecuencias deseado.

En este trabajo de tesis se realizó un estudio de los materiales termocrómicos: dióxido de vanadio (VO_2) y los tetrayodomercuros de cobre y de plata ($(Ag, Cu)_2HgI_4$), así como de compósitos formados por cristales fotónicos basados en silicio poroso (PSi) y VO_2 . Se observó una diferencia en la estabilidad de los tetrayodomercuros, siendo el compuesto con plata el más estable en comparación con el de cobre que presentó una pérdida de cristalinidad. Adicionalmente como resultado de la síntesis de monocristales de Ag_2HgI_4 , se obtuvieron monocristales de $K[HgI_3] \cdot H_2O$ como subproducto. Utilizando el refinamiento de átomos de Hirshfeld (HAR), en lugar del modelo de átomos independientes (IAM) utilizado comunmente, se logró obtener un mejor refinamiento de este material comparado con el ya reportado en las bases de datos cristalográficas.

Por otro lado, se llevó a cabo un estudio experimental de monocapas de (PSi) para obtener sus parámetros básicos como la porosidad y espesor. Usando la aproximación de medio efectivo (EMA) de Bruggeman para el índice de refracción, fue posible comparar los espectros de reflexión teóricos con los obtenidos de manera experimental. La EMA consideró inclusiones de aire tanto esféricas como elipsoidales. La comparación entre los espectros de reflexión muestra que las inclusiones elipsoidales son las que mejor ajustan los espectros de reflexión experimental. Además, se analizó el comportamiento óptico de compósitos VO_2-PSi . Estos presentaron una discrepancia entre los resultados teóricos y experimentales de los espectros de reflexión, misma que se atribuye a la presencia del material termocrómico en toda la estructura del PSi , y no sólo en su superficie, como fue modelado teóricamente. Tanto los compósitos como las monocapas fueron modelados de manera teórica utilizando el método de la matriz de transferencia.

Abstract

The color change in thermochromic materials is due to the variation of their optical properties as a function of temperature. On the other hand, photonic crystals are nanostructured materials that can modify the electromagnetic wave reflection and transmission when interacting with them. Therefore, the possibility of synthesizing composites formed by these materials arises, controlling their optical and thermic properties in the desired frequency range.

In this thesis work, we studied the thermochromic materials: vanadium dioxide (VO_2) and tetraiodomercurates of copper and silver ($(Ag, Cu)_2HgI_4$), and also the composites formed by porous silicon (PSi) and VO_2 . A difference was observed in the tetraiodomercurates stability, being the silver compound more stable than the copper one, which showed less crystallinity as a function of temperature cycling. In addition, as a result of Ag_2HgI_4 single crystals synthesis process, $K[HgI_3] \cdot H_2O$ single crystals were obtained as a by-product. Using the Hirshfeld (HAR) atom refinement, instead of the commonly used independent atoms model (IAM), a better refinement was obtained for $K[HgI_3] \cdot H_2O$ when comparing with the reported one in the crystallographic database.

On the other hand, an experimental single layer PSi study was performed to obtain their basic parameters such as porosity and thickness. Using Bruggeman's effective medium approximation (EMA) for the refractive index, it was possible to compare the theoretical reflection spectra with those obtained experimentally. The EMA was used considering two types of air inclusions: spherical and ellipsoidal. The comparison between the reflection spectra showed that the ellipsoidal inclusions are the best to fit the experimental ones. In addition, the optical behavior of $VO_2 - PSi$ composites was analyzed. There is a discrepancy between the theoretical and experimental reflection spectra attributed to the presence of the thermochromic material in the whole PSi structure, and not only on the surface, as considered in the theoretical model. The transfer matrix was used to model both the composites and the composites and the PSi single layers.

Introducción

Los materiales cromogénicos son aquellos que presentan cambios en sus propiedades ópticas debidos a un estímulo externo. Los más comunes de estos fenómenos son los fotocromicos, termocromicos y electrocromicos en los cuales el estímulo externo es la variación de la intensidad de la luz (fotones), cambios en la temperatura o un campo eléctrico aplicado, respectivamente [1]. Los materiales termocromicos son entonces aquellos que cambian su color en función de la temperatura y los más conocidos lo hacen de forma gradual. El fenómeno termocromico discontinuo involucra un cambio estructural de fase a cierta temperatura crítica de transición. Dicho cambio de fase puede ser de primer o segundo orden, así como también reversible o irreversible dependiendo de la termodinámica que gobierne la transición [2]. Ejemplos de materiales termocromicos, actualmente bajo investigación, son el VO_2 y $(Ag, Cu)_2HgI_4$ debido a sus propiedades ópticas de alto impacto en estructuras fotónicas.

El VO_2 experimenta una transición metal-semiconductor (SMT, por sus siglas en inglés) de primer orden [3, 4] acompañada por una cristalográfica, también conocida como de fase estructural (SPT, por las siglas en inglés) a una temperatura de transición (T_C) de $\sim 68^\circ\text{C}$. La SPT ocurre desde una estructura cristalina monoclinica $VO_2(M)$ (con el grupo espacial $P2_1/c$) de baja temperatura hasta una fase tetragonal rutilo $VO_2(R)$ (con grupo espacial $P4_2/mnm$) de alta, es decir, por arriba de su temperatura de transición, que se caracteriza por una distorsión de la red de los átomos de vanadio a lo largo del eje-c [5–7]. Por otro lado, la SMT induce cambios en la resistividad de 4 a 5 órdenes de magnitud. El VO_2 en su estado semiconductor ($T > T_C$) permite el paso de luz en el cercano infrarrojo (NIR) y por arriba de T_C , en la fase metálica, hay un bloqueo de la luz NIR, lo que permite diseñar interruptores ópticos [8]. Además, se ha demostrado que puede existir un control

de la polarización de la luz en un amplio rango espectral mediante una capa uniforme de VO_2 a medida que experimenta una SMT [9]. Los cambios en los índices de refracción crean cambios de fase desiguales en los componentes de polarización s (transversal eléctrica, TE) y p (transversal magnética, TM) de la luz incidente, y la rotación de la polarización lineal muestra la modulación de intensidad en un factor de 10^3 cuando se transmiten a través de polarizadores. Esto hace posibles los dispositivos de rotación de polarización tan delgados como 50 nm que pueden ser activados térmica, óptica o eléctricamente.

Los cambios dramáticos en la absorción asociados con la transición del VO_2 , combinados con la posibilidad de una modulación ultrarrápida, hacen del este material un candidato atractivo para la próxima generación de componentes ópticos integrados para aplicaciones de banda ancha. Los moduladores compactos basados en dióxido de vanadio y litografiados en silicio han sido fabricados como un paso hacia la integración de dispositivos basados en este material termocrómico sobre una plataforma fotónica de Si. Para un modulador con una longitud de dispositivo activa de $2 \mu m$, se ha observado una modulación óptica inducida térmicamente de un modo de guía de ondas confinada mayor a 6.5 dB localizada en $\lambda = 1550$ nm, con una pérdida por inserción, es decir, una atenuación de la señal de 2 dB [10]. Un aumento de 16 veces en la absorción de VO_2 a lo largo de la transición de fase permite que el modulador funcione como un dispositivo efectivo de paso único que es compacto y de banda ancha, en contraste con los diseños basados en el interferómetro y resonador Mach-Zehnder (MZI) [11]. Las simulaciones electromagnéticas indican que incluso una modulación más profunda es posible con geometrías de dispositivo modificadas.

La transición de semiconductor a metal en el VO_2 tiene un gran impacto en las propiedades ópticas y ha motivado la integración de este tipo de materiales en estructuras fotónicas de silicio [12–14]. La transición de fase causa cambios del índice de refracción por $\Delta n > -1.06 + i2.62$ entre la estructura cristalina monoclinica a temperatura ambiente y la de rutilo a $100^\circ C$ [12]. Estos cambios son muy grandes en comparación con la variación de las propiedades ópticas en materiales ópticos no lineales, como el niobato de litio ($LiNbO_3$) y el titanato de bario ($BaTiO_3$). Por lo tanto, pueden utilizarse para conmutadores ópticos ultracompactos, como resonadores de anillo con un diámetro de solo $3 \mu m$ [13, 14].

Por otro lado, los compuestos $(Ag, Cu)_2HgI_4$ conocidos como sólidos electrolíticos expe-

rimentan una transición ‘superiónica’ a una temperatura de aproximadamente 50 °C para Ag_2HgI_4 , y de 69 °C para Cu_2HgI_4 , en la cual permiten el movimiento rápido de iones sin necesidad de un líquido. La transición de fase es provocada por un cambio de su estructura cristalina, desde la baja temperatura (fase- β) con celdas unitarias doble zinc-blenda, y con los grupos espaciales $I\bar{4}$ para el β - Ag_2HgI_4 y $I\bar{4}2m$ para el β - Cu_2HgI_4 [15, 16], hasta una fase de alta temperatura (fase- α) isoestructural en ambos casos del tipo cúbico zincblenda distorsionada con grupo el espacial $I\bar{4}3m$ [17]. La transición además va acompañada por un cambio abrupto de color amarillo a anaranjado en el Ag_2HgI_4 y de rojo a café oscuro en el Cu_2HgI_4 .

Por otra parte, es bien conocido que los cristales fotónicos (CF), nanoestructuras ópticas ordenadas, permiten controlar el transporte de fotones de tal forma que se crea una banda prohibida fotónica de forma análoga a como se crea una banda prohibida electrónica en los semiconductores. Esto los hace atractivos en optoelectrónica, sistemas termo-fotovoltaicos, bio-sensores o sistemas de almacenamiento de energía como en baterías de litio [18]. El arreglo estructural consiste en variaciones periódicas de la función dieléctrica en una escala de longitud nanométrica que puede variar en longitudes de onda desde el UV hasta IR [19].

Los cambios de periodicidad se pueden realizar a lo largo de una, dos o tres direcciones en el espacio, generando así CF’s 1D, 2D y 3D. Los cristales fotónicos existen en la naturaleza en diferentes materiales tales como en los ópalos de gemas y escarabajos, plumas de aves o alas de mariposas, etc. En este tipo de materiales el color es debido a la interacción de la luz con sus estructuras fotónicas y no a la absorción y reflexión de determinadas longitudes de onda por el material. Los cristales fotónicos artificiales en una dimensión pueden elaborarse mediante la formación de capas con distinto índice de refracción repetidas de manera periódica. En dos dimensiones la fabricación es análoga a los 1D salvo que en este caso se crea un mallado y no sólo capas de diferente índice de refracción. En tres dimensiones, la fabricación de cristales fotónicos se lleva a cabo por el autoensamble de esferas de silicio, conocidas como ópalos de dióxido de silicio (SiO_2).

Este último tipo de construcción artificial ha ganado mucha popularidad debido a la relativa sencillez en su formación, los bajos costos y sobre todo a la alta área superficial (hasta 1600 m^2/g) que promueve la dispersión y distribución homogénea de diferentes ele-

mentos o compuestos sobre su superficie [20]. Un ejemplo de ello es la incorporación de nanopartículas magnéticas en sitios intersticiales de los ópalos [21].

Otra forma de fabricar CF's tanto en una como en dos dimensiones es con el silicio poroso *PSi*. En 1990 L. Canham [22], observó que el silicio cristalino tratado con un ácido fuerte como el ácido fluorhídrico (HF) se vuelve muy poroso y presenta además fotoluminiscencia a temperatura ambiente y en diferentes intervalos de energía, especialmente en la región visible-IR. El *PSi* tiene una estructura nanocrystalina tipo esponja con columnas y poros interconectados entre si, que se caracteriza por presentar una alta área superficial específica de alrededor de $400 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. En este caso la modificación de sus propiedades ópticas se realiza mediante la formación de poros con cavidades de diferente espesor y anchura que pueden variar desde unos pocos nanómetros (microporos), yendo hasta algunas decenas (mesoporos) o incluso llegar hasta las microcavidades (macroporos). También se pueden formar estructuras con monocapas o multicapas mediante el método de anodización electroquímica. Para todo esto se debe tener un control en los parámetros de crecimiento, es decir, usar determinada resistividad de las obleas de silicio, concentración de HF y etanol, cambios de densidad de corriente para controlar el tamaño del poro y el tiempo de ataque. Al ser un proceso auto-limitante, una vez que se han formado los poros y se cambian las condiciones de corriente para formar una nueva capa, la capa o capas anteriores ya no se verán alteradas en el proceso de formación contigua [23]. En esta dirección, este proyecto de tesis busca depositar los diferentes materiales termocrómicos en los cristales fotónicos basados en *PSi* con la finalidad de modular las propiedades ópticas de los materiales compósitos al variar la temperatura.

Para comparar la respuesta óptica experimental y teórica de estos materiales, se hará uso del método de la matriz de transferencia. En el caso ideal de capas perfectas, dicha aproximación se cumple ya que describen la respuesta óptica del sistema global en términos del comportamiento de la luz en capas continuas.

La presente tesis se encuentra dividida en 4 capítulos, como se describen a continuación. En el primer capítulo se realiza una investigación de la literatura acerca de los materiales termocrómicos, en especial del dióxido de vanadio (VO_2) y los tetrayodomercuros de cobre y de plata ($(Ag, Cu)_2HgI_4$), así como de los cristales fotónicos, en especial de los

unidimensionales (1D), las recientes investigaciones acerca de estos materiales, así como la teoría respecto a los cristales fotónicos.

En el segundo capítulo se describen los métodos de fabricación para la obtención de los materiales termocrómicos y cristales fotónicos de interés. De igual manera se realiza una breve descripción acerca de los equipos y su funcionamiento con los cuales se llevó a cabo la caracterización de dichos materiales.

En el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos durante este trabajo, además de una discusión a profundidad de los mismos. Este capítulo se encuentra dividido en secciones correspondientes al estudio teórico-experimental de monocapas de silicio poroso (*PSi*), de estudios acerca de la estabilidad de los materiales Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 en polvo, así como de análisis de compósitos $VO_2 - PSi$ de manera experimental como teórica. Por último, se aborda el análisis de monocristales de $K[HgI_3] \cdot H_2O$, obtenidos como subproducto en la fabricación de monocristales de Ag_2HgI_4 . Dichos monocristales fueron utilizados para comparar dos modelos de refinamiento considerando densidades electrónicas esféricas y no esféricas. Finalmente, en el último capítulo se presentan las principales conclusiones.

Justificación

Existe una continua tendencia por miniaturizar los sistemas de comunicación. Esto automáticamente induce a la idea de un incremento en la rapidez de la transferencia de la información mediante el uso de fotones en vez de electrones como los portadores de la misma. Sin embargo, mientras el uso de la electrónica está muy controlado al día de hoy, el de la fotónica es relativamente nuevo y presenta aún bastantes dificultades. El futuro de los circuitos integrados está entonces enfocado en la investigación de cristales fotónicos. Es por ello que se propone el desarrollo de dispositivos multifuncionales que maximicen o modifiquen las propiedades fotónicas mediante la formación de compósitos con materiales termocrómicos y cristales fotónicos, particularmente usando los materiales termocrómicos depositados sobre silicio poroso con lo que se pueda modular las propiedades ópticas con la

temperatura.

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar compósitos formados por materiales termocrómicos (VO_2 , Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4) depositados en cristales fotónicos 1D basados en silicio poroso y estudiar sus propiedades ópticas en función de la temperatura y la frecuencia.

Objetivos específicos

- Preparación de los materiales termocrómicos (VO_2 , Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 por el método de solución química.
- Identificar las fases cristalinas del VO_2 , Ag_2HgI_4 , Cu_2HgI_4 sobre y por debajo de sus respectivas temperaturas de transición usando difracción de rayos-X. Esta identificación permitirá ampliar la discusión existente en la literatura sobre la estructura que adoptan los tetrayodomercuros de cobre o plata en altas y bajas temperaturas. Además permitirá verificar que el VO_2 se encuentre en el estado de oxidación deseado y en la fase monoclinica termocrómica.
- Fabricar los cristales fotónicos de PSi por ataque electroquímico para formar posteriormente los materiales compósitos al depositar los materiales termocrómicos sobre los cristales fotónicos.
- Estudiar la morfología y microestructura tanto de los materiales termocrómicos, cristales fotónicos y de los compósitos.
- Caracterizar la reflectancia de los materiales Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 , además de los compósitos $VO_2 - PSi$ en función de la temperatura. Con este estudio se pretende

profundizar en el comportamiento de los materiales al cambiar de fase, así como determinar su estabilidad mediante el cambio de fase de manera continua.

- Realizar un estudio teórico de las propiedades ópticas de los compósitos y capas de *PSi* usando el método de matriz de transferencia y la aproximación de medio efectivo de Bruggeman. En el caso del estudio de las capas de *PSi* se consideraron inclusiones esféricas y elipsoidales en la aproximación de Bruggeman.

Capítulo 1

Antecedentes

El estudio de los materiales termocrómicos ha tenido un auge debido a la potencial aplicación en dispositivos de sensado, así como en la fabricación de ventanas inteligentes que impiden el paso de la luz infrarroja. Por otra parte, los cristales fotónicos son atractivos debido a que permiten controlar el transporte de los fotones que inciden sobre ellos. En este capítulo se presenta una perspectiva general de la literatura disponible acerca de estos materiales.

1.1. Materiales termocrómicos

El termocromismo es la propiedad de ciertos materiales para mostrar un cambio en sus propiedades ópticas en un cierto rango o a una determinada temperatura de transición (o temperatura crítica, T_c), y es característica de cada material. En otras palabras, el termocromismo son los cambios dependientes de la temperatura en las propiedades ópticas de un material. Es posible modificar esta temperatura de transición mediante distintos métodos dependiendo del tipo de material, por ejemplo, en los materiales termocrómicos de óxidos metálicos que presentan una transición metal-semiconductor al alcanzar una temperatura crítica, T_c , se puede realizar a través de un dopaje del material [24].

Típicamente el efecto termocrómico ocurre en un rango de temperaturas donde es observado como un cambio de color de manera gradual. A este tipo de efecto se le conoce como *termocromismo continuo*. Por otra parte, el *termocromismo discontinuo* ocurre a una determinada temperatura crítica. Aquí las propiedades ópticas del material experimentan un

cambio de manera abrupta. Este tipo de termocromismo involucra de manera simultánea un cambio de fase estructural al alcanzar la temperatura de transición. Este cambio de fase puede ser de primer o segundo orden, dependiendo de la termodinámica del sistema [2].

Actualmente, los materiales termocrómicos están recibiendo una atención considerable debido a sus aplicaciones en ciencias de la vida [25], en la detección de velocidad y temperatura de un flujo de agua [26], así como su potencial para aplicaciones tecnológicas como termómetros, sensores de temperatura, electrodomésticos, señales de advertencia, etc [1]. Además de los óxidos inorgánicos, diferentes compuestos por ejemplo: cristales líquidos, polímeros conjugados, colorantes leuco, son comúnmente conocidos por exhibir un cambio de color de manera reversible con la temperatura [27].

1.1.1. Óxidos de Vanadio

El diagrama de fases vanadio-oxígeno (V-O) contiene una basta diversidad de óxidos de vanadio como se muestra en la figura 1.1 [28]. Estos distintos óxidos pueden ser primarios o mixtos, i. e., pueden existir en estados de valencia simple o mixtos al formar los óxidos. Lo anterior es debido a la disposición del vanadio para admitir diferentes estados de oxidación, los cuales van desde el V(0) en su estado elemental hasta el V(V) cuando se encuentra totalmente oxidado [29].

Los óxidos de vanadio tales como VO , V_2O_3 , VO_2 y V_2O_5 tienen un sólo estado de oxidación (+2, +3, +4 y +5, respectivamente), mientras que algunos otros como V_3O_5 , V_3O_6 , V_4O_7 , V_6O_{11} , V_6O_{13} , etc., permanecen en estados de valencia mixta, es decir, cuentan con más de un estado de oxidación [30,31]. A pesar de las diferencias en sus estados de oxidación, estos óxidos se pueden categorizar bajo las series homólogas denominadas Magnéli (V_nO_{2n-1}) y Wadsley (V_nO_{2n+1}) [32,33].

Los óxidos de vanadio, materiales con una fuerte correlación electrón-electrón, mostraron cambios notables en sus propiedades eléctricas desde un estado aislante hasta un estado metálico mediante la aplicación de un estímulo externo. Este cambio en la conductividad eléctrica de los óxidos de vanadio normalmente se relaciona con una transición metal-semiconductor (SMT), también conocida como una transición metal-aislante (MIT) [34].

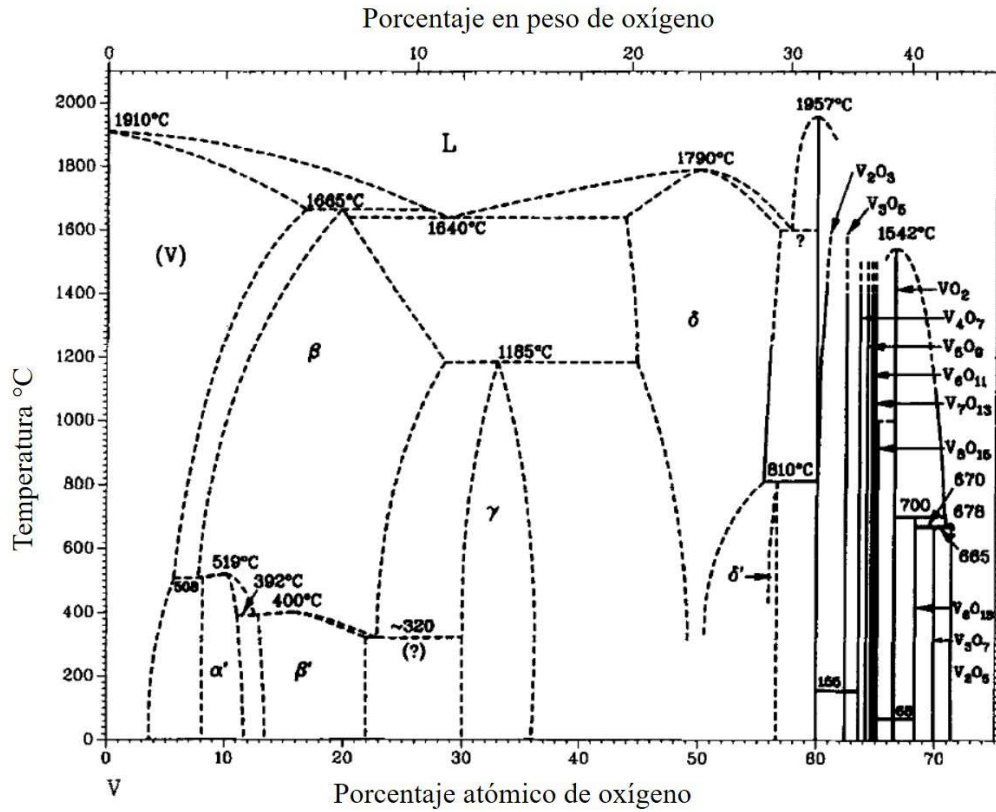


Figura 1.1: Diagrama de fases V-O [28]

La mayoría de los óxidos de vanadio con fase Magnéli experimentan una SMT a diferentes temperaturas de transición [35]. En la figura 1.2 se presentan ejemplos típicos de la fase Magnéli de óxidos de vanadio y sus correspondientes temperaturas a las cuales ocurre su SMT [36].

Los compuestos relacionados con el vanadio han recibido una atención considerable durante décadas debido a sus interesantes propiedades químicas y físicas, lo cual los hace atractivos para un amplio rango de aplicaciones. El V_2O_5 y el VO_2 son materiales cromogénicos bastante estudiados capaces de responder a diversos estímulos externos, como radiación electromagnética, temperatura y carga eléctrica [37,38]. El dióxido de vanadio en su fase monoclinica, denominada M1, y los óxidos V_2O_5 , V_3O_7 , V_4O_9 y V_6O_{13} con estructura de capas se han utilizado en la elaboración de cátodos para baterías de iones de litio [39–42].

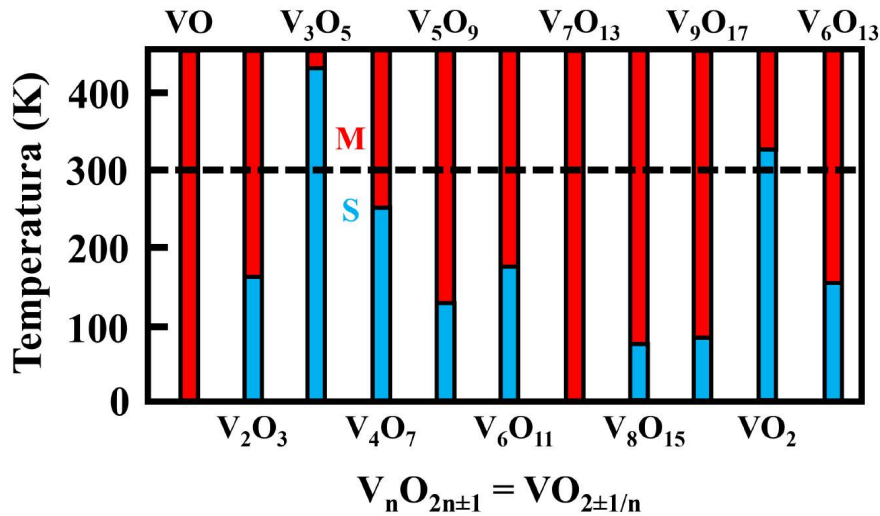


Figura 1.2: Temperaturas de la transición metal-semiconductor (barras: roja-azul, respectivamente) de las fases Magnéli de los óxidos de vanadio y la fase Wadsley del V_6O_{13} [36].

Por otra parte, se ha reportado el uso de óxidos de vanadio como sensores para distintos compuestos, como el uso del VO_2 para el sensado de metano [43] y del V_2O_5 para el etanol y el amoníaco [44, 45]. La transición metal semiconductor observada en algunas fases de óxidos de vanadio, como VO_2 y V_2O_3 se empleó para el desarrollo de electrónica de alta velocidad [46, 47], como memorias resistivas de acceso aleatorio e interruptores de efecto de campo [48, 49].

Entre las diversas especies de óxidos de vanadio, el V_2O_3 y VO_2 han ganado una considerable atención atribuida a sus propiedades excepcionales de conmutación eléctrica. Al ser materiales termocrómicos, el cambio en la temperatura afecta sus propiedades electrónicas que pueden variar hasta en cinco órdenes de magnitud al sobrepasar su temperatura de transición, lo que los hace unos candidatos excepcionales para aplicaciones de interruptores eléctricos.

1.1.2. Estructura y transición metal-semiconductor en el VO_2

Desde el descubrimiento de su comportamiento semiconductor-metal en 1959 [3], el VO_2 ha sido ampliamente estudiado sobre los demás óxidos de vanadio que exhiben esta

transición de fase debido a su baja temperatura de transición, cercana a la temperatura ambiente, y a la variedad de estímulos externos a los cuales este óxido responde [38]. Esta versatilidad hace del dióxido de vanadio un material promisorio para el desarrollo de una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas como: ventanas inteligentes, switches y moduladores de luz termo-ópticos, medios de almacenamiento de energía y sensores de temperatura [50–57].

Varias fases del dióxido de vanadio han sido reportadas, entre las que se encuentran las fases monoclinicas $VO_2(M_1)$ y $VO_2(M_2)$ con los grupos espaciales $(P2_1/C)$ y $(C2/m)$ [31,58], las tetragonales $VO_2(R)$ y $VO_2(A)$ con grupo espacial $(P4_2/mnm)$ y $(P4_2/nmc)$, respectivamente [59,60], y las triclinicas $VO_2(P^*(2))$ y $VO_2(C)$ [61,62]. A pesar de las diferentes fases en las que se puede encontrar este compuesto, únicamente la del VO_2 tipo rutilo exhibe un fenómeno SMT reversible cuando la temperatura a la que es sometido sobrepasa su T_c de 68°C [3].

La transición metal-semiconductor en el VO_2 es acompañada por una estructural (SPT), desde su fase de baja temperatura a una superior a su temperatura crítica. En la fase metálica, el VO_2 posee una estructura cristalina tetragonal tipo Rutilo, $VO_2(R)$, con el grupo espacial $P4_2/mnm$ (#136) y parámetros de red $a = b \approx 4.55 \text{ \AA}$ y $c \approx 2.85 \text{ \AA}$. Mientras que en la semiconductor, esto es por debajo de T_c , tiene una estructura cristalina monoclinica, $VO_2(M1)$, con el grupo espacial $P2_1/C$ (#14) y constantes de red: $a \approx 5.75 \text{ \AA}$, $b \approx 4.53 \text{ \AA}$, $c \approx 5.38 \text{ \AA}$ y $\beta \approx 122.6^\circ$ [31]. En la estructura tetragonal (R), los iones de vanadio se encuentran alineados a lo largo del eje c , con una distancia contigua entre enlaces V-V de $\approx 2.85 \text{ \AA}$ [59,63]. Por lo tanto, todos los átomos del vanadio metálico en esta cadena lineal tienen un igual número de electrones en su orbital d , resultando en un comportamiento conductor del material con una resistividad de aproximadamente $10^{-6} \Omega m$. Por otra parte, la estructura monoclinica, $VO_2(M1)$, se caracteriza por tener el doble del volumen en su celda unitaria que el VO_2 (R) así como una distorsión en la distancia de los enlaces V-V sobre el eje c . La transición de fase de una estructura de alta simetría, como lo es la estructura tetragonal, a una estructura de baja simetría, como la monoclinica, genera una desviación en la posición de los átomos de vanadio. Lo anterior origina una dimerización creando un patrón zig-zag en la cadena de átomos de vanadio a lo largo del eje c con dos diferentes distancias V-V con valores de $\approx 3.12 \text{ \AA}$ y $\approx 2.65 \text{ \AA}$ entre los átomos de vanadio cercanos (figura1.3).

Este patrón de dimerización localiza a los electrones del orbital d dentro del dímero, dando como resultado un comportamiento semiconductor del VO_2 con una resistividad del orden $0.1^{-6} \Omega m$. Por otra parte, el cambio de fase estructural modifica la estructura de bandas electrónica cercana a la energía de Fermí (E_f) en el VO_2 (figura 1.3, derecha).

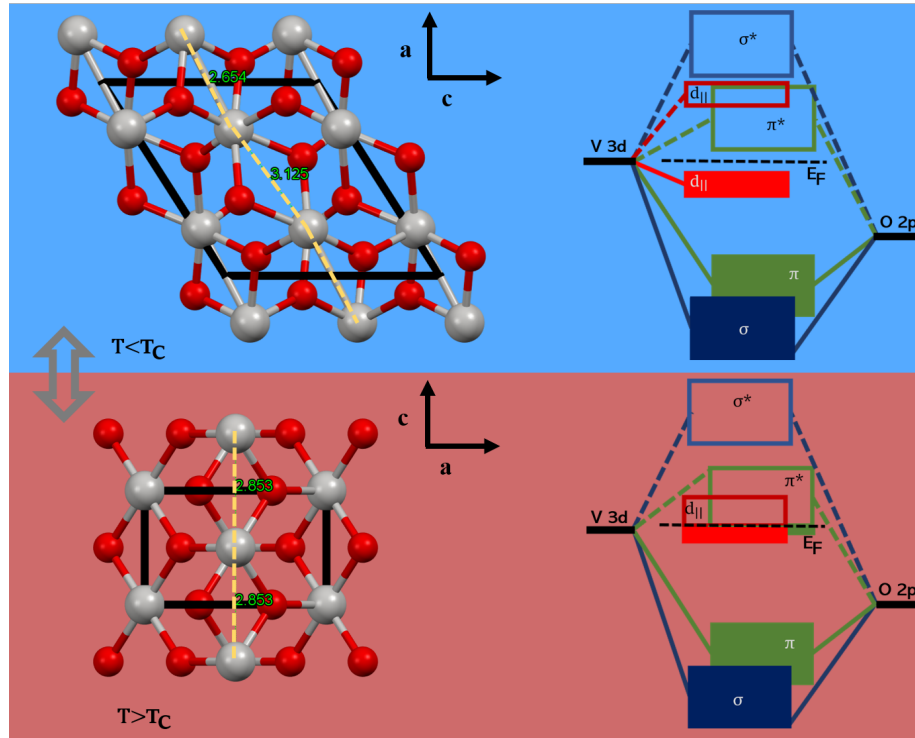


Figura 1.3: Esquemas de la transición de fase estructural (SPT, izquierda) y semiconductor-metal (SMT, derecha) del VO_2 .

Siguiendo el modelo teórico de Goodenough [5], se obtiene que el VO_2 tiene una estructura monoclinica (M1) en su fase de baja temperatura y una tetragonal (R) por encima de su T_c . De acuerdo a este modelo, el orbital molecular V $3d$ se divide en los estados de simetría, e_g y t_{2g} , en respuesta a la coordinación octaédrica con los átomos de oxígeno. Debido al componente ortorrómbico del campo cristalino local, los estados t_{2g} se dividen en dos orbitales d_π y un orbital $d_{||}$. La fase Rutilo del VO_2 forma un enlace π y un anti enlace π^* entre los orbitales de V y O, además de un anti enlace $d_{||}$ entre los orbitales V adyacentes (figura 1.3, inferior derecha). A pesar que la fase $VO_2(R)$ tiene una energía de banda prohibida aproximadamente de 2.5 eV entre las bandas π^* y $d_{||}$ y las bandas π y d_σ ,

un traslape entre las bandas π^* y d_{\parallel} parcialmente llenas, y el nivel de energía de Fermi que se encuentra cercano a este traslapamiento, provocan en el material un comportamiento tipo conductor. En la fase monoclinica, $VO_2(M1)$, la distorsión en forma de zig-zag cambia la coordinación octaédrica del V con los átomos de oxígeno, lo que produce un incremento en el traslapamiento de π en los orbitales V-O, por lo que el nivel del anti enlace π (π^*) se mueve hacia un nivel de energía superior. El cambio significativo de la banda estructural, divide d_{\parallel} en una de enlace d_{\parallel} y otra de anti enlace d_{\parallel}^* . El resultado de la separación de la banda d_{\parallel} en dos componentes genera una banda prohibida estrecha de 0.7 eV entre los enlaces π y d_{\parallel} , lo que induce un comportamiento tipo aislante en la fase $VO_2(M1)$ [34].

1.2. Electrolitos sólidos

Los electrolitos sólidos conocidos popularmente como conductores superiónicos se conocen desde el siglo XIX [64]. Un conductor iónico es un material que puede conducir electricidad debido a la migración de iones a través de su estructura. Los materiales sólidos son, en su mayoría, malos conductores iónicos debido a que tiene altas energías de activación para la migración iónica y/o una falta de sitios vacíos para que los iones se muevan. No obstante, ciertos sólidos conducen bien los iones, estos se conocen como conductores de iones rápidos. Las conductividades de estos materiales son típicamente del rango de 10^{-3} a 10^1 S/cm a temperatura ambiente y sus estructuras tienen características especiales, lo que permite un movimiento relativamente fácil de un grupo de iones entre sitios. Si el mecanismo de conducción es únicamente iónico, dichos materiales se denominan electrolitos sólidos. Si el material presenta una conducción electrónica significativa, se denominan conductores mixtos.

Los electrolitos sólidos del tipo A_2BI_4 ($A = Ag/Cu$, $B = Hg$) son considerados como modelos para el estudio de las transiciones de fase a un estado de alta conductividad iónica. Durante la transición de fase superiónica se asume que la subred de yoduro permanece inalterable, mientras que en la superiónica los iones A^+ , B^{2+} y las vacancias estequiométricas V_A^+ se encuentran distribuidas de manera aleatoria dentro de la misma subred cristalina. El comportamiento anterior determina la alta conductividad del compuesto [65]. Estos materiales han adquirido importancia industrial como medios de grabación, particularmente en la región del infrarrojo [66,67].

1.2.1. Tetrayodomercuratos de cobre y de plata ($(Ag, Cu)_2HgI_4$)

El mercurio (II) forma complejos fuertes con los iones I^- , en especial con el anión tetrayodomercurato (II), $(HgI_4)^{2-}$. Este anión tiene diversas aplicaciones, especialmente en la separación de iones en Hg^{II} o en el análisis complexométrico, el cual se basa en la formación de compuestos poco disociados, como los halogenuros de mercurio, y sirve para determinar la mezcla de diferentes iones metálicos en una solución. La formación de precipitados con amoníaco y con alcaloides ha dado lugar a ensayos para estas especies químicas (reactivos de Neßler y Mayer, respectivamente). Otros usos del $(HgI_4)^{2-}$ están asociados con la formación de precipitados con cationes como Ag^I , Hg^I , Tl^I , Cu^I o Pb^{II} . La alta constante de estabilidad del anión complejo $(HgI_4)^{2-}$, $\beta_4 = 6.31 \times 10^{29}$, sugiere que los precipitados formados con cationes monovalentes estarían formados por los correspondientes tetrayodomercuratos (II) metálicos $M_2(HgI_4)$, manteniendo de esta forma el anión complejo inalterado. Sin embargo, no puede pasarse por alto la posible precipitación de algunos yoduros simples insolubles (por ejemplo, Hg_2I_2 , HgI_2 , AgI) [68].

Los electrolitos sólidos Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 presentan un cambio estructural y eléctrico acompañado de una variación en su color a una temperatura crítica de 50°C y 69°C respectivamente [69, 70]. El tetrayodomercurato de plata tiene una variación en color que va de amarillo a un color naranja, mientras que el tetrayodomercurato de cobre varía de un color rojo a un café intenso [69].

Estos materiales han atraído la atención debido a su transición superiónica y su baja temperatura de transición, cercana a la temperatura ambiente. En su fase de baja temperatura, llamada fase- β , ambos tetrayodomercuratos tienen un arreglo f.c.c. ligeramente distorsionado en la matriz del I^- y los $2 \times Ag^+/Cu^+$, $1 \times Hg^{2+}$ y las vacancias están ordenadas sobre los sitios tetraédricos en un arreglo tipo zinc-blenda con distintos grupos espaciales. El β - Ag_2HgI_4 posee el grupo espacial $I\bar{4}$ y constantes de red: $a, b \approx 6.317 \text{ \AA}$ y $c \approx 12.366 \text{ \AA}$, mientras que el β - Cu_2HgI_4 el grupo espacial $I4\bar{2}m$ y constantes de red $a, b \approx 6.092 \text{ \AA}$ y $c \approx 12.243 \text{ \AA}$ respectivamente [71]; sin embargo, al pasar a su fase de alta temperatura (fase- α) ambos materiales poseen una estructura del tipo cúbico zinc-blenda desordenada con el mismo grupo espacial $I\bar{4}3mm$ y parámetros de red $a = b = c \approx 6.35 \text{ \AA}$ [72]. En su fase- α , la subred de los aniones I^- mantienen el arreglo f.c.c., mientras que los $2 \times M^+$,

$1 \times Hg^{2+}$ y las vacancias se distribuyen aleatoriamente sobre los cuatro sitios tetraédricos. A pesar del debate acerca de su estructura en su fase de alta temperatura, se ha mostrado que es isoestructural [16, 72, 73] con las especies de cation (Ag^+ y Hg^{2+}) desordenadas de manera azarosa sobre los sitios tetraédricos en el arreglo zinc-blenda [17]. En la figura 1.4 se presenta la transición $\beta \rightarrow \alpha$ de estos materiales, la fase desordenada es representada como un “traslape” de especies Hg y Ag/Cu en las posiciones correspondientes a estos elementos.

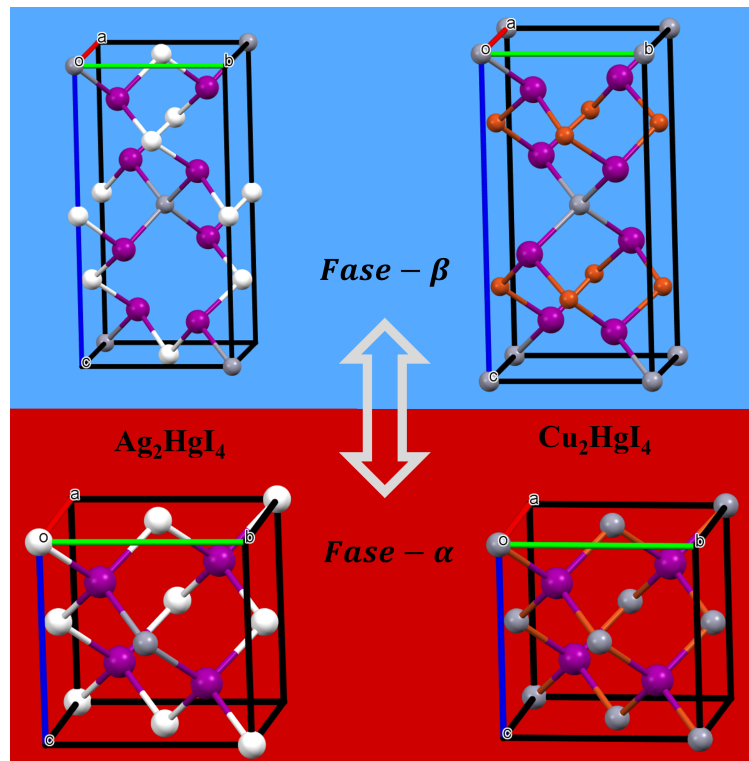


Figura 1.4: Esquemas de la transición de fase $\beta \rightarrow \alpha$ (izquierda) del Ag_2HgI_4 y (derecha) del Cu_2HgI_4 . El I está representado en color morado, el Hg en color gris, el Cu en color naranja y la Ag en color blanco. En la fase- α de Ag_2HgI_4 se oculta una Ag para mostrar como se intercambian estas dos posiciones por Ag y Hg , lo cual ocurre también en el caso del Cu_2HgI_4 .

1.2.2. Transición de fase orden-desorden

Varios conductores superiónicos tienen una o más transiciones de fase a temperaturas inferiores a su punto de fusión. Estas están divididas en dos categorías [74]: Las

de tipo I son de primer orden, con un calor latente, y presentan una discontinuidad en su conductividad iónica, que es usualmente grande. Las de este tipo involucran un cambio de simetría en su estructura cristalina. Por otra parte, las de tipo II son de segundo orden con una divergencia en ley de potencia en el calor específico y exhiben una conductividad iónica continua durante su transición aunque pueden existir cambios en su energía de activación. Dado que son de segundo orden, las transiciones de tipo II no implican un cambio de simetría más que una transición orden-desorden en la subred que contiene a los iones conductores [75].

Existen dos excepciones a lo mencionado anteriormente, los tetrayodomercuros de cobre y de plata (Ag_2HgI_4 , Cu_2HgI_4). Estos materiales tienen una transición de tipo I, es decir, presentan una conductividad iónica discontinua que no está asociada con un cambio de simetría en la subred del anión; sin embargo, este cambio de simetría si está presente en la subred del catión. Por otro lado, las transiciones tipo II tienen únicamente una transición orden-desorden, en las que sí existe un cambio de simetría en la estructura cristalina. Lo anterior significa que la transición orden-desorden de la subred del catión es de primer orden [75]. Por otra parte, la transición de fase del Ag_2HgI_4 a 54°C tiene un calor específico con una forma de lambda, característico de las transiciones de segundo orden; sin embargo, su conductividad iónica es discontinua. En la usual transición orden-desorden, los cationes se encuentran desordenados en muchos (~ 3) sitios por ion, contrario a lo encontrado en este material, donde los cationes solamente tienen cuatro disponibles [74]. El modelo del Hamiltoniano de la red de gas ha podido explicar con éxito la termodinámica de las transiciones de tipo II y su cambio característico en la energía de activación; empero, al utilizarlo para analizar estos materiales, se ha encontrado que tienen una transición de segundo orden. Sin embargo, al considerar que la estructura de estos compuestos tiene dos especies de iones desordenados en lugar de una sola, el modelo predice una transición de fase de primer orden [74, 76–78].

Otro tipo de transición orden-desorden se da en minerales y aleaciones [79]. El ordenamiento en minerales puede involucrar un cambio en la simetría del cristal o mantener inalterada su simetría. Thompson [80] definió estos casos como ordenamiento convergente y no convergente. En el ordenamiento convergente, dos o más sitios cristalográficos se vuelven simétricamente equivalentes al tener una ocupación promedio idéntica y la transición

orden-desorden es vinculada con un cambio de simetría a una transición de fase discreta. Esto generalmente ocurre a una temperatura fija, la temperatura de transición (T_c), o en un diagrama de fases a una determinada composición en una solución sólida, definida por las energías libres relativas de las dos fases. En el ordenamiento no convergente, los sitios atómicos en los cuales ocurre el desordenamiento no son simétricamente equivalentes, incluso cuando las ocupaciones son idénticas en cada uno. Al tener una simetría no equivalente, no se presenta un cambio de simetría, por lo tanto no existe una transición de fase.

1.3. Cristales Fotónicos

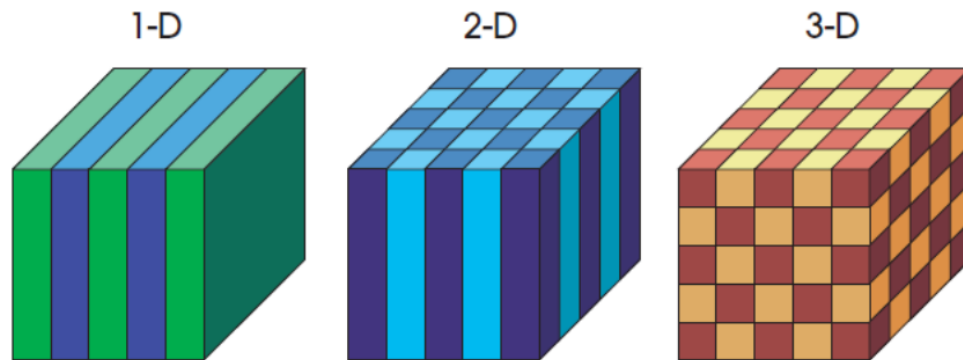


Figura 1.5: Esquema de cristales fotónicos en una (1D), dos (2D) y tres (3D) dimensiones, los diferentes colores corresponden a materiales con distintas constantes dieléctricas [81].

Un cristal fotónico es un sistema compuesto de materiales con diferente constante dieléctrica, los cuales varían de forma periódica. La dimensión del cristal fotónico concuerda con el número de direcciones espaciales en las cuales el material tiene una periodicidad (Fig 1.5). Esta variación periódica origina bandas prohibidas en los estados fotónicos del sistema de forma similar a los electrones en un sólido cristalino cuando varía un potencial electrónico. Las características fotónicas del sistema se encontrarán en un determinado rango del espectro electromagnético, dependiendo de donde se produzca la periodicidad, por ejemplo, si la variación se encuentra en el de milímetros, sus propiedades se encontrarán en la región de microondas; si se encuentra en el de micrómetros, sus propiedades se recorrerán a la región visible-infrarrojo. Esta característica de los cristales fotónicos es fundamental debido

a que se trata de una teoría escalable: Un cristal fotónico, con periodicidad Λ y frecuencia ω , va a tener un ancho de banda prohibido caracterizado por $\Delta\omega$. Si se escala en un factor λ , su correspondiente banda prohibida estará definida por $\Delta\omega/\Lambda$ [81].

Una importante semejanza entre los cristales clásicos y los cristales fotónicos es la capacidad de producir estados de defectos en el interior de la banda fotónica prohibida. Análogo al dopaje de un semiconductor con impurezas donadoras o aceptoras para crear estados en la banda prohibida, tipo n o tipo p, en el caso de los cristales fotónicos es necesario incluir defectos en la estructura dieléctrica para poder generar estados en el interior de la banda fotónica prohibida [81]. Este tipo de defectos pueden ser de dos tipos: dieléctricos o de aire.

1.3.1. Parámetros de un cristal fotónico

Existe un conjunto de parámetros para definir un cristal fotónico, y que definen sus propiedades fotónicas. Estos parámetros se describen a continuación:

- *Estructura cristalina o simetría.* Es la manera en que se modulan las constantes dieléctricas dentro del cristal en su dimensión espacial.
- *Topología.* Posterior al diseño de la estructura, es fundamental conocer la forma de modulación periódica teniendo en cuenta el arreglo de los centros dispersores o zonas de alto índice de refracción. Existen dos grandes tipos:
 - *Cermet.* Los centros dispersores se encuentran aislados entre ellos, empero, embebidos en un material de bajo índice de refracción.
 - *Malla.* Contrario al tipo *Cermet*, los dispersores se encuentran interpenetrados formando un medio continuo o red.
- *Contraste de índices.* Es la razón de los índices de refracción mayor y menor del sistema. Un elevado contraste propicia unas notorias propiedades fotónicas.
- *Factor de llenado.* Es el cociente del volumen que ocupa el material dispersor y el volumen total del sistema.

1.3.2. Estructura de bandas fotónicas

La modulación periódica del índice de refracción en un cristal fotónico establece una estructura de banda fotónica, la cual determina la forma de propagación de los fotones dentro del material.

La propagación de las ondas electromagnéticas en cualquier medio material está descrita por las ecuaciones de Maxwell [81] .

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J},$$

donde \mathbf{E} y \mathbf{H} son los vectores de campo eléctrico y magnético respectivamente, estos son utilizados frecuentemente para describir el campo electromagnético, \mathbf{D} el de desplazamiento eléctrico, \mathbf{B} el de inducción magnética, ρ la densidad de carga eléctrica y \mathbf{J} la densidad de corriente. En el caso de materiales dieléctricos nos encontramos en ausencia de cargas y corrientes, por lo que $\rho = 0$ y $\mathbf{J} = 0$.

Para resolver estas ecuaciones se suele utilizar una serie de aproximaciones como: suponer una respuesta lineal del sistema al campo magnético aplicado, por lo que $\mathbf{D} = \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}$ y $\mathbf{B} = \mu(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{H}$. Si acotamos la zona de trabajo dentro del régimen no dispersivo del material, se puede despreciar la variación de la función dieléctrica en función de la frecuencia, es decir, $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r})$. Por último, se consideran materiales cuya permeabilidad magnética sea próxima a la unidad, $\mu = 1$, que resulta en $\mathbf{B} = \mathbf{H}$.

Al expresar los campos electromagnéticos de manera armónica, ($\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t}$), se pueden expresar las ecuaciones de Maxwell sin su dependencia temporal.

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{i\omega}{c} \mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{D}(\mathbf{r}) = 0,$$

y pueden ser escritas de manera desacoplada de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \nabla \times \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right] &= \frac{\omega^2}{c} \mathbf{H}(\mathbf{r}), & \nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) &= 0, \\ \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}), & \nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})] &= 0, \end{aligned} \tag{1.3}$$

de esta manera se obtienen las ecuaciones que describen los campos en medios materiales, sin tomar en cuenta ninguna consideración acerca del carácter periódico del material a estudiar. En este caso es necesario considerar la periodicidad de la función dieléctrica en el sistema, de modo que $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, donde \mathbf{R} es un vector de la red de Bravais. Debido a esta periodicidad del sistema se puede hacer uso del teorema de Bloch-Floquet. En el se menciona que los autovalores son funciones de Bloch y de sus autovalores correspondientes, $\omega = \omega(\mathbf{k})$, se obtiene relación de dispersión o estructura de bandas correspondiente.

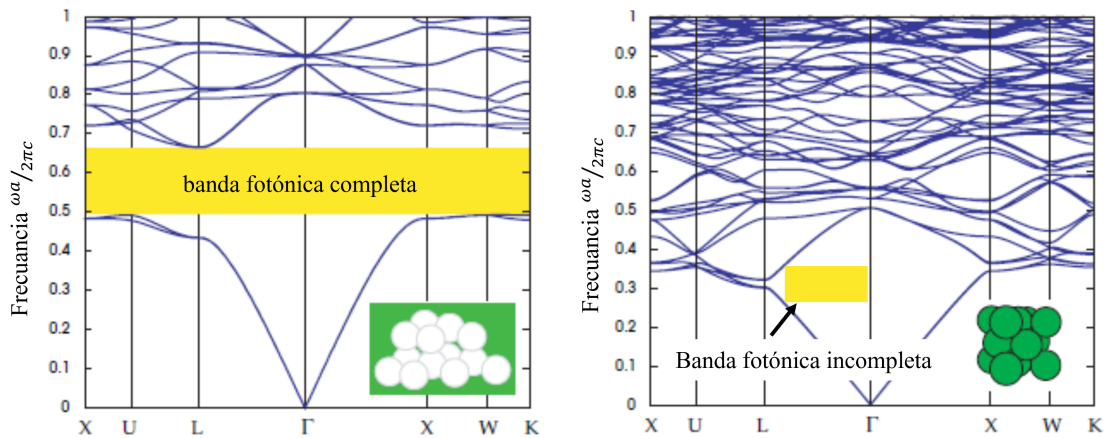


Figura 1.6: Diferencias entre banda fotónica completa (arreglo tipo diamante) e incompleta (arreglo fcc) [81].

Cuando la posición energética de la banda fotónica prohibida es dependiente de su dirección de propagación, se denomina incompleta. Cuando es independiente de su dirección de propagación, se denomina completa (figura 1.6). De lo anterior se deduce que los cristales fotónicos 3D son los más propensos a tener bandas completas. Debido a que estas abren límites de la zona de Brillouin, determinadas simetrías favorecen la creación de de bandas completas. En en el caso de cristales fotónicos en tres dimensiones, la estructura cúbica

centrada en las caras (fcc) con un arreglo tipo diamante es la más apropiada.

1.3.3. Métodos de fabricación

La naturaleza nos ha proporcionado diversos ejemplos de cristales fotónicos, estos se encuentran presentes en la superficie periódicamente nanoestructurada de algunos animales y piedras preciosas, como se puede apreciar en la figura 1.7. En un intento de emular la naturaleza, se han logrado fabricar cristales fotónicos en sus distintas dimensiones (1-, 2- o 3-D) con diferentes configuraciones, como lo son: microcavidades, guías de onda, películas delgadas multicapa, losas y geometrías porosas [82]. Aunado a lo anterior, distintos materiales se han utilizado para la elaboración de cristales fotónicos como el silicio, el vidrio y algunos polímeros y coloides (Tabla 1 en [82]).

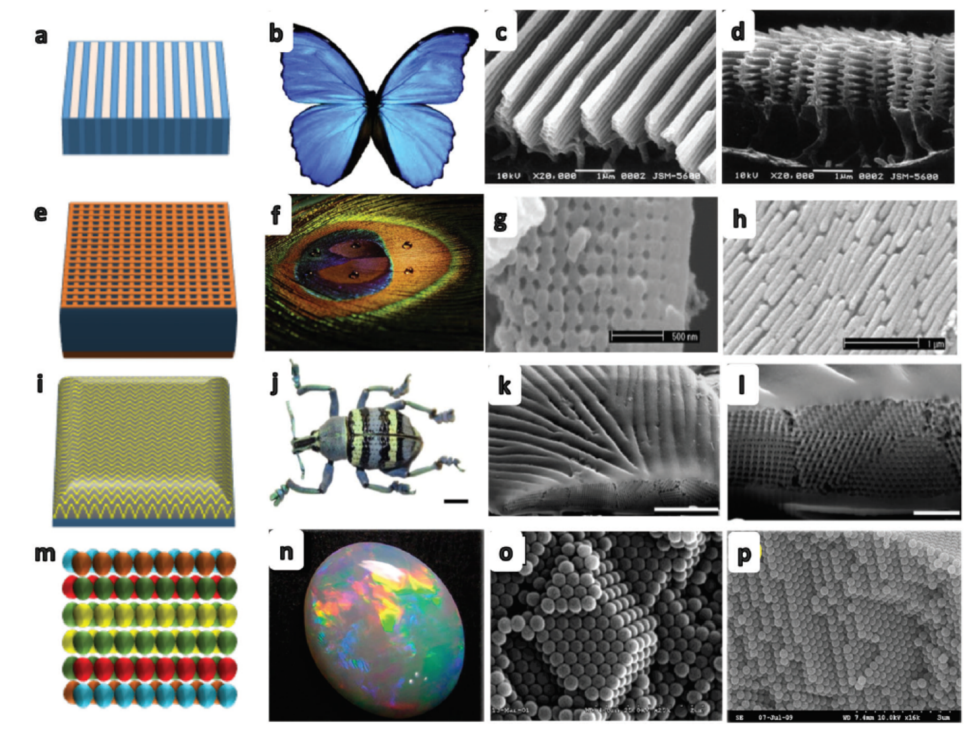


Figura 1.7: Estructuras de CF que se encuentran comúnmente en la naturaleza. Las filas corresponden de manera descendente con CF: 1D, 2D, 3D y estructuras coloidales (ópalos), respectivamente [82].

Los métodos empleados para la fabricación de las estructuras fotónicas han sido variados, separados en dos enfoques: ascendentes y descendentes. Los métodos ascendentes son principalmente técnicas de autoensamblaje que consisten en la transferencia de un coloide, de una solución a su autoensamblado sobre una superficie [83]. En este tipo de métodos se incluyen técnicas como sedimentación, recubrimiento por inmersión y depósito vertical. En los métodos descendentes se incluyen métodos de litografía o ataque electroquímico [84, 85].

Uno de los métodos para la fabricación de cristales fotónicos 1D, basados en silicio, consiste en la elaboración de arreglos multicapa de silicio con distinta porosidad. El silicio poroso fue descubierto en la década de los 50's por Ulhir [86], durante sus estudios de electropulido en obleas de silicio cristalino (*Sic*) utilizando un ataque electroquímico con soluciones de ácido fluorhídrico (*HF*).

Dado que los mecanismos para la fabricación de *PSi* se producen únicamente en la interfaz *Sic*/electrolito [86], es posible fabricar estructuras multicapa basadas en *PSi* con características distintas entre las capas. El crecimiento de multicapas de *PSi* se consigue intercambiando la densidad de corriente aplicada junto con el tiempo de ataque, modificando de esta manera la porosidad y espesor de cada capa.

1.4. El método de la matriz de transferencia

Los materiales en película delgada se encuentran presentes en una inmensidad de aplicaciones debido a que las avanzadas técnicas de depósito nos permiten tener un control óptimo en la síntesis de estos materiales. Los compósitos multicapa tienen aplicaciones de diversa índole como filtros ópticos, recubrimientos antireflejantes o interferómetros Fabry-Pérot, entre otros [82].

El método de la matriz de transferencia (TMM) nos permite analizar el comportamiento de los materiales o compósitos en película delgada en diversas configuraciones como películas simples, compósitos multicapa o cristales fotónicos en sus diversas estructuras (espejos de Bragg, microcavidades, estructuras Fibonacci, etc.), de acuerdo a la reflexión, transmisión, absorción y distribución del campo electromagnético [87]. Este método ha mostrado ser útil para el cálculo de estructura de bandas en cristales fotónicos perfectos, así como el modelaje

de gradientes de porosidad y espesor. En este trabajo se asume una variación en el índice de refracción normal a la estructura multicapa y una onda incidente plana, monocromática y linealmente polarizada (s o p) con respecto al plano de incidencia.

1.4.1. Propagación de ondas s y p entre dos medios

Al incidir una onda plana en la interfaz entre dos medios, con propiedades dieléctricas distintas, usualmente se separa en dos: una transmitida que se propaga a través del segundo medio y otra reflejada que retorna y se difunde dentro del primero. Al considerar una onda electromagnética incidente, esta tendrá a su vez dos componentes: una eléctrica y otra magnética, las cuales son ortogonales entre si y perpendiculares a la dirección de propagación.

La onda s , también conocida como onda TE , es transversal al plano de incidencia (en este caso, de acuerdo figura 1.8 a), el plano zx). La totalidad de los vectores de campo eléctrico (\mathbf{E}) son perpendiculares al plano de incidencia, mientras que los del magnético (\mathbf{H}) son elegidos de manera que se obtenga un flujo positivo en la dirección del vector de onda (\mathbf{k}). La magnitud de los vectores de campo magnético se puede expresar en términos de los vectores \mathbf{E} y \mathbf{k} de la siguiente forma:

$$\mathbf{H} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{E}}{k}, \quad (1.4)$$

donde ε y μ son la permitividad y permeabilidad del medio respectivamente y k es el número de onda. Al imponer las condiciones límite en las componentes tangenciales de los vectores \mathbf{E} y \mathbf{H} , las cuales requieren que \mathbf{E}_x , \mathbf{E}_y , \mathbf{H}_x y \mathbf{H}_y sean continuos en la interfaz $z = 0$, se obtiene para las ondas s

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{1s} + \mathbf{E}'_{1s} &= \mathbf{E}_{2s} + \mathbf{E}'_{2s}, \\ \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}} (-\mathbf{E}_{1s} + \mathbf{E}'_{1s}) \cos \theta_1 &= \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\mu_2}} (-\mathbf{E}_{2s} + \mathbf{E}'_{2s}) \cos \theta_2, \end{aligned} \quad (1.5)$$

con θ_1 y θ_2 como los ángulos de los vectores \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 con respecto a la normal de la interfaz, y al reescribirlas en forma matricial

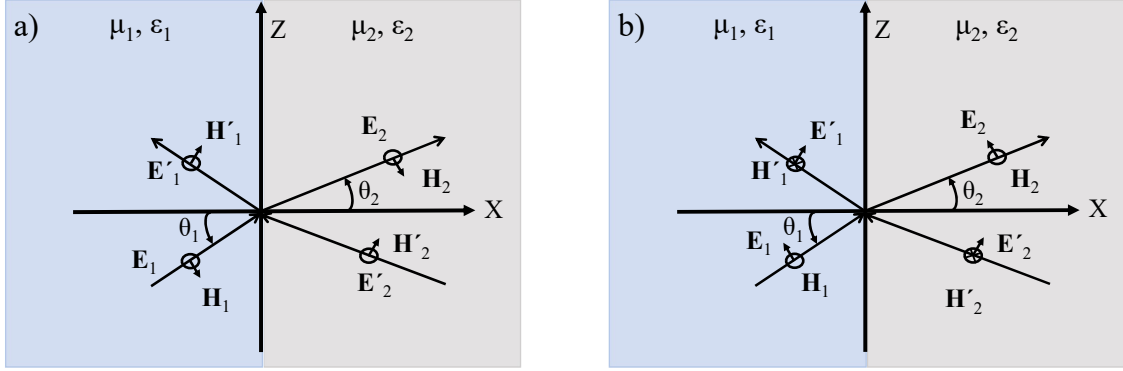


Figura 1.8: Reflexión y refracción de ondas: (a) TE y (b) TM.

$$\mathbf{D}_s(1) \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1s} \\ \mathbf{E}'_{1s} \end{pmatrix} = \mathbf{D}_s(2) \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{2s} \\ \mathbf{E}'_{2s} \end{pmatrix}, \quad (1.6)$$

$D_s(i)$ es la matriz dinámica de la onda s para el medio i ($i = 1, 2$) y tiene la forma

$$\mathbf{D}_s(i) = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{1} \\ n_i \cos \theta_i & -n_i \cos \theta_i \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, \quad (1.7)$$

donde $n_i = \sqrt{\epsilon_{ri}}$, es el índice de refracción asumiendo materiales no magnéticos ($\mu = \mu_0$). Si la luz incide desde el medio 1, los coeficientes de reflexión y transmisión para una interfaz entre dos medios con distintas propiedades dieléctricas son

$$r_s = \left(\frac{\mathbf{E}'_{1s}}{\mathbf{E}_{1s}} \right)_{E'_{2s}=0}, \quad t_s = \left(\frac{\mathbf{E}'_{2s}}{\mathbf{E}_{1s}} \right)_{E'_{2s}=0}. \quad (1.8)$$

El término $E'_{2s} = 0$ significa que solamente existe la onda transmitida E_{2s} en el medio 2 debido a que la onda incidente se emitió desde el medio 1. De la definición de los coeficientes de reflexión y transmisión (1.8) y de las condiciones límite (1.5), podemos obtener

$$r_s = \left(\frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \right), \quad (1.9)$$

$$t_s = \left(\frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \right).$$

El procedimiento realizado para las ondas TE se lleva a cabo de manera similar que para las TM (p). En este tipo de ondas el vector \mathbf{H} es perpendicular al plano de incidencia. En este caso los vectores \mathbf{E} se encuentran en el plano de incidencia; se conserva la misma condición para los vectores \mathbf{H} que en el caso de las ondas TE e imponiendo la continuidad de \mathbf{E}_x y \mathbf{H}_y en la interfaz $z = 0$, se obtiene para las ondas p

$$\begin{aligned} (\mathbf{E}_{1p} + \mathbf{E}'_{1p}) \cos \theta_1 &= (\mathbf{E}_{2p} + \mathbf{E}'_{2p}) \cos \theta_2, \\ \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}} (-\mathbf{E}_{1s} + \mathbf{E}'_{1s}) &= \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\mu_2}} (-\mathbf{E}_{2s} + \mathbf{E}'_{2s}), \end{aligned} \quad (1.10)$$

y en su forma matricial

$$\mathbf{D}_p(1) \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1p} \\ \mathbf{E}'_{1p} \end{pmatrix} = \mathbf{D}_p(2) \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{2p} \\ \mathbf{E}'_{2p} \end{pmatrix}, \quad (1.11)$$

con la matriz dinámica para las ondas p para un medio i ($i = 1, 2$) de la forma

$$\mathbf{D}_p(i) = \begin{pmatrix} \cos \theta_i & \cos \theta_i \\ n_i & -n_i \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2. \quad (1.12)$$

Para una onda incidente proveniente del medio 1, los coeficientes de reflexión y transmisión para p , en el caso de una sola interface entre dos medios, es definida como

$$r_p = \left(\frac{\mathbf{E}'_{1s}}{E_{1s}} \right)_{E'_{2p}=0}, \quad t_s = \left(\frac{\mathbf{E}'_{2p}}{E_{1ps}} \right)_{E'_{2p}=0}, \quad (1.13)$$

de igual manera que en el caso de las ondas TE , $E'_{2p} = 0$ significa que solamente existe la E_{2p} en el medio 2 debido a que proviene del 1. De (1.13) y (1.10) obtenemos

$$r_p = \left(\frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \right), \tag{1.14}$$

$$t_p = \left(\frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \right).$$

Las ecuaciones (1.8) y (1.13) son conocidas como las *ecuaciones de Fresnel*, $r_{s/p}$ son los coeficientes de reflexión y $t_{s/p}$ los coeficientes de transmisión de Fresnel. Estos coeficientes se pueden relacionar con la reflectancia y transmitancia del medio mediante las ecuaciones:

$$R_{s,p} = |r_{s,p}|^2, \quad T_{s,p} = \frac{n_2 \cos \theta_2 |t_{s,p}|^2}{n_1 \cos \theta_1}. \tag{1.15}$$

1.4.2. Propagación de ondas s y p en medios multicapas

Ahora consideremos el caso de tres medios que puede ser visto como una capa entre dos medios semi-infinitos (figura 1.9, a)). Considerando a todos los medios como homogéneos e isotrópicos, toda la estructura dieléctrica puede ser descrita en función de su índice de refracción, por

$$n(x) = \begin{cases} n_1, & x < 0, \\ n_2, & 0 < x < d, \\ n_3, & d < x, \end{cases} \tag{1.16}$$

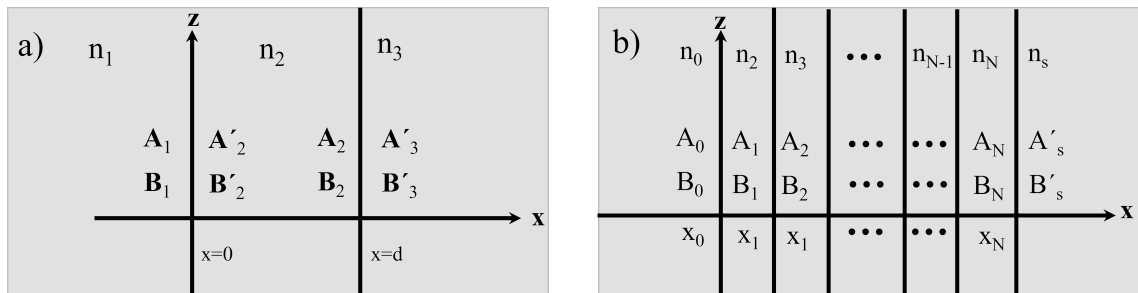


Figura 1.9: a) Capa delgada entre dos medios y b) medio multicapas.

donde n_i ($i = 1, 2, 3$) son los índices de refracción correspondientes a cada medio y d es el espesor de la capa. Si asumimos al plano xz como el plano de incidencia y un medio

homogéneo en la dirección z , el vector \mathbf{E} que satisface las ecuaciones de Maxwell puede ser de la forma

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(x) e^{i(\omega t - \beta z)}, \quad (1.17)$$

siendo ω la frecuencia y β la componente z del vector. En la ecuación (1.17), se asume a la onda electromagnética propagándose en el plano de incidencia (yx) y que el campo eléctrico puede ser s (con \mathbf{E} paralelo a y y \mathbf{H} a x) o p (con \mathbf{H} paralelo a y). De manera similar al caso anterior, en el que se considera la interacción de dos medios en la interfaz de estos, el campo eléctrico va a consistir de una onda viajando a la derecha y otra onda viajando a la izquierda de manera que puede ser escrito como

$$\mathbf{E}(x) = R e^{-i\mathbf{k}_x x} + L e^{i\mathbf{k}_x x} \equiv A(x) + B(x), \quad (1.18)$$

con $\pm\mathbf{k}_x$ como los componentes x del vector de onda, R y L como las constantes en cada capa y $A(x)/B(x)$ como su amplitud viajando a derecha/izquierda. Una forma de ilustrar lo anterior es definiendo A_i , A'_i , B_i y B'_i en términos de la interfaz entre dos capas de la siguiente forma

$$\begin{aligned} A_1 &= A(0^-), \\ B_1 &= B(0^-), \\ A'_2 &= A(0^+), \\ B'_2 &= B(0^+), \\ A_2 &= A(d^-), \\ B_2 &= B(d^-), \\ A'_3 &= A(d^+), \\ B'_3 &= B(d^+), \end{aligned} \quad (1.19)$$

donde $(0^-, d^-)$ representan el lado izquierdo de la interfaz $x = (0, d)$, mientras que $(0^+, d^+)$ es el lado derecho de la interfaz $x = (0, d)$. Cabe notar que $\mathbf{E}(x)$ para la onda s es una función continua de x ; sin embargo, como resultado de la descomposición en la ec. 1.18, $A(x)$ y $B(x)$ no son continuas en las interfaces. Si representamos las amplitudes $A(x)$ y $B(x)$ como un vector columna, los vectores mostrados en la figura 1.9(a) van a estar relacionados de la

siguiente manera

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} &= D_1^{-1} D_2 \begin{pmatrix} A'_2 \\ B'_2 \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} A'_2 \\ B'_2 \end{pmatrix} &= P_2 \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\phi_2} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} &= D_2^{-1} D_3 \begin{pmatrix} A'_3 \\ B'_3 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (1.20)$$

donde D_1 , D_2 y D_3 son matrices dinámicas introducidas en la sección anterior y están dadas por las ecuaciones (1.7) y (1.12), donde $i = 1, 2, 3$ y θ_i es el ángulo de incidencia de cada capa, relacionado con β y \mathbf{k}_{ix} por

$$\beta = n_i \frac{\omega}{c} \sin \theta_i, \quad \mathbf{k}_{ix} = n_i \frac{\omega}{c} \cos \theta_i. \quad (1.21)$$

P_2 es la matriz de propagación de la onda a través de la capa con índice de refracción n_2 y ϕ_2 es definido de la forma

$$\phi_2 = \mathbf{k}_{2x} d = \frac{2\pi d}{\lambda} n_2 \cos \theta_2, \quad (1.22)$$

por lo tanto las amplitudes de las ondas iniciales y finales (A_1 , B_1 y A'_3 y B'_3 respectivamente) están relacionadas de la forma

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = D_1^{-1} D_2 P_2 D_2^{-1} D_3 \begin{pmatrix} A'_3 \\ B'_3 \end{pmatrix}. \quad (1.23)$$

Es importante notar que los vectores columna representan las amplitudes de la onda plana en cada capa y están relacionados por un producto de matrices 2×2 en secuencia. Cada lado de la interfaz está representado por una matriz dinámica y la capa es representada por una matriz de propagación. Este análisis se puede extender para el caso de estructuras multicapas, donde se tendrán N interfaces y $N + 1$ medios (figura 1.9 (b)). De manera

similar al caso de una capa entre dos medios, el vector \mathbf{E} que satisface las ecuaciones de Maxwell es el mismo que el de la ecuación (1.17) y la distribución del campo eléctrico se puede escribir como

$$E(x) = \begin{cases} A_0 e^{-i\mathbf{k}_{0x}(x-x_0)} + B_0 e^{-i\mathbf{k}_{0x}(x-x_0)}, & x < 0, \\ \vdots & \\ A_l e^{-i\mathbf{k}_{lx}(x-x_l)} + B_l e^{-i\mathbf{k}_{lx}(x-x_l)}, & x_{l-1} < x < x_l, \\ A'_s e^{-i\mathbf{k}_{sx}(x-x_N)} + B'_s e^{-i\mathbf{k}_{sx}(x-x_N)}, & x_N < x, \end{cases} \quad (1.24)$$

donde \mathbf{k}_{lx} es la componente x del vector de onda y esta relacionado con el ángulo θ_l de la forma

$$\mathbf{k}_{lx} = \left[(n_l \frac{\omega}{c})^2 - \beta^2 \right]^{1/2}, \quad l = 0, 1, \dots, N, s, \quad \mathbf{k}_{lx} = n_l \frac{\omega}{c} \cos \theta_l. \quad (1.25)$$

La interacción entre dos capas se puede representar en su forma matricial de la siguiente manera

$$\begin{pmatrix} A_l \\ B_l \end{pmatrix} = P_l D_l^{-1} D_{l+1} \begin{pmatrix} A'_{l+1} \\ B'_{l+1} \end{pmatrix}, \quad l = 1, 2, \dots, N. \quad (1.26)$$

donde $N + 1$ representa al medio s y las matrices D_l y P_l están dadas por las ecuaciones (1.7), (1.12) y (1.20). La relación entre el primer medio (A_0, B_0) y el último (A'_s, B'_s) en forma matricial es de la forma

$$\begin{pmatrix} A_l \\ B_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'_s \\ B'_s \end{pmatrix}. \quad (1.27)$$

La matriz M es conocida como la matriz de transferencia y contiene la información de las matrices dinámicas y de propagación de las N capas y es dada por

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = D_0^{-1} \left[\prod_{l=1}^N D_l P_l D_l^{-1} \right] D_s, \quad (1.28)$$

además sus elementos M_{ij} satisfacen

$$M_{21} = M_{12}^*, \quad M_{22} = M_{11}^*. \quad (1.29)$$

Al considerar una onda que incide en el medio 0 y se propaga a través de la estructura, la reflectancia y transmitancia del sistema en términos de la matriz 2×2 se obtienen de la siguiente forma

$$R = |r|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2, \quad (1.30)$$

$$T = \frac{n_s \cos \theta_s}{n_0 \cos \theta_0} |t|^2 = \frac{|M|}{|M_{11}|},$$

y por conservación de energía, para un material no absorbente $R + T = 1$.

Capítulo 2

Métodos de síntesis

Existen varios métodos para obtener tanto los materiales termocrómicos VO_2 y $(Ag, Cu)_2HgI_4$, como cristales fotónicos. El VO_2 se puede fabricar mediante pulverización catódica, depósito en fase vapor (CVD), por laser pulsado (PLD), sol-gel, entre otros. En el caso de los materiales termocrómicos $(Ag, Cu)_2HgI_4$, se emplean procesos como reacción en estado sólido y soluciones químicas, tanto en polvo como en monocristales. Por otra parte, los cristales fotónicos se pueden fabricar mediante técnicas de autoensamblado, como sedimentación y depósito vertical, o grabado, como lo son métodos de litografía y ataque electroquímico. En este trabajo se optó por buscar los métodos que no requieren estrictas condiciones ambientales, por ejemplo alto vacío.

En este capítulo se describirán los métodos de síntesis empleados para fabricar los materiales que fueron utilizados durante este trabajo de tesis, así como una breve descripción de las técnicas de caracterización de las cuales se hizo uso.

2.1. Fabricación de silicio poroso

En la figura 2.1 se ilustra un sistema para la producción de PSi mediante ataque electroquímico. La capa de PSi se obtiene al pasar una corriente eléctrica por el sistema, donde la oblea de Sic se utiliza como ánodo y como cátodo un alambre de platino inmerso en un electrolito compuesto de $HF - etanol$.

El tamaño del poro y el porcentaje de porosidad de la capa pueden modificarse variando la

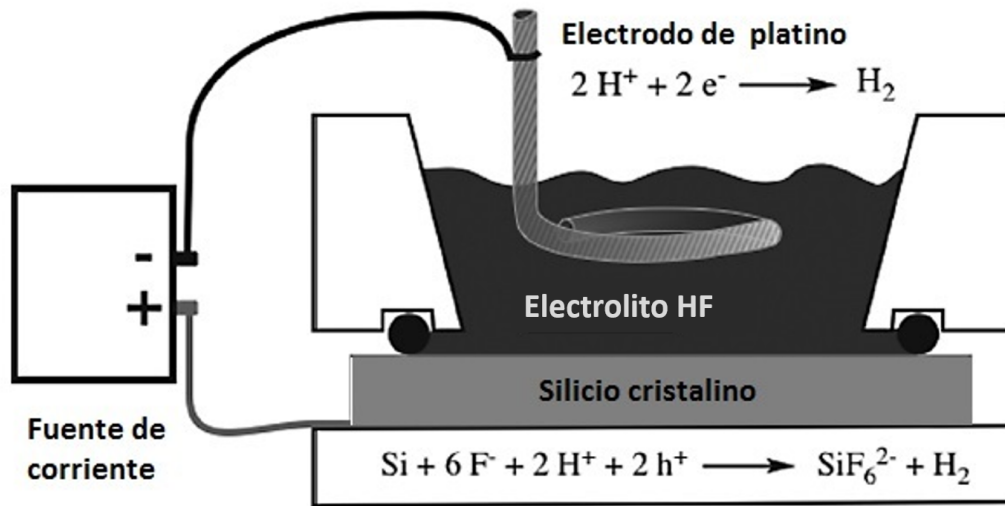


Figura 2.1: Celda electroquímica [86].

concentración de HF en el electrolito, la resistividad de la oblea (esto dependiendo del tipo de dopaje) y la densidad de corriente aplicada. LA IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) establece tres regímenes dependiendo del tamaño de poro, estos se clasifican en:

- **microporos:** para tamaños de poro inferiores a $2nm$
- **mesoporos:** su tamaño de poro se encuentra en un rango de $2nm < poro < 50nm$
- **macroporos:** el tamaño de poro es mayor a $50nm$

Hasta el momento se han propuesto una variedad de mecanismos para describir la formación de *PSi*; empero, el más aceptado es el propuesto por Lehmann y Gösele [88]. De acuerdo a esta propuesta, la formación de poros en el Si-c involucra enlaces entre el silicio y el hidrógeno ($Si - H$) en la interfaz Si-c/HF-etanol. Dichos enlaces producen una serie de ataques nucleófilos, es decir, ataques a los núcleos de los átomos de silicio debido a la atracción de electrones y huecos hacia la interfaz mencionada, esto como resultado de la corriente aplicada al sistema. Los ataques nucleófilos producen la liberación de un átomo de silicio del material en bruto, así como la fabricación de una molécula de hidrógeno (H_2), este proceso se esquematiza en la figura 2.2. El producto final da como resultado SiF_4 (gaseoso) que reacciona con dos HF para producir SiF_6^{2-} y dos protones (h^+). La reacción principal

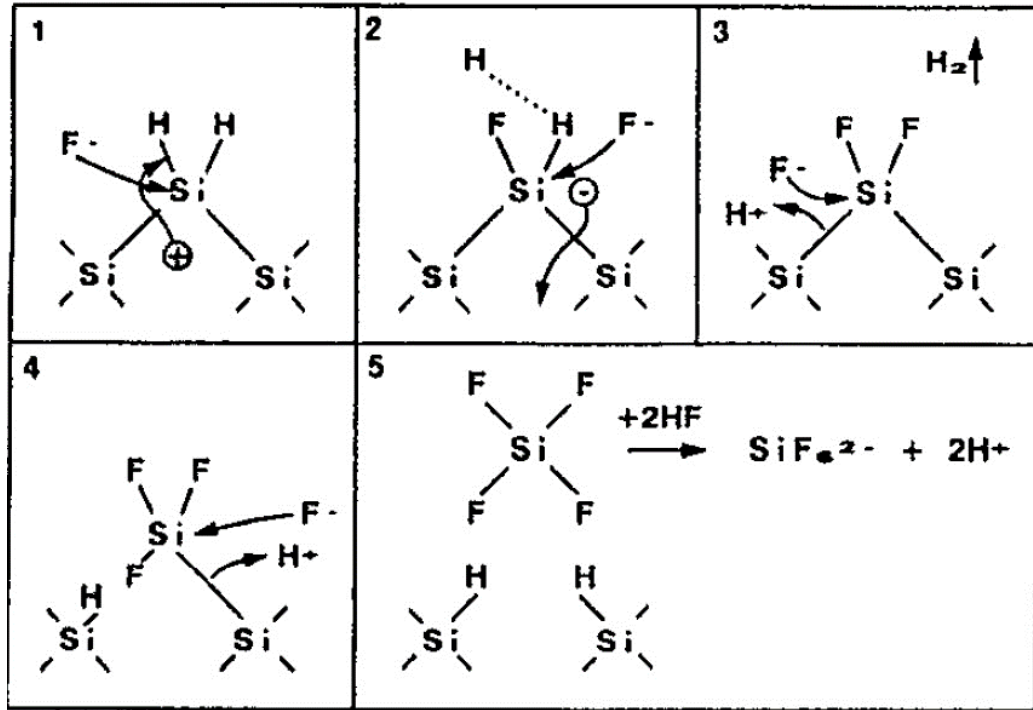
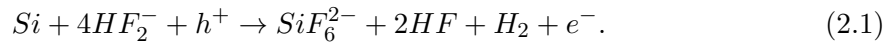


Figura 2.2: Esquema del mecanismo para la formación de poros [88].

durante el proceso de fabricación de poros es la siguiente [89]:



2.1.1. Determinación de capas porosas

Uno de los métodos comúnmente utilizados para determinar las propiedades de una capa de silicio poroso es el de gravimetría, debido a la facilidad con la que se puede llevar a cabo y mediante el cual las propiedades de una capa de silicio poroso, tales como su porosidad y espesor, pueden ser obtenidas pesando la muestra que contiene dicha capa en cada paso del proceso de fabricación [86]. El método gravimétrico se basa en la consideración de la porosidad (P) como la razón entre el volumen de los poros y el volumen total de la capa porosa:

$$P = \frac{v_{poros}}{v_{total}} \quad (2.2)$$

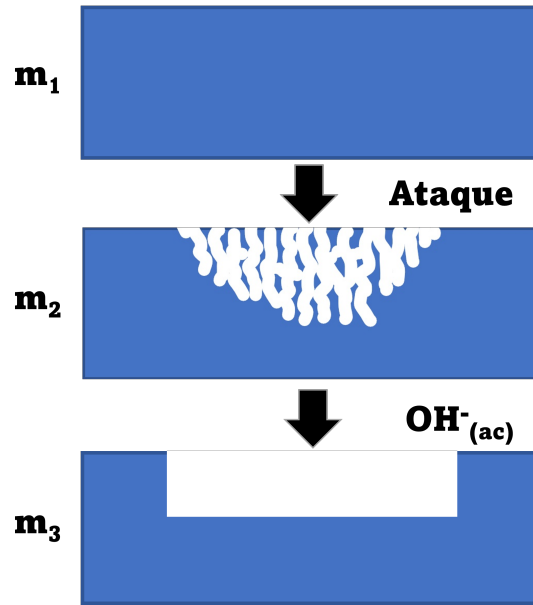


Figura 2.3: Esquema del método de gravimetría.

A saber, los pesos que requiere esta técnica son tres: el peso de la muestra antes de la fabricación de la capa porosa, m_1 , una vez realizada dicha capa (m_2) y finalmente el peso de la muestra sin la capa (m_3) (figura 2.3). La sustracción de la capa porosa se realiza por una disolución química de la misma. El volumen que ocupan los poros dentro de la capa se obtiene al suponer que el volumen de estos es igual al del silicio que se removió durante la realización de los poros, es decir, la masa de los poros es la diferencia de la masa que tiene la oblea antes (m_1) y después (m_2) de la fabricación de la capa porosa:

$$v_{poros} = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{Si}}, \quad (2.3)$$

donde ρ_{Si} es la densidad del silicio en bulto. El volumen aparente de la capa porosa (incluidos los poros) se determina considerando la masa de la oblea antes de realizar la capa porosa (m_1) y la masa después de retirarla (m_3):

$$v_{poros} = \frac{m_1 - m_3}{\rho_{Si}}, \quad (2.4)$$

sustituyendo las ecuaciones (2.3) y (2.4) en (2.2) se tiene:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}. \quad (2.5)$$

Cabe notar que la obtención de la porosidad mediante gravimetría es independiente de la densidad del material analizado, en este caso la del silicio ($\rho_{Si} = 2.33g*ml^{-1}$). La efectividad de este método involucra el manejo cuidadoso de las muestras y la precisión de su pesaje. A diferencia de la porosidad, el espesor (d) de la capa sí depende de la densidad del material y del área superficial donde se llevo a cabo la capa porosa:

$$d = \frac{m_1 - m_3}{A\rho_{Si}}, \quad (2.6)$$

donde A es el área en la cual se formó la capa porosa.

En este trabajo de tesis se realizaron monocapas de silicio poroso de distinto espesor y porosidad, así como cristales fotónicos con un arreglo tipo espejo de Bragg. Se utilizaron obleas tipo p (dopadas con boro), orientadas en el plano cristalino (100) con una resistividad de 0.001-0.005 Ωcm .

Para realizar el ataque electroquímico se usó una celda de teflón, además de un electrolito con $HF(40\%)$ y etanol (98.98%) en una proporción volumétrica 1:1. Como cátodo del sistema se utilizó un alambre de platino y como ánodo la superficie misma de las muestras. La interfaz donde la muestra y el electrolito están en contacto es sellada con un aro de plástico (O-ring), mientras que la parte posterior de la muestra se coloca sobre una barra de aluminio delgada para cerrar el circuito. La corriente eléctrica se aplicó a través de una fuente de corriente (KEYSIGHT B2961A) mediante una interfaz a un computadora para el correcto control de la corriente y el tiempo que esta se aplica al sistema durante la fabricación de cada capa.

Las capas de PSi se eliminaron utilizando una solución concentrada de hidróxido de sodio a 1 M ($NaOH$, 98%). Para obtener la porosidad y espesor de las capas se utilizó el

método gravimétrico y, en el caso del espesor, perfilometría. En la tabla 2.1 se presentan las condiciones de cada ataque electroquímico de las capas, así como los pesos obtenidos al realizar el método de gravimetría y los valores obtenidos de P y d . En el caso de los Espejos de Bragg se utilizaron corrientes de 1 mA y 180 mA con tiempos de 2.8 s y 23.7 s , respectivamente, manteniendo los parámetros del ataque electroquímico constantes.

Tabla 2.1: Parámetros del ataque electroquímico, pesos de la muestras durante el análisis gravimétrico y porosidad (P) y espesor (d) de la muestras obtenidas por medio de este método.

Muestras	M_1 g	M_2 g	M_3 g	I mA/cm^2	t min	Porosidad P	Espesor(d) nm
M1	0.4441	0.4437	0.4433	1	50	0.5	1819
M2	0.4591	0.457	0.4457	10	30	0.6323	7733

2.1.2. Aproximación del medio efectivo

Una aproximación del medio efectivo (EMA) es un método por el cual se puede tratar macroscópicamente un medio inhomogéneo, esto es, un medio en el cual propiedades como la conductividad (σ), la función dieléctrica (ε) o su modulo elástico varían en el espacio. Varios materiales entran en esta categoría como pueden ser compósitos metal-dieléctricos, muestras policristalinas, y materiales porosos como el silicio poroso [90].

Existen diversos modelos de EMA's; sin embargo, los más usados son los propuestos por Maxwell-Garnett, Bruggeman, y Looyenga [91,92]. La principal diferencia entre estas aproximaciones radica en la forma de considerar al medio efectivo. La aproximación de Maxwell-Garnett considera a un sistema compuesto de dos medios como “granos”, separados entre si, del medio A inmersos en el medio continuo B. La aproximación de Bruggeman considera al sistema una mezcla donde ambos medios se encuentran inmersos entre si de manera “simétrica”, en la cual los componentes son indistinguibles [91]. A diferencia de las dos aproximaciones anteriores, donde se consideran inclusiones esféricas, la aproximación de Looyenga considera una forma irregular en las inclusiones de un medio en otro [92]. En estos modelos se asume un tamaño y distancia de separación menores a la longitud de onda

óptica para que el medio se pueda comportar de manera homogénea [91].

Se ha demostrado que la EMA de Bruggeman puede predecir la porosidad y el espesor de una capa de *PSi* por medio de un análisis gravimétrico, tomando en consideración a las mediciones obtenidas por gravimetría [93]. Para una capa de silicio poroso, la aproximación de Bruggeman está dada por:

$$P \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - P) \frac{\varepsilon_{Si} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{Si} + \varepsilon_{eff}} = 0, \quad (2.7)$$

donde P indica la porosidad, ε_p es la función dieléctrica del poro (aire en nuestro caso), ε_i la función dieléctrica del *Sic* en bulto y ε_{eff} la función dieléctrica efectiva de la capa porosa, y la relación entre la función dieléctrica y el índice de refracción es de la forma $\varepsilon_{eff} = n_{eff}^2$ [91].

Una forma alternativa de la aproximación de Bruggeman surge al tomar en cuenta inclusiones con forma elíptica ordenadas aleatoriamente [94], en este caso la función dieléctrica se puede obtener mediante:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{Si} + \frac{f_P}{3} (\varepsilon_p - \varepsilon_{Si}) \sum_{j=x,y,z} \frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + N_j (\varepsilon_p - \varepsilon_{eff})}, \quad (2.8)$$

donde ε_{eff} es la función dieléctrica efectiva de la capa porosa, f_P la fracción de volumen ocupado por las inclusiones (P), y N_j los factores de depolarización de estas en las tres direcciones ortogonales [94]. Tomando a los ejes de un elipsoide como a_x , a_y y a_z , el factor de depolarización en la dirección a_z va a estar dado por

$$N_z = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_z^2) \sqrt{(s + a_x^2)(s + a_y^2)(s + a_z^2)}}, \quad (2.9)$$

para el caso de los otros factores únicamente se intercambia a_x o a_y por a_z en la integral. Estos factores de depolarización para cualquier elipsoide satisfacen $N_x + N_y + N_z = 1$, y para una esfera $N_x = N_y = N_z = 1/3$.

En este trabajo se realizó un análisis del modelo de Bruggeman con inclusiones esféricas utilizando la ecuación (2.7) y elipsoidales tipo “aguja” ($a_z > a_x = a_y$). Al considerar esta

forma particular, el factor de depolarización N_z tiene la forma

$$N_z = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\ln \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right), \quad (2.10)$$

donde la excentricidad es $e = \sqrt{1 - a_y^2/a_x^2}$. Se consideró una capa de PSi conformada de silicio y aire ($\varepsilon_p = 1$). Un método efectivo para obtener propiedades ópticas de los materiales, como pueden ser el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) para materiales dieléctricos, es a través de las ecuaciones de Cauchy:

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \quad (2.11)$$

$$k(\lambda) = d \exp \frac{e}{\lambda}.$$

Los parámetros a , b , c , d se ajustaron a los datos experimentales del silicio cristalino. Este modelo es válido para materiales tienen un crecimiento en absorción de manera exponencial, además de ser correcto únicamente en la región alejada de las bandas de absorción [95].

2.2. Síntesis de $(Ag, Cu)_2HgI_4$

Los compuestos de Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 se han estudiado desde la primera mitad del siglo pasado con la finalidad de entender el cambio en sus propiedades, tanto eléctricas como estructurales al cambiar de fase ($\beta \rightarrow \alpha$). Sin embargo, se ha notado una considerable influencia del método de preparación utilizado sobre sus propiedades estructurales y eléctricas [96–98]. Tres métodos diferentes se han empleado principalmente para la fabricación de estos materiales [99–101]:

1. El más usado debido a su simplicidad es el de una rápida precipitación, donde adecuadas soluciones homogéneas, usualmente acuosas, de plata/cobre y mercurio son mezcladas. El resultado es un precipitado muy fino.
2. Mono o policristales de plata/cobre y mercurio en contacto directo reaccionan. Al darles condiciones adecuadas de tiempo y temperatura, se obtienen sólidos homogéneos o heterogéneos. Este método es conocido como reacción en estado sólido.

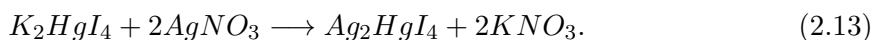
3. El más complejo es el de crecimiento de mono cristales a partir de soluciones líquidas, ya que es más fácil obtener cristales de las sales contituyentes que de los compuestos complejos. Estas soluciones pueden basarse en el complejo K_2HgI_4 o en ácido yodhídrico (HI).

Además de las tres mencionadas, existe una combinación de ellas y consiste en transformar el ioduro de plata/cobre policristalino en $(Ag, Cu)_2HgI_4$ colocando al ioduro de plata/cobre en contacto con una solución acuosa de $K_2HgI_4 - HgI_2$; sin embargo, este método no es aconsejable por la sencillez con que una mezcla heterogénea puede resultar. Recientemente se ha reportado la fabricación de películas delgadas de estos complejos mediante el método de depósito por baño químico [70, 102] y también, en el caso del Cu_2HgI_4 , por medio de evaporación por haz de electrones [69]. No obstante, en este trabajo no se pudo reproducir el depósito por baño electroquímico.

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se realizó la síntesis de Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 en polvo por el método de co-precipitación simple en dos pasos. Para ambos materiales el primer paso fue el mismo y consiste en preparar dos soluciones: una conteniendo 6.8 g de cloruro de mercurio (II) ($HgCl_2$, Sigma 99 %) en 100 ml de agua destilada (dH_2O) y otra saturada de 8.3 g de ioduro de potasio (KI , Sigma 99 %), la cual se agrega lentamente a la primera, produciendo la reacción:



De esta forma se obtienen un precipitado de ioduro de mercurio (II) (HgI_2), que es filtrado con dH_2O y posteriormente agregado a una solución de 50 ml a 1 M de KI bajo agitación constante hasta disolverlo. Al realizar la mezcla de HgI_2 y KI se produce un precursor en común para la síntesis de ambos tetrayodomercuratos, el tetrayodomercurato de potasio ($K_2[HgI_4]$). El segundo paso consta de diluir 8.5 g de nitrato de plata ($AgNO_3$, Merk 99 %) en 150 ml de dH_2O que se incorpora a la solución que contiene al precursor K_2HgI_4 para formar Ag_2HgI_4 de acuerdo a la reacción:



En el caso de la síntesis de Cu_2HgI_4 únicamente se modificó el último paso, cambiando el nitrato de plata por un nitrato de cobre trihidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, stream chemicals

99.999 %). Finalmente, los precipitados obtenidos son lavados con agua destilada y secados a una temperatura de 80°C .

Un procedimiento para obtener monocristales de Ag_2HgI_4 implica la cercana saturación del compuesto K_2HgI_4 con HgI_2 y AgI en un medio acuoso [15]. El tetraiyodomercurato de potasio (II), comúnmente conocido como reactivo de Nessler, se obtuvo mediante la disolución de 2.603 g de KI y 3.574 g de HgI_2 en un medio acuoso, siguiendo la reacción:



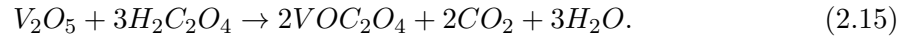
La solución resultante fue casi saturada con HgI_2 y posteriormente con AgI . La solución se mantuvo en agitación constante durante 30 min a $\sim 50^{\circ}\text{C}$. Después de eso, la solución se almacenó en tubos de plástico de 50 ml en completa oscuridad durante un mes. Los cristales obtenidos se lavaron con una solución 2M de K_2HgI_4 y agua destilada. Dado que el proceso para la preparación de estos compuestos hace uso de los precursores HgI_2 y KI en un medio acuoso, esto también favorece la cristalización del compuesto $\text{K}[\text{HgI}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dentro de un rango de temperatura de $0 - 80^{\circ}\text{C}$ [103]. Para el presente estudio se usó un pequeño cristal de $\text{K}[\text{HgI}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ recuperado de dicho proceso de cristalización.

2.3. Síntesis VO_2

Hasta la fecha una inmensa variedad de métodos se han empleado para la fabricación de películas delgadas de VO_2 , como lo son el depósito por laser pulsado (PLD), el químico y físico en fase vapor (CVD y PVD), el basado en disolución, sol-gel y termólisis [1, 104, 105]. Esta diversidad de métodos emplea diferentes condiciones ambientales durante el proceso de fabricación, ejemplo de esto son los métodos de fase gaseosa que requieren entornos de alto vacío. Por otra parte, los de solución química no requieren esta condición y son de fácil preparación, estos requieren de un ambiente inerte además de una reducción forzada de $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$ bajo condiciones de vacío y un tratamiento térmico a condiciones ambientales [8].

Un método basado en disolución tiene como primer paso la obtención de un precursor de VO_2 . En esta tesis se utilizó como dicho precursor el oxalato de vanadilo hidratado ($\text{VOC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) [105]. La obtención de este precursor se realizó mediante la reducción

de los iones V^{+5} del V_2O_5 por ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) en una relación molar 1 : 3 respectivamente, usando un reflujo a $120^\circ C$ por 10 h y usando etanol como solvente.:



Para la obtención de compósitos $VO_2 - PSi$, se realizó un depósito de este por medio del método de recubrimiento por rotación (4000 rpm, 15 s) sobre un cristal fotónico basado en PSi y un posterior tratamiento térmico a $450^\circ C$ con un flujo constante de nitrógeno.

2.4. Técnicas de caracterización

2.4.1. Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva ampliamente usada para la caracterización de la estructura atómica de un material cristalino, esta proporciona información acerca de la estructura, fases, así como su orientación cristalina preferente. Esta técnica se basa en la ley de Bragg (Ecuación (2.16)), que relaciona la longitud de los rayos-X (λ) con el espaciamiento interatómico (d) del material a analizar [106].

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.16)$$

La ley de Bragg consiste en imaginar la difracción de rayos-X como una reflexión ocasionada por planos de átomos de la red cristalina (figura 2.4), concebidos como “espejos” semitransparentes. Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, los planos serán equidistantes por una distancia d . Para que se produzca la difracción de rayos-X es necesario que se cumpla la ley de Bragg, esto es, los haces de rayos-X deben de estar en fase después de la interacción con el material. Esto solamente ocurre cuando el camino recorrido por el haz incidente, en los distintos planos de átomos, corresponde a un número entero (n) de veces la longitud de onda (λ).

Para identificar las fases de las muestras en este trabajo, se utilizó un difractómetro de rayos-X PANalytical Empyrean con una radiación $Cu - K_\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) con un voltaje y una corriente de 40 kV y 35 mA , respectivamente. La obtención de los patrones de difrac-

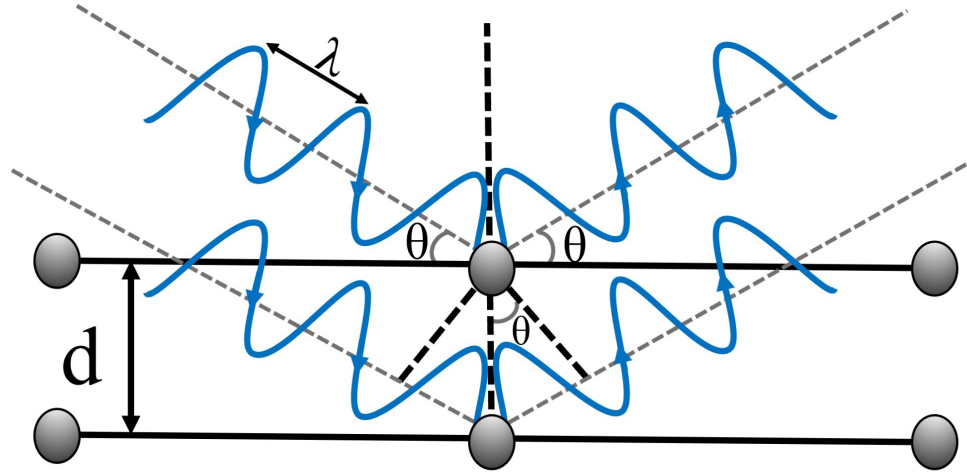


Figura 2.4: Esquema de la ley de Bragg.

ción en función de la temperatura se llevó a cabo mediante el uso de una celda peltier como soporte de la muestra en el equipo.

2.4.2. Reflectividad

Los espectros de reflectividad proporcionan información similar y complementaria a las mediciones de absorción. Los espectros de reflectancia $R(\lambda)$ manifiestan las singularidades provocadas por el proceso de absorción pero con la posibilidad de utilizar muestras en bulto. La reflectividad, y los espectros de absorción, $A(\lambda)$, se pueden interrelacionar utilizando las llamadas relaciones Kramers-Krönig [107]. La reflectividad en cada frecuencia está definida por

$$r = \frac{I_R}{I_0}, \quad (2.17)$$

donde I_0 es la intensidad de la onda electromagnética incidente y I_R de la reflejada.

Los espectros de reflectancia se pueden obtener por dos diferentes modos:

- *reflexión especular o directa.* En las medidas de reflexión especular, una luz monocromática (producida por la luz que pasa por el monocromador) pasa a través de una

lamina semitransparente (divisor de haz) y desvía la luz reflejada por la muestra hacia el detector.

- *reflexión difusa*. En este tipo de medidas se hace uso de una esfera de integración, la cual tiene una superficie interior totalmente reflectante. Dicha esfera posee un orificio por el que entra la luz y se transmite hacia la muestra. La luz difusa reflejada llega al detector después de sufrir múltiples reflejos en la superficie interna de la esfera.

Las mediciones de reflectancia especular se realizan, en general, en muestras de superficie pulidas o que no presenten rugosidad. La reflectancia difusa se usa generalmente para muestras de superficie rugosa o en polvo. La figura 2.5 muestra los arreglos experimentales para medir los dos tipos de espectros. La reflectancia puede definirse en términos de la reflectividad de la siguiente manera:

$$R = |r|^2. \tag{2.18}$$

Los espectros de reflectancia difusa, en función de la temperatura, se midieron utilizando un

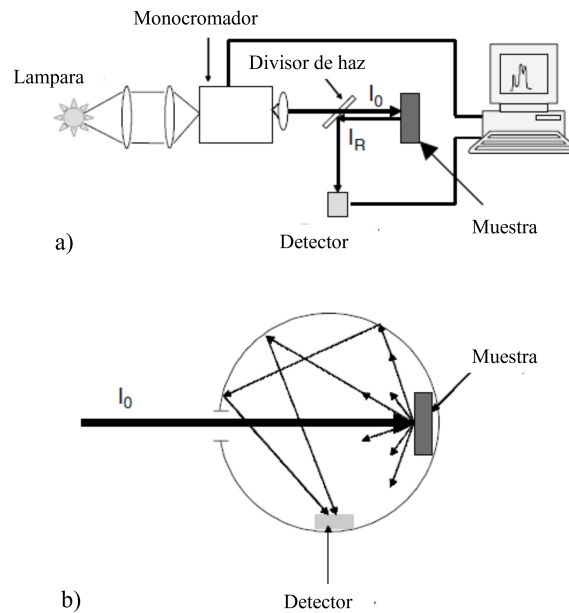


Figura 2.5: a) Arreglo experimental para medir la reflexión especular y b) dibujo esquemático de una esfera de integración para medir la reflexión difusa [107].

espectrómetro AVANTES (AVASpec 2048) con una lámpara de tungsteno-halógeno y una esfera integradora Ocean Optics (ISP-50-8-R-GT). El rango espectral de medición fue de 360-1500 *nm*. En las mediciones se utilizó una trampa de luz, que nos permite determinar con precisión la componente de reflectancia difusa. Los espectros de reflectancia especular se llevaron a cabo por medio de un espectrómetro Stellarnet (miniature green-wave 350-1150 nm). Este consta de una lámpara de tungsteno-halógeno y una fibra óptica para recibir la información. En ambos casos se recurrió a una celda de peltier que se utilizó como base de las muestras y una fuente de corriente para poder variar la temperatura.

2.4.3. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se utiliza para observar la morfología superficial de la muestra a analizar, las imágenes obtenidas se basan en el uso de un haz de electrones que inciden sobre la muestra. La obtención de imágenes por medio de esta microscopia consta de dos procesos: de excitación, donde un electrón de una capa interna obtiene la energía suficiente para pasar a una superior al interactuar el haz con la muestra, y de relajación, en el cual este regresa a su estado basal generando una emisión de rayos-X característicos o cediendo la energía, generando de esta manera electrones Auger [108].

El microscopio electrónico de barrido funciona de la siguiente manera: un haz de electrones producido en el cañón de electrones debido al calentamiento de un filamento, comunmente de tungsteno (*W*) o hexaboruro de lantano (*LaB₆*), pasa a través de un conjunto de lentes y aberturas que enfocan el haz. Este interactúa con los átomos de la muestra y genera diferentes tipos de señales con distinto comportamiento, por ejemplo las señales de los electrones secundarios o los electrones retrodispersados se pueden registrar mediante diferentes detectores y se utilizan para la formación de imágenes (figura 2.6), además de aportar información sobre la estructura de la superficie, mientras que los retrodispersados dan más acerca del contraste de composición en la muestra. El equipo para realizar la espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se adjunta al instrumento de microscopia electrónica. Dicho análisis proporciona información química tanto cualitativa como cuantitativa de la muestra analizada [108].

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Jeol JSM-7800F para

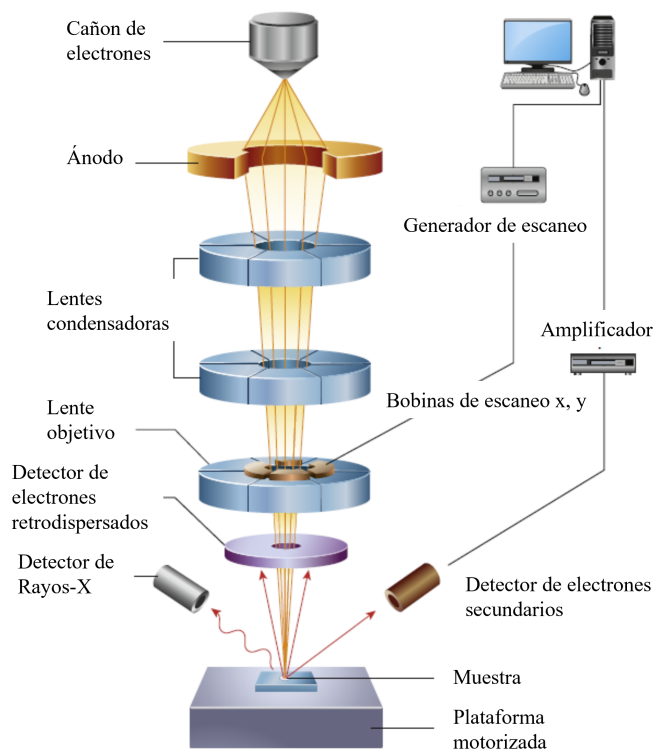


Figura 2.6: Diagrama esquemático de de los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido [108].

estudiar la morfología de los materiales sintetizados durante la presente tesis.

2.4.4. Recubrimiento por rotación

Uno de los métodos mas simples para fabricar películas delgadas sobre un sustrato es el de recubrimiento por rotación. Este proceso comienza con la dilución del material en un solvente para posteriormente realizar el depósito de este sobre la superficie del sustrato, para después realizar una centrifugación a una velocidad controlada para eliminar el exceso de este. El espesor de la película está determinado por la velocidad de giro, la tensión superficial y la viscosidad de la solución [109]. El solvente es removido parcialmente durante el proceso debido a la evaporación y al tratamiento térmico a temperaturas elevadas. El tratamiento térmico se realiza con la finalidad de evaporar la solución en el cual los sólidos suspendidos o disueltos crecen tan concentrados en la superficie del líquido como para

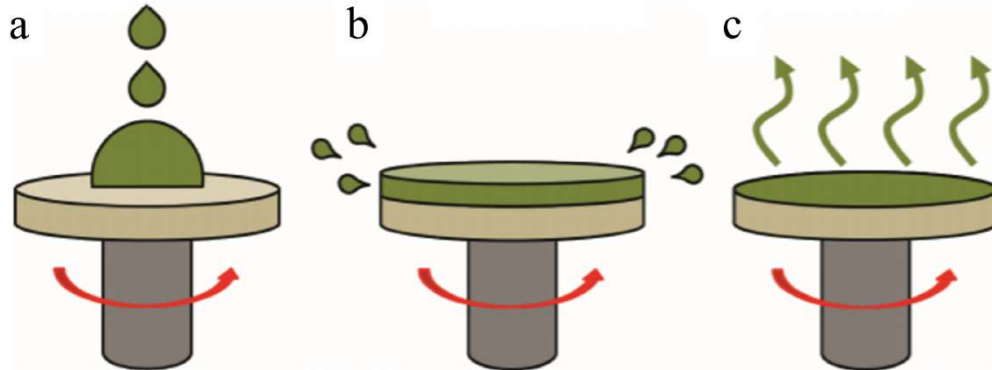


Figura 2.7: Esquema del proceso de recubrimiento por rotación: (a) depósito de la solución, (b) centrifugado y (c) evaporación [109].

formar una capa de alta viscosidad, baja difusividad o una película delgada. La figura 2.7 muestra los pasos del método de recubrimiento por rotación.

El equipo utilizado para la elaboración de los compósitos de $VO_2 - PSi$ fue el de recubrimiento por rotación compacto de polipropileno automático al vacío, con 4000 revoluciones por minuto (rpm) y un tiempo de giro de 15 segundos. El depósito del VO_2 mediante recubrimiento por rotación se realizó bajo un ambiente de argón con la finalidad de evitar la oxidación del material termocrómico.

2.4.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que analiza el efecto que tiene la temperatura sobre la capacidad calorífica (C_p) de un material. Al calentar o enfriar una muestra de masa conocida, los cambios en su capacidad calorífica se toman como cambios en el flujo de calor, de esta forma se pueden detectar ciertas transiciones en las propiedades del material como fundidos, transiciones vitreas, cambios de fase, etc. Dado que la mayoría de los materiales presentan algún tipo de transición, el DSC se utiliza para la investigación de una diversidad de materiales, así como en la industria. Una de sus principales características es la facilidad y la velocidad con la que se puede utilizar para observar las transiciones en los materiales [110].

Las mediciones de DSC para los polvos de Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 se obtuvieron usando

el equipo DSC 822 Mettler Toledo. El material pesado con exactitud se colocó dentro de un crisol de alúmina y posteriormente se selló herméticamente. Se utilizó una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con un rango de $20 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, en atmósfera de argón con un flujo de $50\text{ cc}/\text{min}$.

2.4.6. Perfilometría

La perfilometría consiste en detectar electromagnéticamente el movimiento mecánico de una aguja mientras traza relieve en un paso de una película. El paso se puede realizar cubriendo o grabando la zona a medir, antes o después del depósito, respectivamente. La fuerza de la aguja puede medir alturas de escalón de 1 \AA a $50\text{ }\mu\text{m}$. El espesor de la película se obtiene directamente de la altura del paso resultante. Esta técnica permite pasos $\sim 1\text{ \AA}$. Varios factores limitan la precisión de las medidas de la aguja, por ejemplo: La penetración de la aguja y el rayado de películas en películas muy blandas, la rugosidad del sustrato crea un ruido excesivo en la medición o la vibración del equipo mientras se realiza la medición [111].

Durante este trabajo, esta técnica permitió determinar el espesor de capas de *PSi* de forma indirecta, debido a que para emplear dicha técnica, es necesario remover la capa porosa para posteriormente medir el paso que generó la capa. Para determinar estas medidas se utilizó un perfilómetro Veeco Dektak D-150.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos por las técnicas mencionadas en el capítulo anterior, así como una discusión a profundidad respecto al comportamiento observado durante el análisis. El capítulo está constituido de cuatro secciones. En la primera sección se presentan y examinan los resultados obtenidos del estudio de monocapas de silicio poroso, comparando los resultados experimentales con los obtenidos teóricamente mediante la EMA de Bruggeman considerando inclusiones esféricas y elípticas. En la segunda sección se habla acerca del estudio de los materiales termocrómicos $(Ag, Cu)_2HgI_4$, en especial, acerca de su estabilidad, comportamiento estructural y óptico en función de la temperatura. En la tercer sección, se habla acerca de la investigación de los compósitos de $VO_2 - PSi$, especialmente de su comportamiento óptico y, en el caso del VO_2 , estructural al provocar la transición de fase del material termocrómico. Finalmente, en la cuarta sección se discute el refinamiento del monocristal de $K[HgI_3] \cdot H_2O$ por medio del modelo convencional de átomos independientes (IAM) y el reciente refinamiento de átomos de Hirsfeld (HAR). Estos monocristales se obtuvieron como subproducto de la síntesis de Ag_2HgI_4 , como se ha mencionado previamente.

3.1. Estudio de monocapas de Silicio poroso (*PSi*)

Las monocapas *PSi* fabricadas mediante ataque electroquímico se hicieron utilizando diferentes tiempos y densidades de corriente, en la tabla 3.1 se presentan los parámetros para cada capa, los valores de porosidad (P) y espesor (d) obtenidos por gravimetría y perfilometría.

Tabla 3.1: Densidad de corriente y tiempo de ataque utilizados durante la fabricación de las muestras M1 y M2, así como porosidad (P) y espesor (d) de las muestras obtenidos por medio de gravimetría y perfilometría.

Muestra	Densidad de corriente	tiempo	Análisis gravimétrico		Perfilometría
	mA/cm^2	min	P	$d(\text{nm})$	$d(\text{nm})$
M1	1	50	0.5	1819	1840
M2	10	30	0.6323	7733	8278

En ambos casos las medidas del espesor obtenidas por gravimetría y perfilometría, no presentan diferencias significativas entre ellas. Dado que la solución alcalina utilizada para disolver las capas de silicio poroso genera una superficie rugosa, esto puede alterar las medidas de perfilometría. Al observar los espesores obtenidos por ataque electroquímico, se puede notar que la capa de PSi depende de la densidad de corriente aplicada, así como del tiempo que esta es aplicada durante el ataque electroquímico, en otras palabras, el espesor de la capa porosa depende de la corriente y su tiempo de aplicación durante la formación de poros.

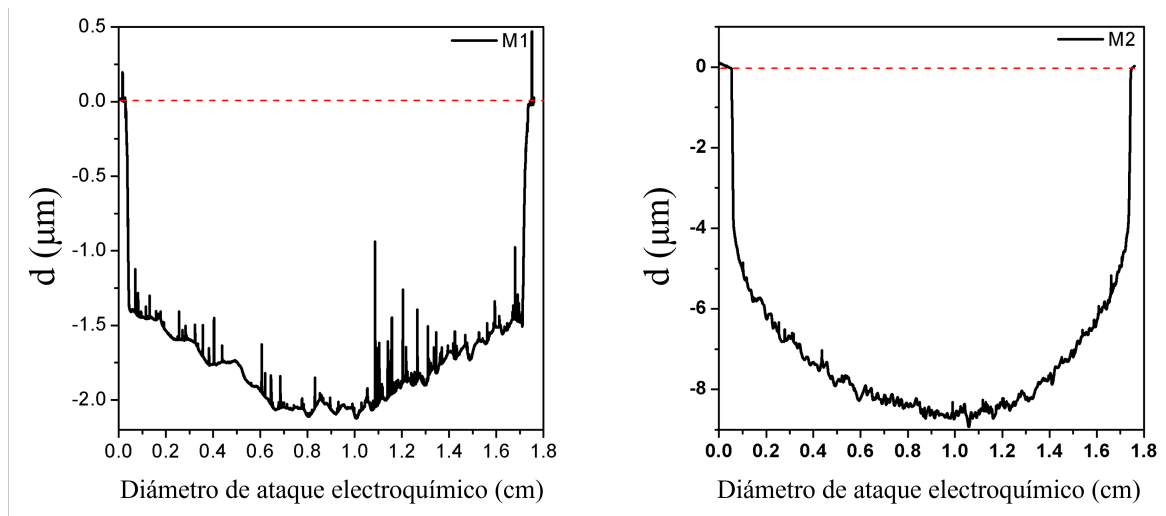


Figura 3.1: Espesores de las muestras M1 y M2 obtenidas por perfilometría.

También se observó una disminución en la rugosidad de la superficie al aumentar la densidad de corriente como se observa en la figura 3.1; sin embargo, existe una diferencia notable en las medidas del espesor a corrientes mayores en comparación de las medidas a bajas densidades de corriente, como se puede apreciar en la tabla 3.1. Por tanto los errores en las mediciones están asociados a las condiciones del ataque, como lo puede ser la densidad de corriente aplicada o la proporción *HF – etanol*. Lo anterior se debe de tener en consideración para poder obtener mejores aproximaciones.

Para ajustar los resultados teóricos con los espectros de reflectancia experimentales se consideró el valor de la porosidad obtenida por gravimetría, para el caso de la muestra M1 $P = 0.5$, y se procedió a variar el espesor hasta obtener el mejor ajuste de las simulaciones con los espectros experimentales. Los índices de refracción que proporcionan el mejor ajuste se obtuvieron a partir de las ecuaciones 2.7 y 2.8, las cuales consideran en el modelo de Bruggeman inclusiones esféricas y elipsoidales, respectivamente. En la figura 3.2 se muestran los espectros de reflectancia experimentales obtenidos para la muestra M1 y el ajuste del modelo de Bruggeman considerando las formas de las inclusiones antes mencionadas.

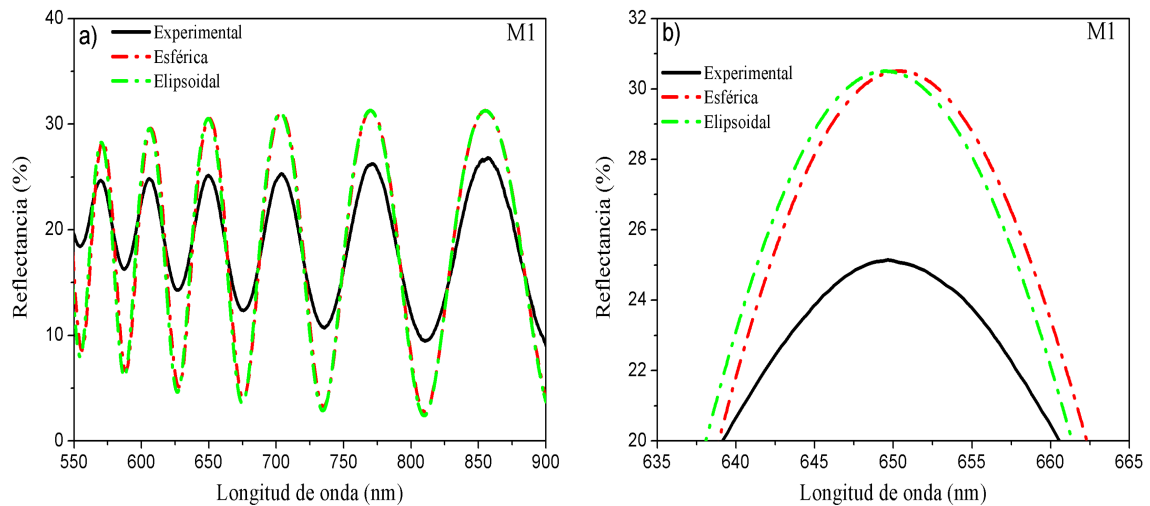


Figura 3.2: a) Reflectancia especular (línea sólida negra) y simulaciones teóricas considerando inclusiones de aire esféricas (línea punteada roja) y elipsoidales (línea punteada verde) de la muestra M1. b) Acercamiento a un máximo del espectro de reflectancia.

A pesar que nuestro modelo considera la absorción del silicio, esto por medio de las ecs.

2.11, se puede observar una reducción considerable en la reflectancia experimental, que aumentan en la región del cercano infrarrojo (NIR). Al tomar en cuenta los trabajos realizados en esta región para estructuras basadas en *PSi* [112,113], en los cuales se produce una pérdida de fotones como resultado de la dispersión de Rayleigh (RS), la disminución en los máximos de nuestras muestras puede estar relacionada con este tipo de dispersión. Dado a que la RS disminuye como una cuarta potencia de la frecuencia ($I \propto \frac{1}{\lambda^4}$), es decir, a menores frecuencias su influencia es significativamente menor, el ajuste de los modelos teóricos con la reflectancia experimental se llevó a cabo a mayores longitudes de onda. El ajuste se realizó en la manera antes mencionada para tomar en cuenta esta dispersión en la zona que es más significativa. Los espesores obtenidos con inclusiones esféricas y elipsoidales fueron de $d_s = 1547$ y $d_e = 1565$ nm, respectivamente. Los factores de depolarización fueron $N_x = N_y = 0.418$ y $N_y = 0.164$, con una relación de los semi ejes del elipsoide $\frac{a_z}{a_x} = \frac{a_z}{a_y} = 2.155$.

Un proceso similar al efectuado para la muestra M1, se llevó a cabo para el caso de la muestra M2. En la figura 3.3 se presentan los espectros de reflectancia tanto experimental como su ajuste teórico utilizando los modelos empleados en la muestra M1. Como se observa en las medidas obtenidas por gravimetría, la porosidad de la muestra aumenta a medida que se le aplica una mayor densidad de corriente. En este caso se consideró una porosidad $P = 0.632$ y los espesores obtenidos por medio de los modelos teóricos fueron de $d_s = 7942$ y $d_e = 8278$ nm para inclusiones esféricas y elipsoidales, respectivamente.

Como se puede apreciar en ambos casos (M1 y M2), el mejor ajuste a los espectros experimentales corresponden con el modelo que utiliza inclusiones elipsoidales. En el caso de la muestra M2, se presenta un desfase considerable del modelo teórico con el experimento al considerar inclusiones esféricas. Este desfase se presenta incluso en la zona del visible, como se aprecia en la figura 3.3 b), en donde la RS no es tan significativa. Lo anterior sugiere una gran dependencia de la forma de las inclusiones, especialmente a mayores espesores y porosidad, de capas de *PSi*. Esto se debe a que la forma de los poros del silicio mesoporoso se parece más a elipsoides o cilindros que a esferas. Por lo anterior, el considerar un modelo elipsoidal nos proporciona un mejor ajuste al tener una forma más realista de este tipo de sistemas. Al fabricar las muestras mediante ataque electroquímico utilizando un electrolito basado en *HF*, el inicio de la formación de poros genera una rugosidad en la interfaz *Sic-*

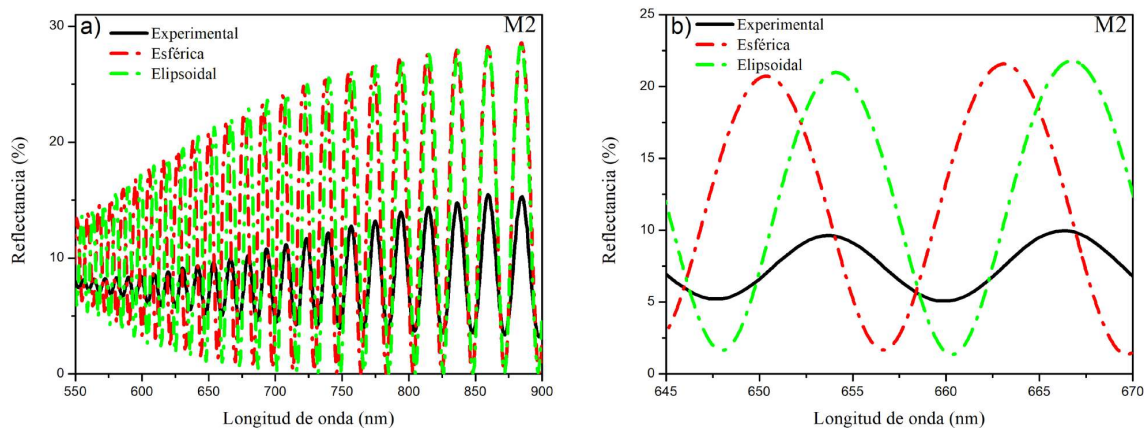


Figura 3.3: a) Reflectancia especular (línea sólida negra) y simulaciones teóricas considerando inclusiones de aire esféricas (línea punteada roja) y elipsoidales (línea punteada verde) de la muestra M2. b) Acercamiento a un máximo del espectro de reflectancia.

PSi. Dicha rugosidad puede provocar tanto la difusión de la luz como la dispersión de la misma con una absorción de luz efectiva.

3.2. Análisis de los tetrayodomercuratos Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 en polvo

Una vez sintetizados los materiales termocrómicos Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 por coprecipitación simple, se procedió a comprobar sus propiedades termocrómicas al calentarlos a una temperatura superior a su temperatura crítica, esto es, a una temperatura de más de 50°C para el compuesto con plata y de 69°C para el compuesto con cobre. En la figura 3.4 se puede apreciar este cambio de color que corrobora dicha propiedad en estos materiales. Para poder realizar los análisis de térmofracción de rayos-X y reflectancia difusa de los materiales en polvo, se prepararon pastillas de 13 mm de diámetro a una presión de 1 tonelada métrica. Dichos análisis se encuentran dentro de los apartados correspondientes a las subsecciones 3.2.2 y 3.2.3.

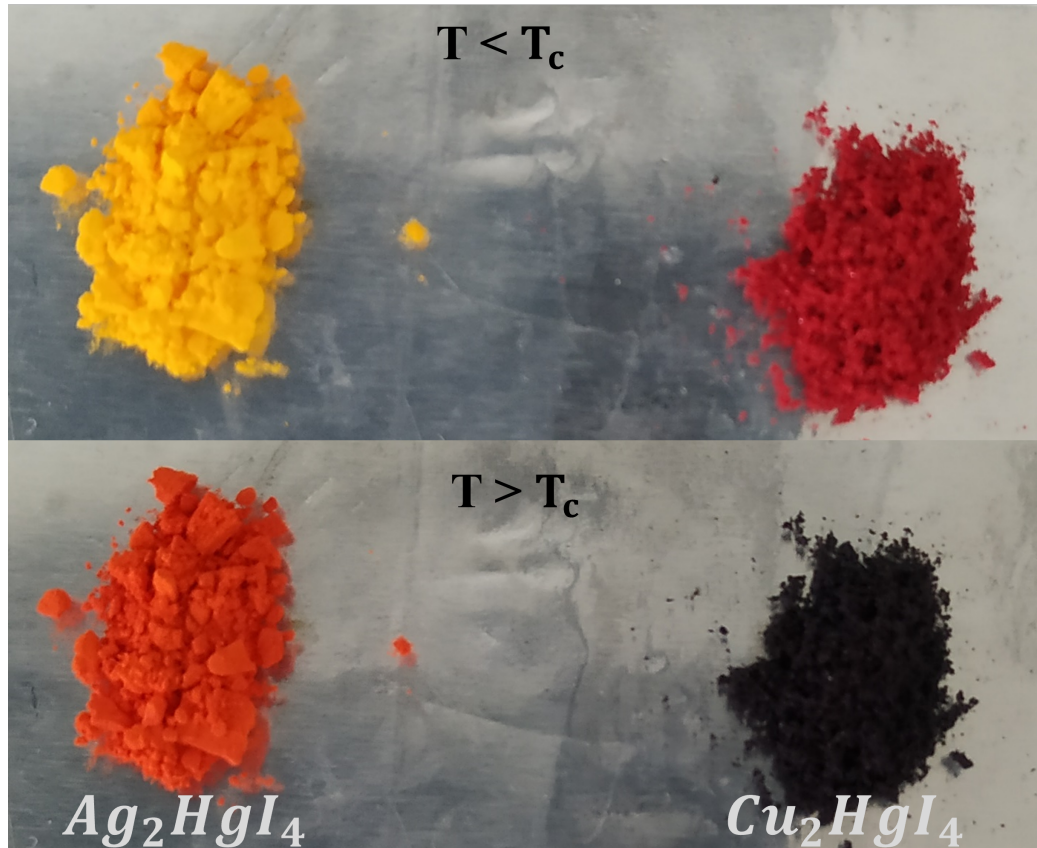


Figura 3.4: Imagen de los materiales Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 en polvo a temperatura ambiente (arriba) y a una superior a la T_c de cada uno (abajo).

3.2.1. Morfología y estabilidad de los polvos por medio de DSC

La figura 3.5 presenta la morfología que presentaron los polvos al ser obtenidos por co-precipitación y dejarlos secar a una temperatura no mayor a $80^\circ C$. Mediante las micrografías SEM se puede apreciar que ambos polvos consisten de partículas micrométricas. Se observan micropartículas no bien definidas con porosidad del tipo laberinto en el caso del tetrayodomercurato de plata (figura 3.5 (a)). En el caso del Cu_2HgI_4 se observa una morfología semi-polihédrica con cavidades lineales (figura 3.5 (b)). La rápida precipitación de los materiales en polvo cuando se realiza el último paso para realizar la síntesis de estos, es decir, al agregar la solución de nitrato a la solución de $K_2[HgI_4]$, provoca una morfología no bien definida en nuestros materiales en polvo.

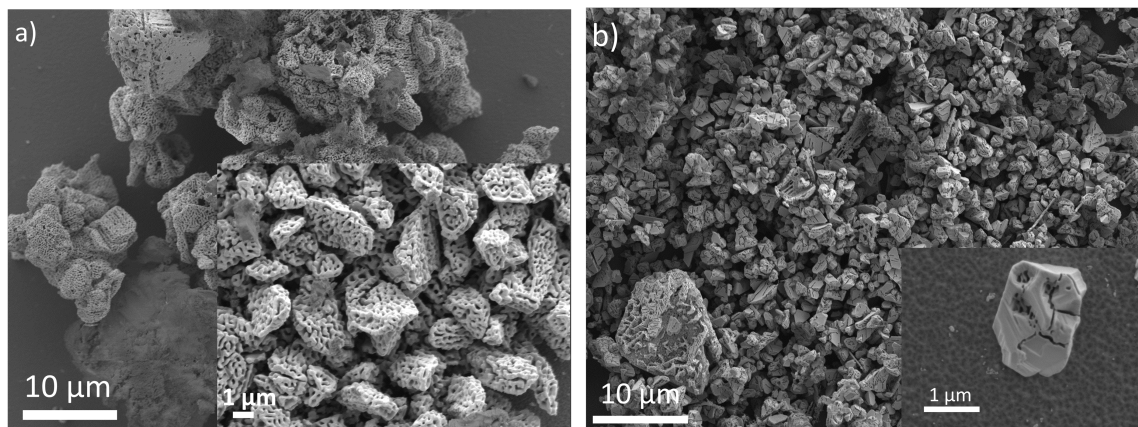


Figura 3.5: Imagen SEM de a) Ag_2HgI_4 y b) Cu_2HgI_4 en polvo y una ampliación de las partículas.

Para analizar la transición de fase de nuestros materiales se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), con tres ciclos de calentamiento-enfriamiento de 20 a 100 °C (figura 3.6). En ambos materiales, el cambio de fase se presenta como un cambio abrupto en la curva de calentamiento/enfriamiento en las gráficas de DSC. En el caso del Ag_2HgI_4 , la transición se observó a 51 °C para el primer ciclo de calentamiento. Esta transición ocurre a 40 °C al enfriar la muestra, por lo que el material exhibe una histéresis térmica al cambiar de fase ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$). Esta histéresis también se presenta para el caso del Cu_2HgI_4 . Sin embargo, en el segundo y tercer ciclo se detectó un ligero corrimiento. Durante el proceso de calentamiento los picos se encuentran en 50.7 °C, y al enfriar se encuentran en 40.5 °C. El Cu_2HgI_4 experimentó un comportamiento diferente al presentado en el tetrayodomercuro de plata durante los ciclos restantes. En el primer ciclo, que es reversible, se observó un mínimo en el proceso de calentamiento asociado a la transición de fase en 69.6 °C, también con una histéresis en 49.7 °C al enfriar. Sin embargo, en el pico de enfriamiento se observó un diminuto hombro alrededor de 47.8 °C, el cuál está indicado con una flecha en el recuadro de la figura 3.6 b). Al realizar el segundo y tercer ciclo, aparecieron dos picos al calentar la muestra localizados en 57.8 °C y 67.5 °C. No obstante, este comportamiento no se presentó al enfriar la muestra aunque se mantuvo el hombro mostrado desde el primer ciclo.

Al examinar el Ag_2HgI_4 en bulto, Friesel et al. [99] y Schwiertz et al. [114] observaron la aparición de dos picos al calentar la muestra, los cuales se deben a la presencia de residuos

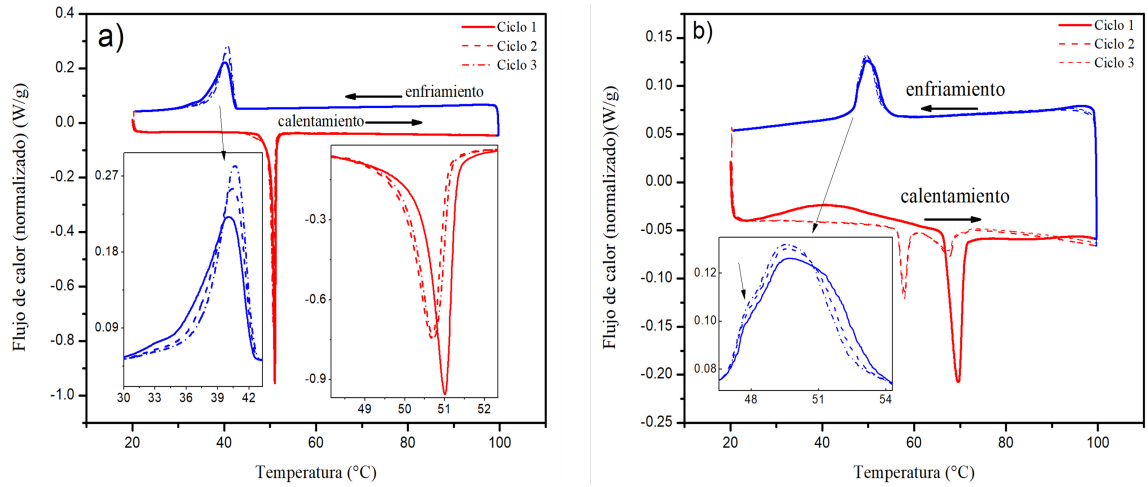


Figura 3.6: Gráficas de DSC para a) Ag_2HgI_4 y b) Cu_2HgI_4 en polvo.

de AgI en el DSC. De igual manera Friesel et al. [115] encontraron un hombro en el pico de la transición de fase del Cu_2HgI_4 , el cual se asignó a posibles residuos de otro precipitado, en analogía con el estudio antes mencionado para el Ag_2HgI_4 . Por otra parte, Browall et al. [15] y Hibma et al. [116] analizaron la transición de fase orden-desorden en monocristales de Ag_2HgI_4 . Ellos observaron que al realizar un ciclo de calentamiento-enfriamiento, por encima de su T_c , los monocristales pasaban de tener un único dominio a poseer un multidominio. Aunado a lo anterior, el eje tetragonal se desarrolla de manera aleatoria en las direcciones cristalográficas, resultando en una red pseudocúbica. Por lo antes mencionado y teniendo en cuenta que ambos, Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 , disponen de la misma estructura cristalina (basado en los resultados de difracción de rayos-X (XRD), que se presentaran en la siguiente subsección) y desde los resultados DSC, se puede asociar el doble pico presente en el segundo y tercer ciclo en el Cu_2HgI_4 con una pérdida de cristalinidad de su fase tetragonal al realizar los ciclos de calentamiento-enfriamiento. Adicionalmente se detectó una gran pérdida de Hg_2I_4 , al calentar la muestra, lo que puede estar asociado también a ese pico adicional que aparece al calentar.

3.2.2. Comportamiento estructural de Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4

El análisis estructural de los tetrayodomercuratos se realizó por medio de XRD y XRD en función de la temperatura. Los patrones de difracción de rayos-X, antes y después del estudio realizado por DSC de las muestras, son presentados en la figura 3.7. Los patrones fueron comparados con los reportados en el Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés). Mediante esta comparación se observó que los picos son consistentes, en su mayoría, con los reportados para la fase tetragonal de ambos materiales. En el caso del Ag_2HgI_4 corresponde con el grupo espacial $I\bar{4}$ (PDF: 01-070-1970) y al grupo espacial $I\bar{4}2m$ en el caso del Cu_2HgI_4 (PDF:01-083-0583).

En ambos compuestos se encontraron picos adicionales correspondientes al HgI_2 . Debido a la forma en que se sintetizaron los materiales, como es el caso de coprecipitación simple, las impurezas son debidas a residuos formados durante la síntesis, como lo establece Friesel [99].

Las muestras fueron medidas nuevamente por XRD, después de realizar las mediciones de DSC, de los tres ciclos de calentamiento-enfriamiento, para de esta forma determinar una posible degradación en las muestras. Los patrones de la muestra Ag_2HgI_4 no presen-

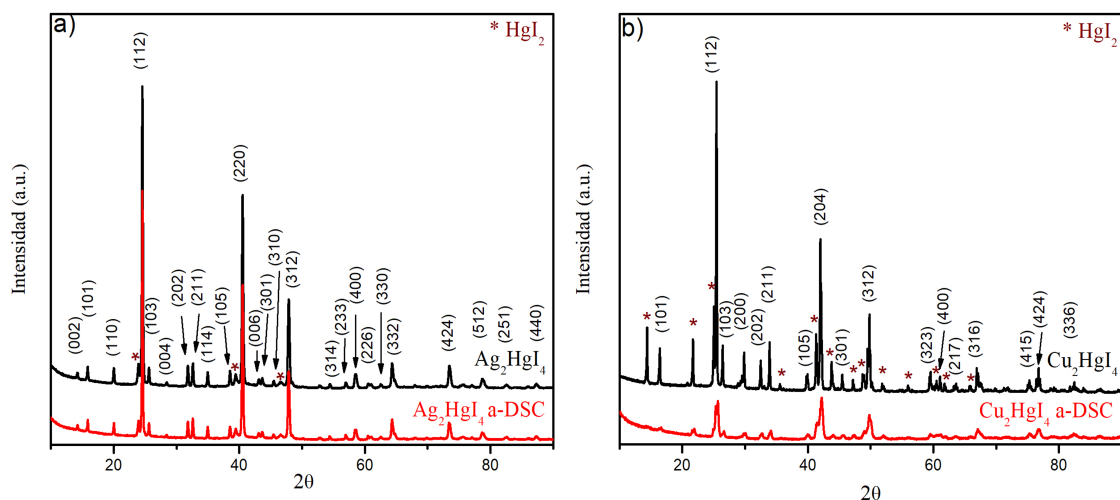


Figura 3.7: Patrones DRX indexados de a) Ag_2HgI_4 y b) Cu_2HgI_4 como se sintetizaron y después de las medidas de DSC (a-DSC). Los picos asociados a impurezas están marcados con asterisco (*).

taron cambios notables antes y después del análisis por DSC (figura 3.7). En contraste, la muestra Cu_2HgI_4 presentó una considerable disminución en la intensidad y un aumento en los anchos medios de los picos después de ser analizada por DSC. Este comportamiento de los picos de difracción está asociado a una pérdida de cristalinidad en la muestras (figura 3.7). Sin embargo, en ninguna de las muestras se presentaron picos adicionales después de las mediciones de DSC, esto nos asegura una pérdida de cristalinidad en el Cu_2HgI_4 debida muy probablemente a las pérdidas de HgI_2 , más que una degradación a otra fase del material.

Por medio de difracción de rayos-X también se pueden obtener ciertas características de los materiales como los son: el tamaño de cristalito (D), micro-deformaciones (ε), separación intercristalina promedio (R) y la densidad de dislocación (δ). Lo anterior se puede obtener mediante las ecuaciones:

$$D = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}, \quad \varepsilon = \frac{L}{4 \tan \theta}, \quad (3.1)$$

$$R = \frac{5\lambda}{8 \sin \theta}, \quad \delta = \frac{1}{D^2},$$

donde k , λ , L y θ son la constante de Scherrer, la longitud de onda de rayos-X, el FWHM y el ángulo de Bragg, respectivamente. Los cálculos antes mencionados se realizaron a partir del pico de difracción principal de cada material, es decir, el correspondiente al plano (112) en ambos casos, antes y después de los experimentos realizados por DSC. En la tabla 3.1 se muestran las ecuaciones utilizadas para obtener las características antes mencionadas [117]. De igual manera, en la tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos para las muestras empleando las ecuaciones (3.1).

En la tabla 3.2 se puede apreciar un cambio considerable en el tamaño de cristalito para ambos tetrayodomercuros antes y después del análisis por DSC. En el caso del Ag_2HgI_4 el tamaño aumenta de ~ 41 a ~ 47 nm. De manera similar, para el Cu_2HgI_4 el aumento es de ~ 48.4 a ~ 58.3 nm. Visto lo anterior, existe un ligero crecimiento en el tamaño de los cristalitos, a pesar de que las muestras son sometidas a una temperatura máxima de 100°C . El aumento en el tamaño al parecer no está relacionado con una mejora en la cristalinidad. Esto se puede observar principalmente en el caso del Cu_2HgI_4 donde a pesar de un aumento de cristalito, los picos de difracción no presentan una mejora después del

Tabla 3.2: Tamaño de cristalito (D), micro-deformaciones (ε), separación intercrystalina promedio (R) y la densidad de dislocación (δ) para los tetrayodomercuratos antes y después de las medidas de DSC.

Muestras	D (nm)	$\varepsilon \times 10^{-3}$	R (nm)	$\delta \times 10^{-4}$ (nm ⁻²)
Ag_2HgI_4	40.85	4.04	0.452	5.99
Ag_2HgI_4 a-DSC	47.03	3.51	0.452	4.52
Cu_2HgI_4	48.42	3.21	0.437	4.26
Cu_2HgI_4 a-DSC	58.27	2.71	0.433	2.94

análisis de DSC. El comportamiento anterior se debe probablemente a la incompleta reversibilidad de las estructuras al pasar de su fase de alta temperatura a la de baja ($\alpha \rightarrow \beta$) y, por consiguiente, la presencia de fases metaestables. Así mismo, se observó una reducción en las micro deformaciones y la densidad de dislocaciones después de las medidas de DSC, este comportamiento se debe a la liberación de las tensiones mecánicas. Por otra parte la separación intercrystalina se mantuvo intacta para Ag_2HgI_4 , en contraste con el Cu_2HgI_4 , que presentó una ligera disminución después de los ciclos de calentamiento-enfriamiento.

Las medidas de termodifracción de rayos-X se realizarón, en ambas muestras elevando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 90 °C, para obtener más detalle acerca de su transición estructural (figura 3.8). De acuerdo al factor de estructura y las posiciones atómicas:

$$F_{hkl} = \sum_{h,k,l} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (3.2)$$

en donde f_j es el factor de dispersión atómico; h, k, l son los índices de Miller y x, y y z las posiciones atómicas en la celda unitaria correspondiente para cada material y fase, se tendrán ausencias sistemáticas para planos con una combinación de índices de Miller pares e impares, de acuerdo a la estructura cristalina del material. Lo anterior resulta de las condiciones de reflexión para determinadas celdas cristalinas. En el caso de la celda primitiva centrada en el cuerpo, como lo es la estructura $\beta - (Ag, Cu)_2HgI_4$, la condición de reflexión es $h + k + l = 2n$. Por otro lado, para la celda primitiva centrada en las caras, como lo es la estructura $\alpha - (Ag, Cu)_2HgI_4$, las reflexiones deben de satisfacer $h + k = h + l = k + l = 2n$,

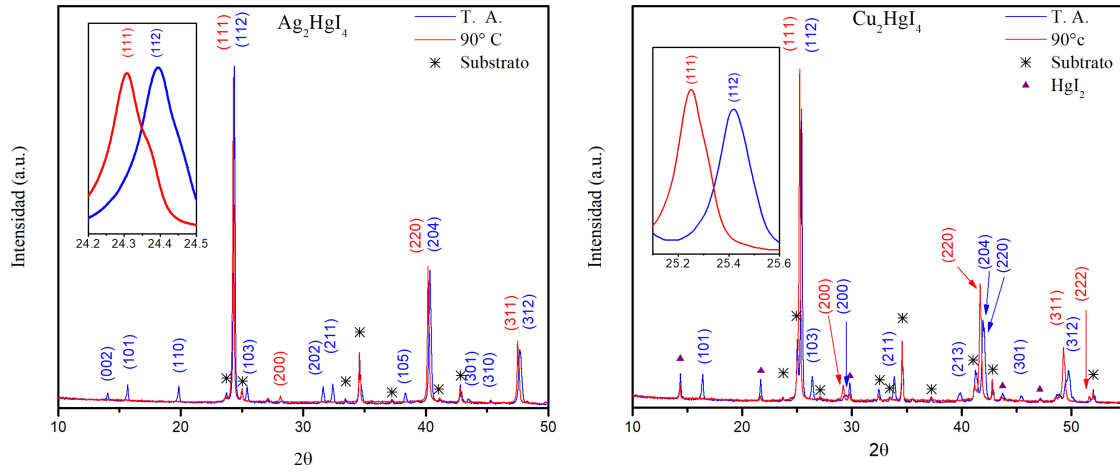


Figura 3.8: Difractogramas de pastillas de Ag_2HgI_4 (izquierda) y Cu_2HgI_4 (derecha) a temperatura ambiente (línea azul) y por encima de la de transición (línea roja). Los picos asignados a la superficie del portamuestras están marcados con asterico (*) y los residuos de HgI_2 de la síntesis con un triángulo (\blacktriangle). En el recuadro se muestra una ampliación de los picos más intensos de las fases β (índices de Miller en azul) y α (índices de Miller en rojo) de ambas muestras.

en otras palabras, los índices de Miller h, k, l deben de ser en su totalidad pares o impares para cada plano. Por lo tanto, en la fase $\alpha - (Ag, Cu)_2HgI_4$, los planos que contengan una combinación de índices de Miller pares e impares desaparecerán debido al cambio estructural que se lleva a cabo en los materiales. La figura 3.8 presenta los patrones de difracción indexados de las muestras Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 a temperatura ambiente y a una temperatura de $90^\circ C$, representadas en línea azul y roja, respectivamente. En la figura, se puede apreciar las ausencias sistemáticas cuando los materiales cambian a su fase de alta temperatura, la cual corresponde en ambos materiales a una fase cúbica con el grupo espacial $I4\bar{3}m$ (PDF's: 070-1649 para Ag_2HgI_4 y 083-0584 para Cu_2HgI_4). Los picos que están asociados a la celda de Peltier utilizada para calentar las muestras y que sirvió también como portamuestras son denotados por un asterisco, en tanto que los picos asociados a residuos de la síntesis (HgI_2) con un triángulo.

Para mayor claridad acerca del cambio de estructura, se realizó un proceso de calentamiento-

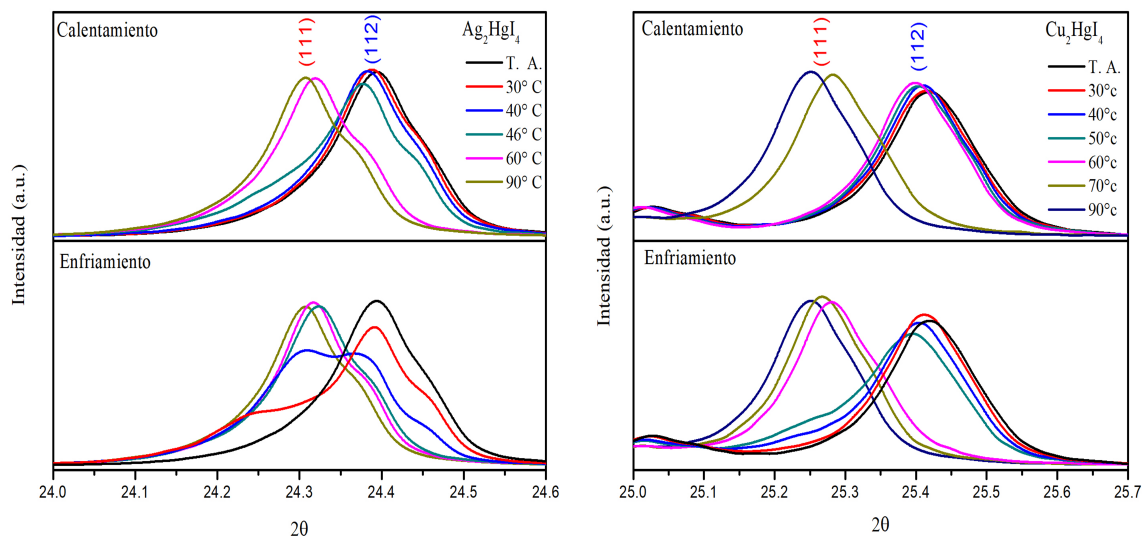


Figura 3.9: Patrones de difracción del pico principal de las fases β (índice de Miller en azul) y α (en rojo) del Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 a diferentes temperaturas.

enfriamiento sobre el pico de difracción principal en ambas fases ($\beta - \alpha$) de los materiales. En la figura 3.9 se muestra el cambio de estos picos, los cuales corresponden al plano (112) para la fase- β y al plano (111) para la fase- α , con la variación de temperatura. En general, el pico (112) de la fase β se desplaza hacia la izquierda al aumentar la temperatura hasta ubicarse en la posición del pico (111) indicando la transición $\beta \rightarrow \alpha$. Esta transición del pico principal es notable en un rango de temperaturas en el cual se produce el cambio de fase en cada material, entre 40°C y 60°C para el Ag_2HgI_4 y entre 60°C y 70°C para el Cu_2HgI_4 . El cambio de fase en el enfriamiento se da a 40°C , sin embargo, a 30°C se puede apreciar una coexistencia de ambas en el Ag_2HgI_4 . Lo expuesto está fuertemente relacionado con las curvas de histéresis que serán presentadas en la sec. 3.2.3. En el caso del Cu_2HgI_4 , la transición en enfriamiento ocurre entre $60 - 50^\circ\text{C}$, en donde también se puede apreciar una ligera coexistencia de las fases $\alpha - \beta$, no obstante, no es tan marcada como en el caso del Ag_2HgI_4 . En ambos tetrayodomercuros la fase β se obtiene a temperatura ambiente.

De manera general, los difractogramas de las muestras manifestaron una reducción en la intensidad de sus picos así como una modificación en el ancho de estos posterior a su ca-

lentamiento y enfriamiento. Este comportamiento en intensidad indica una cristalinidad inferior de las muestras al ser sometidas a un ciclo de temperatura.

3.2.3. Caracterización de las propiedades ópticas de Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4

La caracterización óptica de las pastillas de Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 se presenta en la figura 3.10 y figura 3.11. Los espectros de reflectancia difusa a diferentes temperaturas durante el calentamiento y enfriamiento del Ag_2HgI_4 , se muestran en la figura 3.10 a) y figura 3.10 c), respectivamente. La figura 3.10 b) y figura 3.10 d) ilustran espectros de absorción óptica típicos de $(F(R)h\nu)^2$ en función de la energía del fotón ($h\nu$), donde $F(R)$ es la relación de Kubelka-Munk [118], que es proporcional a la absorción, y está definida como: $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$, con R como la reflectancia difusa. La energía de banda prohibida (E_g) se obtiene por medio de una extrapolación del borde de absorción del material al eje de energía del fotón por medio de un ajuste lineal, de acuerdo a la metodología de Tauc [119]. Estos valores en transición directa para el compuesto de plata, se observan en la figura 3.10 f). En esta figura, se puede notar un bucle de histéresis de E_g como función de la temperatura, que confirma la reversibilidad de la propiedad termocrómica en el Ag_2HgI_4 . De manera similar a las características observadas en los análisis de termodifracción en la sección anterior (Figuras 3.8 y 3.9), los cambios estructurales del material, así como la distribución aleatoria distintiva de la fase- α , provocan la modificación de los valores de E_g al pasar de una fase a otra.

Análogamente a lo observado en la sección anterior, al aumentar la temperatura los espectros de reflectancia se comienzan a mover hacia longitudes de onda menores, indicando una transformación gradual $\beta \rightarrow \alpha$. Esta transformación se lleva a cabo entre 40-45 °C, por el contrario, al enfriar la muestra esta transición se da entre 40-30 °C. Estos resultados refuerzan la coexistencia de estas dos fases observada por termodifracción, donde en este caso tal coexistencia se observa alrededor de 40 °C. En esta temperatura, se produce la brecha máxima en las bandas de energía prohibida entre las curvas de calentamiento y enfriamiento (figura 3.10 f)). De esta separación máxima se pudo obtener el valor máximo de reflectancia difusa (R), que se encuentra a una longitud de onda $\lambda = 582nm$ (figura 3.10 e)).

El comportamiento en reflectancia difusa al calentar y enfriar la muestra de Cu_2HgI_4 es

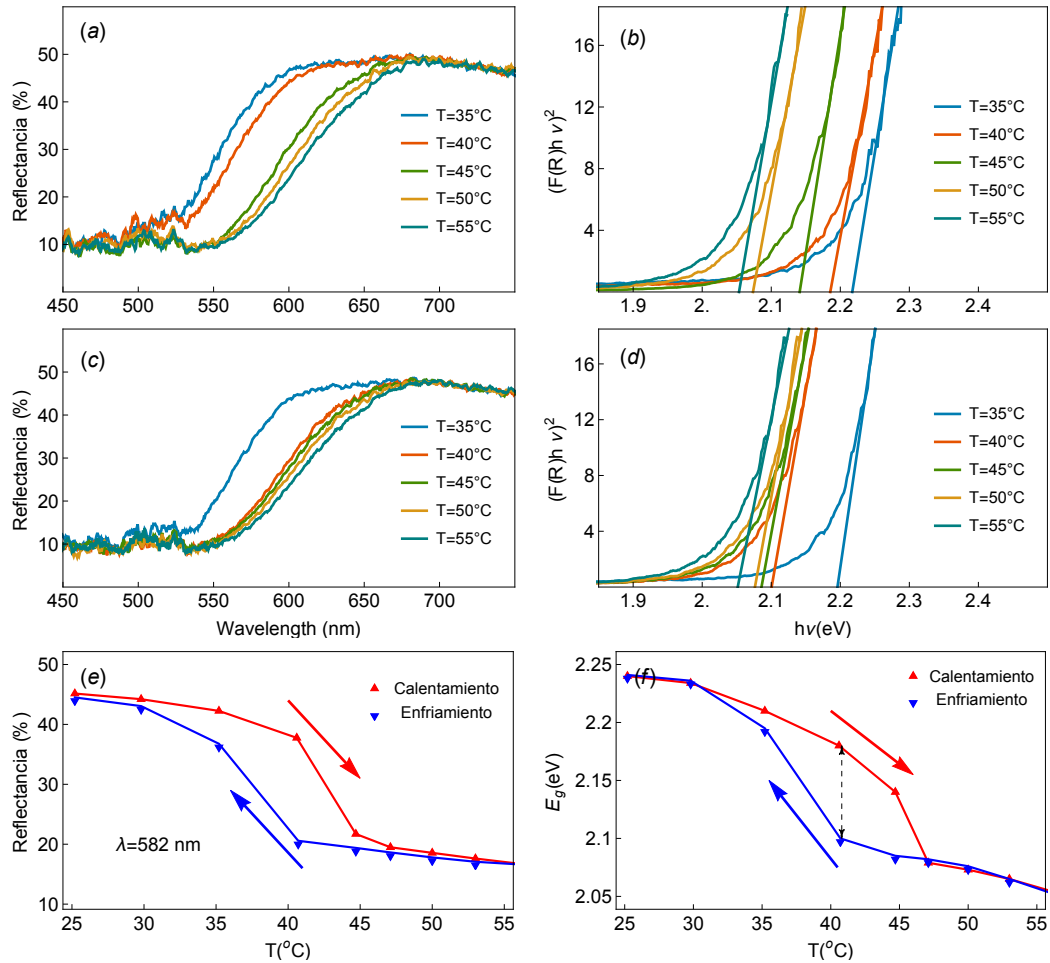


Figura 3.10: Espectro de reflectancia difusa de Ag_2HgI_4 al: a) calentar y c) enfriar la muestra hasta temperatura ambiente. b) y d) son gráficas típicas de $(F(R)h\nu)^2$ como función de la energía fotónica ($h\nu$) obtenida de las medidas de reflectancia difusa de a) y c). e) monitoreo de la reflectancia difusa de Ag_2HgI_4 a $\lambda = 582$ nm en un rango de temperaturas de 25 a 50 $^{\circ}C$ y f) cambio de la energía de banda prohibida.

similar al observado para Ag_2HgI_4 , este se presenta en la figura 3.11 a) y figura 3.11 c). Al tener una T_c mayor que el tetrayodomercurato de plata, la transición se observó entre 60-70 $^{\circ}C$ al calentar la muestra (figura 3.11 a)); sin embargo, durante el proceso de enfriamiento tiene un comportamiento casi idéntico que al calentar la muestra (figura 3.11 c)). La similitud observada en los espectros de reflectancia, produce valores similares de E_g al elevar y disminuir la temperatura sobre la T_c del Cu_2HgI_4 . La reflectancia difusa máxima para el Cu_2HgI_4 se obtuvo a $\lambda = 675$ nm (figura 3.11 f)).

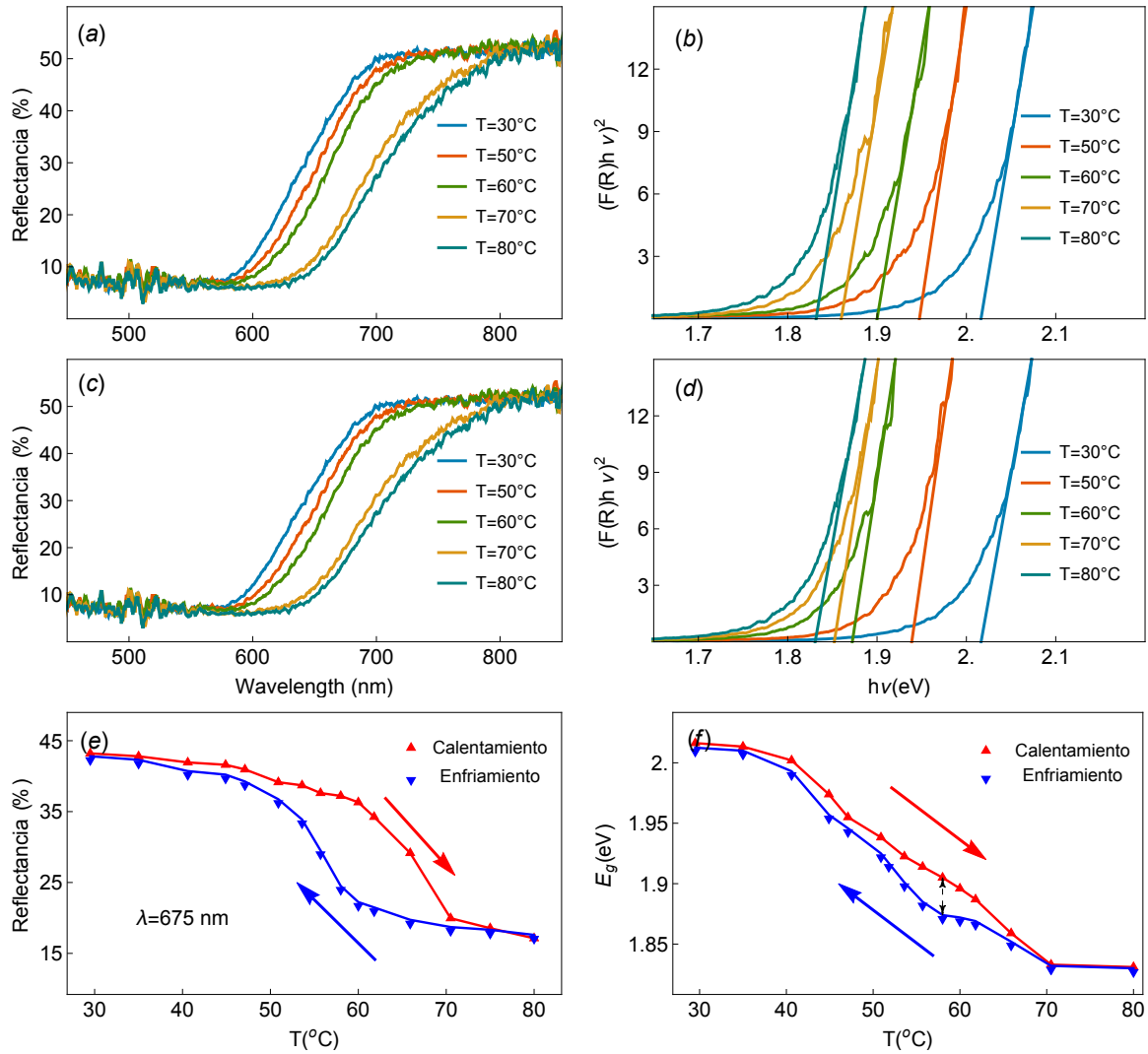


Figura 3.11: Espectro de reflectancia difusa de Cu_2HgI_4 al: a) calentar y c) enfriar la muestra hasta temperatura ambiente. b) y d) son gráficas típicas de $(F(R)h\nu)^2$ como función de la energía fotónica ($h\nu$) obtenida de las medidas de reflectancia difusa de a) y c). e) monitoreo de la reflectancia difusa de Cu_2HgI_4 a $\lambda = 675nm$ en un rango de temperaturas de 28 a 82 °C y f) cambio de la energía de banda prohibida.

Los tetrayodomercuros de cobre y plata presentan un cambio de fase estructural del tipo orden-desorden, la cual es relacionada con un cambio abrupto de color al aumentar la temperatura sobre su T_c correspondiente. Ambos materiales son isoestructurales en la fase- α , sin embargo, esto no es así en su fase de baja temperatura (β); a pesar de esto,

ambos presentaron un desplazamiento hacia el rojo de forma gradual, el cual es rápido a temperaturas cercanas a su temperatura de transición respectiva. Las propiedades ópticas características de estos materiales están relacionadas con la transferencia de carga de los orbitales del yodo ricos en electrones hacia los orbitales del mercurio carentes de ellos y la perturbación de la densidad de electrones. Dicho proceso es considerablemente influido por los cambios en temperatura y es responsable de los cambios en la E_g [120, 121]. Las curvas de histéresis, observadas en reflectancia y la banda de energía prohibida, se pueden deber a la relajación estructural al comenzar a cambiar de fase y al aumento de las regiones multidominio durante el enfriamiento de los materiales.

3.3. Resultados de los compósitos VO_2 - PSi

Los cristales fotónicos tipo espejo de Bragg se fabricaron siguiendo la condición de un cuarto de la longitud de onda, para dos medios con distinto índice de refracción ($n_a d_a = n_b d_b = \lambda_0/4$, $d_{a,b}$ son los espesores de las capas a y b , λ_0 es la longitud de onda a la cual está centrado el espejo y $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$). Esta condición es requerida para que una onda electromagnética de frecuencia ω_0 sea eficientemente reflejada por un espejo de Bragg [122]. Las capas de PSi se obtuvieron por ataque electroquímico, utilizando densidades de corriente de 1 y 180 mA/cm^2 , con el fin de obtener capas a y b con porosidades respectivas de 50% y 79.9%. Estas corrientes se aplicaron de manera alternante para obtener espejos con 5 y 10 periodos ($\Lambda = a + b$), centrados en $\lambda_0 = 700$ y $\lambda_0 = 750$ nm . Los compósitos $VO_2 - PSi$ se obtuvieron mediante el *recubrimiento por rotación* y un posterior tratamiento térmico, de acuerdo al procedimiento mencionado en la sección 2.3. Ambos compósitos se analizaron por medio de reflectancia especular a incidencia normal con un depósito de VO_2 . El espejo con 10 periodos también se analizó con tres depósitos de VO_2 , para poder analizar la influencia de su espesor en el comportamiento reflectante del compósito. El análisis teórico se realizó haciendo uso del método de la matriz de transferencia y utilizando los valores del índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) reportados por Kana et al. [123] para modelar las propiedades ópticas de la capa de dióxido de vanadio.

3.3.1. Análisis morfológico y estructural de compósitos $VO_2 - PSi$

En la figura 3.12 se muestra la morfología de la superficie (figura 3.12, a)) y la vista en sección transversal (figura 3.12, b)) del compósito con un cristal fotónico compuesto

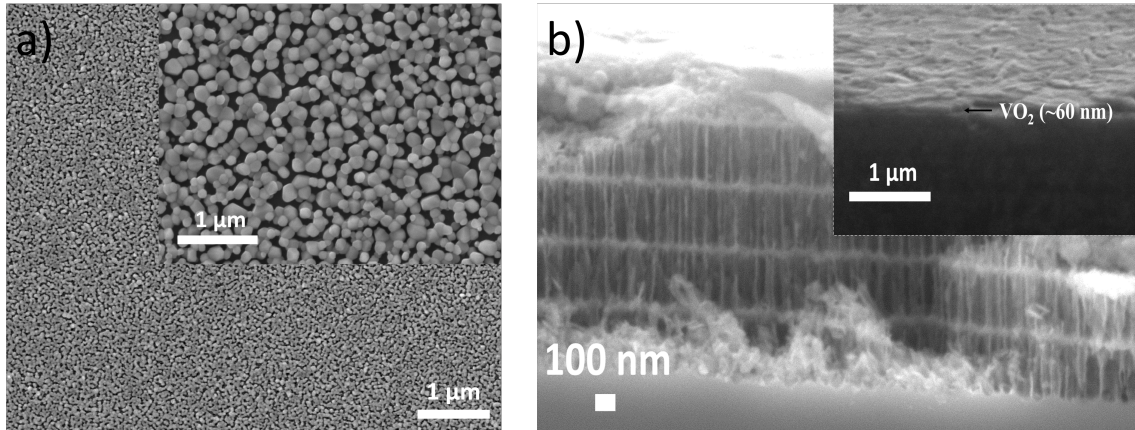


Figura 3.12: Imagen SEM de la capa de VO_2 : a) sobre la superficie del cristal fotónico y b) en sección transversal. La vista ampliada de la morfología de la superficie se muestra en el recuadro.

de 5 periodos. El VO_2 tiene una morfología compuesta de granos bien definidos, además de observarse como una capa homogénea sobre el sustrato. La morfología del material termocrómico puede verse afectada por distintos parámetros durante el tratamiento térmico, por lo que la microestructura obtenida influirá ampliamente en las propiedades SMT [124]. Por medio de la imagen SEM en sección transversal (3.12, b)) se puede apreciar una película delgada de VO_2 , la cual tiene un tamaño de ~ 60 nm. El grosor de la película termocrómica se puede incrementar realizando múltiples depósitos de VO_2 , lo que puede provocar cambios en las propiedades de la SMT [125].

Al realizar un análisis mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) en la sección transversal del compuesto, en particular en la región de la interfaz $PSi - SiC$ (figura 3.13), se pudo apreciar que el VO_2 se encuentra presente en todo el cristal fotónico y no solamente en su superficie. Lo anterior se debe al tratamiento térmico realizado a los cristales fotónicos después de ser fabricados, con la finalidad de estabilizar su comportamiento óptico. Al realizar un tratamiento térmico al silicio, se genera una capa delgada de dióxido de silicio (SiO_2), dicho material tiene propiedades absorbentes que influyen en la difusión del material termocrómico sobre las capas de PSi del cristal fotónico. Lo anterior puede modificar el comportamiento óptico de los compósitos, como se verá en la siguiente subsección.

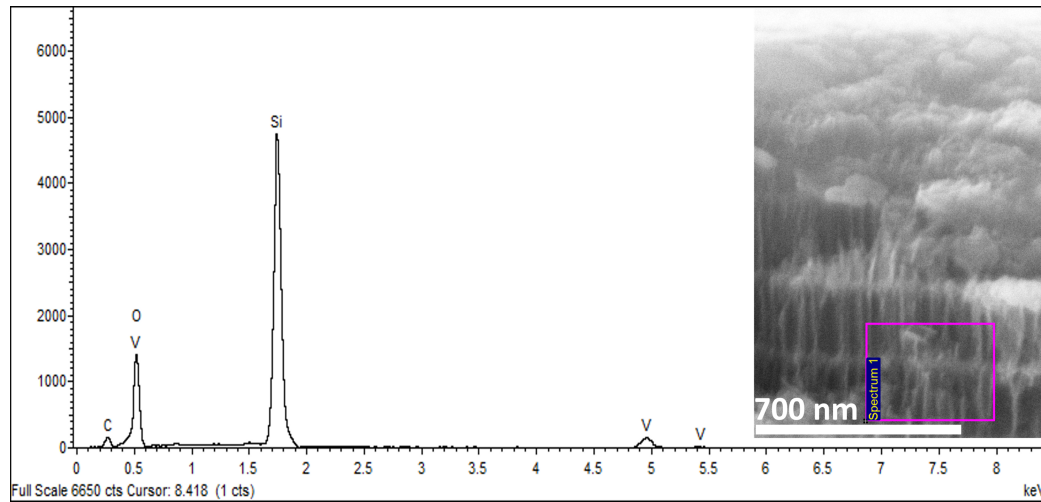


Figura 3.13: EDS del compuesto en la interfaz *PSi – Sic*. En el recuadro se muestra la imagen SEM y la región analizada está delimitada en color rosa.

En la figura 3.14 se presenta la sección transversal del compuesto compuesto de un cristal fotónico de 10 periodos y tres depósitos de VO_2 . A través de la imagen SEM, se puede observar que la capa superficial del VO_2 varía entre 180-200 nm, que es aproximadamente el triple del grosor de la capa con uno. El análisis teórico de este para un solo depósito se realizó utilizando el grosor observado en el que tiene 5 periodos, debido a que se realizó de

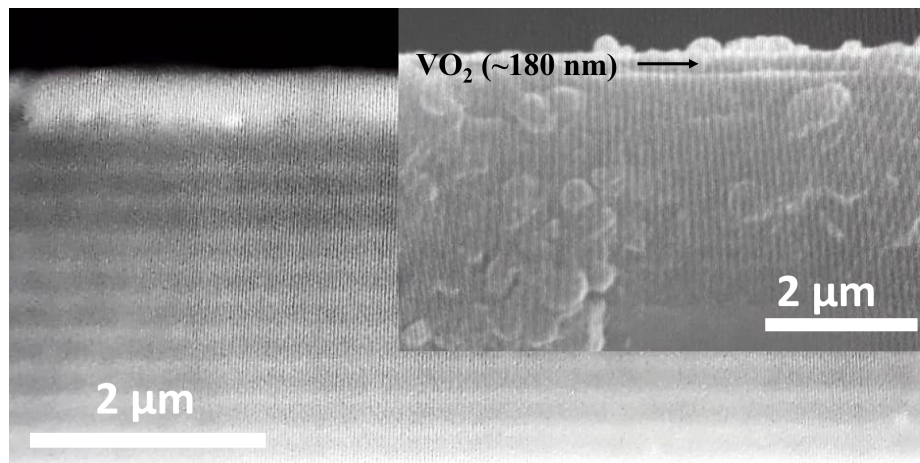


Figura 3.14: Imagen SEM en sección transversal del compuesto $VO_2 – PSi$ con 10 periodos. En el recuadro se presenta una ampliación cerca de la capa de VO_2 .

manera similar. En el caso del estudio del compuesto con tres depósitos, se utilizó un valor del grosor tres veces mayor.

En la figura 3.15 se presenta patrón de difracción de rayos-X del compuesto a temperatura ambiente, donde el pico predominante corresponde al sustrato (Si) y el correspondiente al VO_2 en $2\theta = 27.89^\circ$. Lo anterior confirma una película delgada de dióxido de vanadio sobre la superficie del compuesto. El pico asignado al VO_2 puede indexarse al plano cristalino (011) de la fase de baja temperatura $VO_2(M1)$, la cual tiene el grupo espacial $P2_1/c$ (PDF:01-082-0661) [105]. No se observó ningún pico de difracción asociado a otra fase del VO_2 .

Para poder obtener un mejor entendimiento acerca de la transición de fase del material ter-

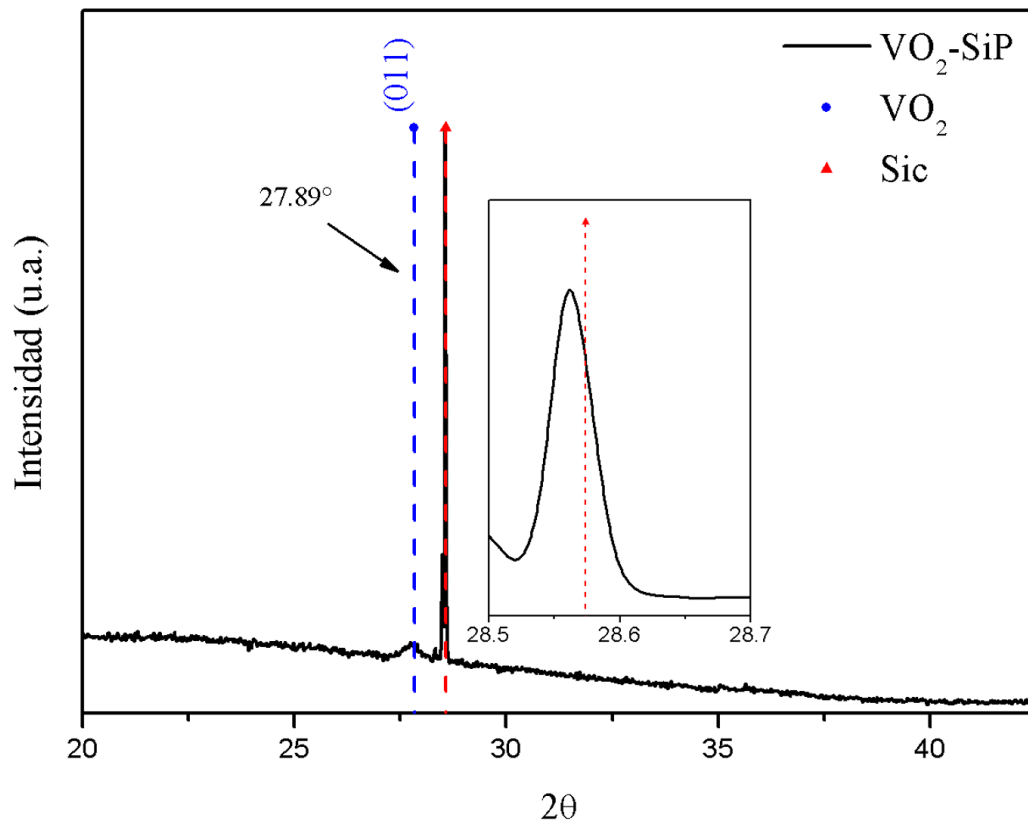


Figura 3.15: XRD del compuesto $VO_2 - PSi$ a temperatura ambiente.

mocrómico, se realizó un análisis de termodifracción en haz rasante (1°) para de esta forma poder magnificar y apreciar únicamente el pico correspondiente al dióxido de vanadio.

La figura 3.16 presenta los difractogramas en función de la temperatura del compuesto: como se fabricó sin ningún tratamiento extra (línea negra), a temperatura ambiente (línea azul) y a una temperatura superior a su T_c (90°C , línea roja). Al pasar de temperatura ambiente a 90°C , el pico característico (011) de la fase monoclinica tiene un ligero corrimiento hacia un ángulo más bajo de $2\theta = 27.74^\circ$, asociado al pico principal (110) de la fase tetragonal Rutilo ($\text{VO}_2(\text{R})$) con grupo espacial $P4_2/mnm$ (PDF:01-079-1655), lo cual indica la transición de fase estructural distintiva del VO_2 . El corrimiento hacia un ángulo menor es acompañado

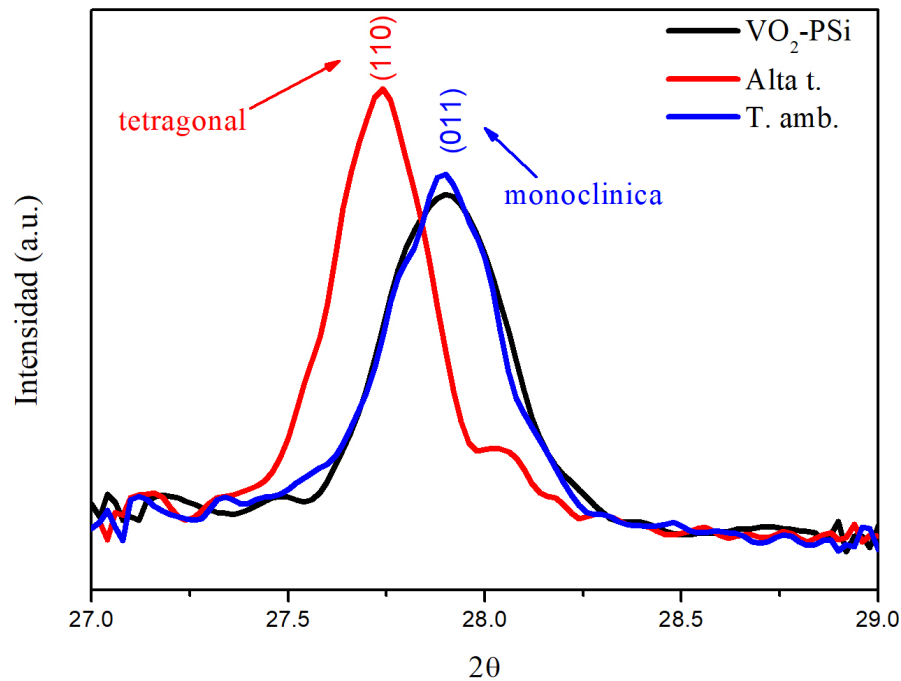


Figura 3.16: Termodifracción en haz rasante (1°) sobre el pico principal del VO_2 en el compuesto: como se fabricó (línea negra), a temperatura ambiente (línea azul) y a 90°C (línea roja). El pico en color azul corresponde con el plano (011) de la fase monoclinica del VO_2 . El pico de difracción en color rojo corresponde con el plano (110) de la fase tetragonal del VO_2 .

de un ligero aumento en la intensidad de difracción, lo que es asociado a la distorsión de la estructura del dióxido de vanadio cuando se lleva a cabo la transición de fase [126]. De manera similar a lo observado durante el análisis de los tetrayodomercuratos de cobre y plata, aquí también se puede apreciar una ínfima coexistencia de ambas fases al calentar la muestra a 90°C .

3.3.2. Comparación teórica y experimental de la reflectancia en compósitos $VO_2 - PSi$

En la figura 3.17 se presentan los espectros de reflectancia, experimental y teórico, del cristal fotónico centrado en $\lambda_0 = 700 \text{ nm}$ ($\Lambda = 5$), y del compósito $VO_2 - PSi$ a temperatura ambiente y a 90°C . En el caso experimental se obtuvo un espectro de reflectancia adicional a temperatura ambiente después de calentar la muestra. En esta figura, se puede apreciar un corrimiento hacia longitudes de onda mayores, en el espectro de reflectancia, al depositar el VO_2 sobre el cristal fotónico (figura 3.17, línea azul). Esta modificación se debe a la contribución conjunta del cristal fotónico y las propiedades ópticas del VO_2 , lo que da como resultado una señal óptica “efectiva” al medir [8]. Por otra parte, las propiedades ópticas del VO_2 , como el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k), se ven modificadas al ocurrir la transición de fase [123], lo que produce una modificación en la reflectancia del compósito al pasar la T_c del VO_2 . Los espectros en línea roja de la figura 3.17 corresponden con la reflectancia del compósito a una temperatura de 90°C . Estos espectros presentan un corrimiento hacia longitudes de onda cortas, asociado a la disminución del índice de refracción del VO_2 cuando se produce la transición de fase $VO_2(M1) \rightarrow VO_2(R)$. Aunado a esto se observa una reducción en la intensidad del espectro de reflectancia, que es más notable en la región del cercano infrarrojo (NIR), en comparación con la fase de baja temperatura. Este comportamiento está relacionado con el cambio en las propiedades ópticas del VO_2 , como la disminución de su índice de refracción y el incremento en su coeficiente de extinción en la región NIR, durante la transición de fase. Por otra parte, también se observó a simple vista el cambio termocrómico característico del VO_2 en los compósitos $VO_2 - PSi$, de un color azul claro en su estado semiconductor a un color azul intenso en el metálico.

El corrimiento al cambiar el VO_2 de fase monoclinica a tetragonal, es más notable en longitudes de onda larga que en la banda fotónica prohibida (región del visible). Esto se debió a que el cambio en n y k es más significativo en la región NIR que en la región del visible. Al comparar los espectros de reflectancia obtenidos teórica y experimentalmente, se notó que el espectro teórico tiene un corrimiento mayor hacia el rojo (longitudes de onda mayores) al colocar la capa termocrómica. Este desplazamiento pudo deberse a que el modelo no consideró la infiltración del VO_2 en el cristal fotónico, como se observó por EDS. Sin embargo, el recorrido de ambos espectros al pasar de la fase de baja temperatura a la

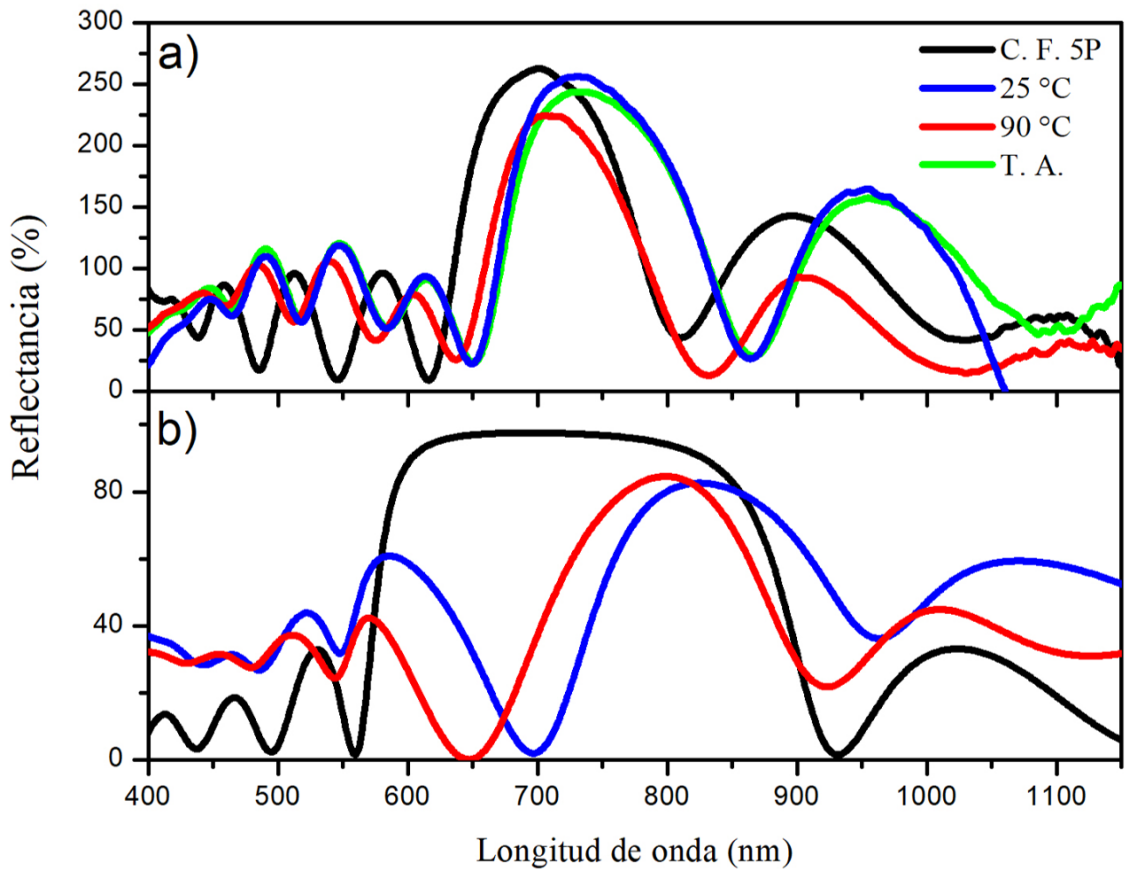


Figura 3.17: a) Espectros de reflectancia obtenidos experimentalmente del cristal fotónico ($\Lambda = 5$, $\lambda_0 = 700 \text{ nm}$) (línea negra) y del compuesto $VO_2 - PSi$ a temperatura ambiente (línea azul), a 90°C (línea roja) y a temperatura ambiente después de haber calentado la muestra (línea verde). b) Espectros teóricos del cristal fotónico (en línea negra), y del compuesto a temperatura ambiente (línea azul) y a 90°C (línea roja).

de alta es prácticamente el mismo ($\Delta_\lambda \sim 50 \text{ nm}$ en NIR y $\Delta_\lambda \sim 20 \text{ nm}$ en visible). Por otra parte, se observó una disminución en la intensidad de la reflectancia en la región del visible en el espectro obtenido por reflectancia especular, en comparación con el espectro teórico. Los valores del coeficiente de extinción (k) para el VO_2 reportados por Kana et al. [123] en la región donde se encuentra centrado el espejo dieléctrico son básicamente los mismos y considerando el espesor de la capa de VO_2 , la disminución en la reflectancia no se debió al cambio de propiedades ópticas del VO_2 , lo que se puede corroborar al observar el espectro de reflectancia teórico, que no presenta este decrecimiento. Sin embargo, al tomar en cuenta el análisis realizado sobre las monocapas de PSi , este comportamiento puede ser debido a la absorción como a la dispersión de la luz en la interfaz $PSi - Sic$, la cual no se tomó en cuenta en el modelo teórico.

La figura 3.18 exhibe los espectros de reflectancia del espejo fotónico de 10 periodos en $\lambda_0 = 750 \text{ nm}$, así como del compuesto $VO_2 - PSi$ con uno y tres depósitos de VO_2 . Las figuras 3.18 (a) y 3.18 (c), muestran los espectros de reflectancia experimental, del cristal fotónico con uno y tres depósitos de VO_2 , respectivamente. Mientras que las figuras 3.18 (b) y 3.18 (d), corresponden a los espectros obtenidos mediante el método de la matriz de transferencia. Los espectros con un depósito (figuras 3.18 (a) y 3.18 (b)) manifiestan un comportamiento similar al de la muestra presentada anteriormente ($\Lambda = 5$ y $\lambda_0 = 700 \text{ nm}$), incluso con un recorrimiento en sus espectros, en la banda fotónica prohibida, casi idéntico al pasar de una fase a otra ($VO_2(M1) \rightarrow VO_2(R)$), de $\Delta_\lambda \sim 20 \text{ nm}$ tanto en el espectro experimental como en el teórico (figura 3.18 (a), (b)). La similitud en el comportamiento de ambas muestras, se puede deber a que los compósitos se fabricaron de la misma manera. Además, ambos espejos fotónicos se encuentran centrados en longitudes de onda cercanas. En contraste, al analizar el $VO_2 - PSi$ con tres depósitos de VO_2 , se aprecia una notable disminución en la intensidad de la reflectancia, tanto teórica como experimental (figura 3.18 (c), (d)), aún en la región donde los constantes ópticas del VO_2 no tienen un cambio abrupto al cambiar de fase. Esta disminución se incrementa en la fase de alta temperatura, que es incluso notable en el espectro teórico, en contraste con el comportamiento presentado en los espectros anteriores. En este caso, el recorrido hacia el azul en la banda fotónica prohibida aumentó a $\Delta_\lambda \sim 50 \text{ nm}$ en el espectro experimental, y a $\Delta_\lambda \sim 120 \text{ nm}$ en el teórico. También se puede apreciar que el aumento del grosor en la capa termocrómica influye de manera significativa la respuesta óptica del compósito.

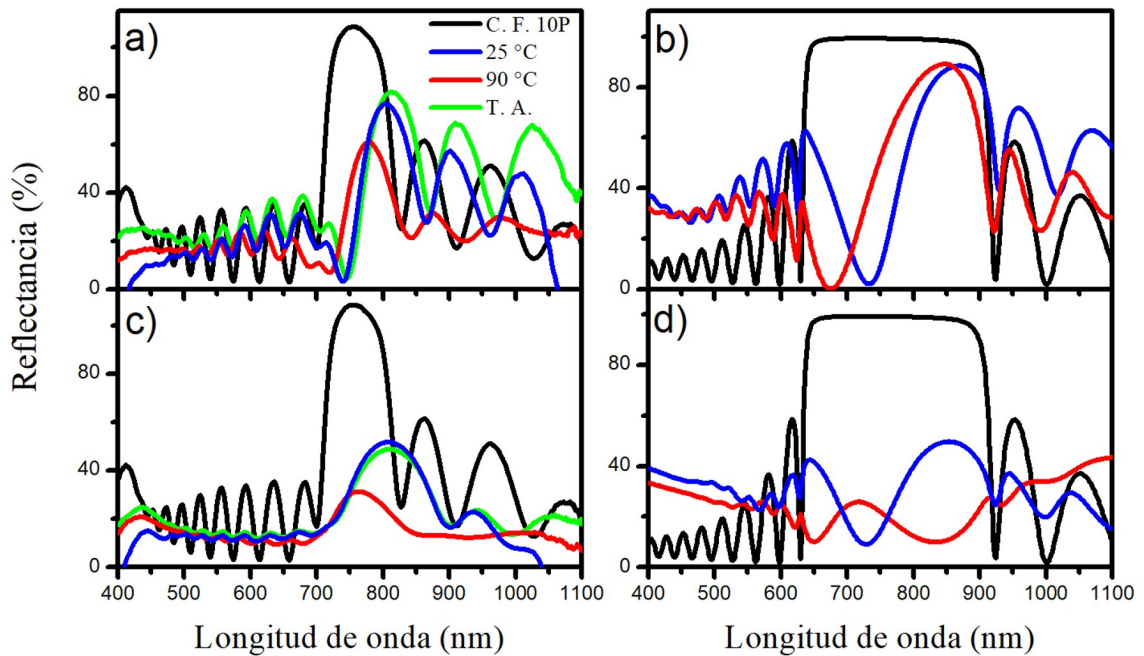


Figura 3.18: a), c) Espectros de reflectancia obtenidos experimentalmente del cristal fotónico ($\Lambda = 10$, $\lambda_0 = 750 \text{ nm}$) (línea negra) y del compuesto a temperatura ambiente (línea azul), a 90°C (línea roja) y enfriar la muestra a temperatura ambiente (línea verde). b), d) Espectros teóricos del cristal fotónico (en línea negra) y del compuesto a temperatura ambiente (línea azul) y a 90°C (línea roja). La muestra tiene un depósito (arriba) y tres dopósitos (abajo) de VO_2 .

En todas las muestras estudiadas se observó que los espectros obtenidos por reflectancia especular difusa presentan reversibilidad al calentar y enfriar la muestra, lo que asegura una estabilidad en dichos espectros después de realizar un ciclo de calentamiento-enfriamiento. Es evidente que existe una gran dependencia del grosor de la capa termocrómica sobre las propiedades ópticas de las muestras presentadas. Esto sugiere la fabricación de microcavidades fotónicas donde el defecto sea un material termocrómico, asegurando de esta forma la modificación de los modos localizados dentro de la banda fotónica prohibida mediante la variación de la temperatura.

3.4. Refinamiento de monocristales de $K[HgI_3] \cdot H_2O$

El “modelo de átomos independientes” (IAM), implementado universalmente en los software de cristalografía convencional de rayos-X tiene el inconveniente de ofrecer modelos de estructura cristalina insuficientes. Esto se debe a que se ignora cualquier densidad electrónica involucrada en los enlaces, pares solitarios o transferencias de carga intramoleculares, por ejemplo, en los resultados obtenidos en la longitud de los enlaces $O - H$ para el grupo hidroxilo en alcoholes y agua. Lo anterior genera errores en los resultados obtenidos por rayos-X, comparados con los de difracción de electrones [127]. Una alternativa para superar este problema es el refinamiento de los átomos de Hirshfeld” (HAR) [128]. Este tipo de refinamiento involucra el cálculo de una función de onda molecular, para un determinado modelo estructural, donde las funciones de densidad electrónica de los átomos de Hirshfeld se extraen a través de un proceso de partición [129]. Finalmente, por medio de una transformación de Fourier, se producen factores de dispersión no esféricos para cada átomo individual en el espacio real y para cada una de sus reflexiones en el espacio recíproco. Posteriormente, se pueden calcular factores de estructura más precisos a través de un refinamiento por mínimos cuadrados, y el proceso completo se puede iterar hasta la convergencia.

Recientemente se ha lanzado una implementación de este tipo de refinamiento, basado en *OLEX2* (versión 1.3) que está interconectada con *olex2.refine* [130]. Esta nueva herramienta, nombrada NoSpherA2, es prácticamente universal ya que cualquier elemento puede estar presente en la estructura. Además, la estructura puede estar desordenada, con átomos en posiciones especiales, comprimida con una máscara de disolvente o puede incluir partes restringidas, incluso puede manejar cristales maclados, calculando una función de onda única para cada componente. Finalmente, la resolución de datos no es problema, siempre que se logre la resolución atómica ($d_{min} = 0.84 \text{ \AA}$, que corresponde a $(\sin \theta / \lambda)_{max} = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$) y, en el peor de los casos, un conjunto de datos sin ninguna información sobre las densidades locales esféricas daría un refinamiento de Hirshfeld cercano al obtenido con los factores de forma utilizados en el modelo IAM.

El modelo HAR se ha utilizado, hasta ahora, esencialmente en compuestos orgánicos debido a que se cuenta con una amplia base de datos precisa de orbitales para elementos ligeros y,

principalmente, a que este tipo de moléculas incluyen una diversidad de enlaces químicos (σ , π , enlaces $2c-3e$, etc.) y los heteroátomos generalmente poseen pares solitarios de electrones. Por este motivo, se espera que el modelo estructural mejore empleando el modelo HAR.

En este trabajo se utilizó la herramienta NoSpherA2 para refinar la estructura cristalina del Triyodomercurato de potasio monohidratado ($K[HgI_3] \cdot H_2O$), que incluye elementos pesados y ligeros. Lo anterior es con el fin de evaluar si un refinamiento no esférico es adecuado para dicho material. Algunas estructuras de este tipo ya han sido estudiadas, por ejemplo, los hidruros de metales de transición [130, 131].

3.4.1. Estructura del $K[HgI_3] \cdot H_2O$

La estructura cristalina del triyodomercurato de potasio monohidratado, $K[HgI_3] \cdot H_2O$, fue reportada hace aproximadamente 50 años, para un modelo anisotrópico omitiendo los átomos de hidrógeno [132]. El patrón de difracción del material en polvo también se ha reportado y se encuentra en la base de datos PDF-2, con referencia PDF 00-027-0415 [133]. Se obtuvo la misma estructura con el mismo grupo espacial $Pna2_1$ (figura 3.19 y tabla 3.3), utilizando una baja temperatura con radiación Ag $K\alpha$ y una resolución de 0.70 \AA . Los átomos de Hg forman tetraedros distorsionados de $[HgI_4]$, los cuales comparten una esquina y crean una estructura tipo cadena a lo largo de la dirección del eje a. Las moléculas de agua forman un puente entre los cationes de K^+ y se encuentran introducidas entre las cadenas a distancias normales de $K - OH_2 \simeq 2.75 \text{ \AA}$. Los cationes son heptacoordinados caracterizados por un gran radio iónico. La estructura tridimensional se completa con la formación de puentes de K^+ entre los tetraedros de $[HgI_4]$ en las cadenas vecinas. Las moléculas de agua están orientadas de manera que se forman enlaces de hidrógeno ($O - H \cdots I$) con dos átomos de I en el borde de un tetraedro $[HgI_4]$ (figura 3.19).

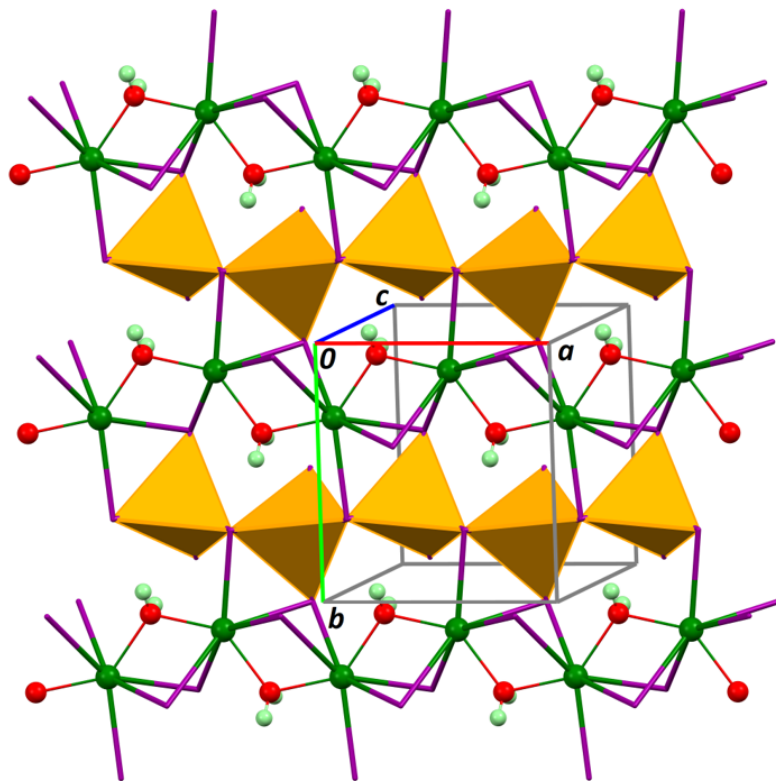


Figura 3.19: Estructura cristalina del compuesto $K[HgI_3] \cdot H_2O$. En esta estructura se pueden observar los tetraedros de $[HgI_4]$ (en color naranja) y los elementos yodo (I , violeta), potasio (K , verde), oxígeno (O , rojo) e hidrógeno (H , verde pálido).

3.4.2. Comparación de los modelos IAM y HAR para el $K[HgI_3] \cdot H_2O$

El refinamiento de IAM, realizado con *SHELXL* (Sheldrick, 2015b), dio como resultado una forma extraña de la molécula de agua. Por lo anterior, se realizó una restricción sobre los grupos hidroxilo $O - H$ para obtener la misma longitud de enlace con una desviación estándar efectiva de 0.04 \AA . De manera similar, se aplicaron restricciones de enlace rígido con una desviación estándar de 0.008 \AA para las distancias 1,2 y 1,3 del fragmento $K/O1/H1a/H1b$ de la estructura. Las distancias de los enlaces $O - H$ en la molécula de agua convergieron a $0.84(11) \text{ \AA}$, presentando un ángulo agudo en el enlace $H - O - H$, de $87(10)^\circ$. Adicionalmente, los de desplazamiento isotrópico para los átomos $H1a$ y $H1b$ estaban desequilibrados, con valores de $0,06(5)$ y $0,18(9) \text{ \AA}$, respectivamente. Mediante este refinamiento, se determinaron los enlaces de hidrógeno con gran incertidumbre en los

ángulos $O - H \cdots I$, de 160 (12) y 159 (26)°.

Posteriormente, se llevó a cabo un refinamiento con el modelo de átomos no esféricos (HAR), con la intención de mejorar la forma de la molécula de agua. Para realizar este refinamiento, se usó el modelo *SHELXL* como punto de partida. Las funciones de onda se calcularon mediante *ORCA* con el conjunto de bases relativistas de dos componentes *x2c-TZVPP* y la aproximación del gradiente generalizado del funcional PBE [134]. Para efectuar el refinamiento de mínimos cuadrados, se utilizó *olex2.refine* [135] y se mantuvieron las restricciones utilizadas en el refinamiento con *SHELXL*. Para obtener el cálculo final de los factores de forma no esféricos con NoSpherA2, se recurrió a un grupo dimérico neutro $[KHgI_3 \cdot H_2O]_2$ como el modelo de estructura, para poder considerar los enlaces de hidrógeno $O - H \cdots I$. El refinamiento final se realizó con *olex2.refine* (tabla 3.3). En la figura 3.20 se presenta la comparación de las unidades asimétricas para los refinamientos por medio de los modelos IAM y HAR.

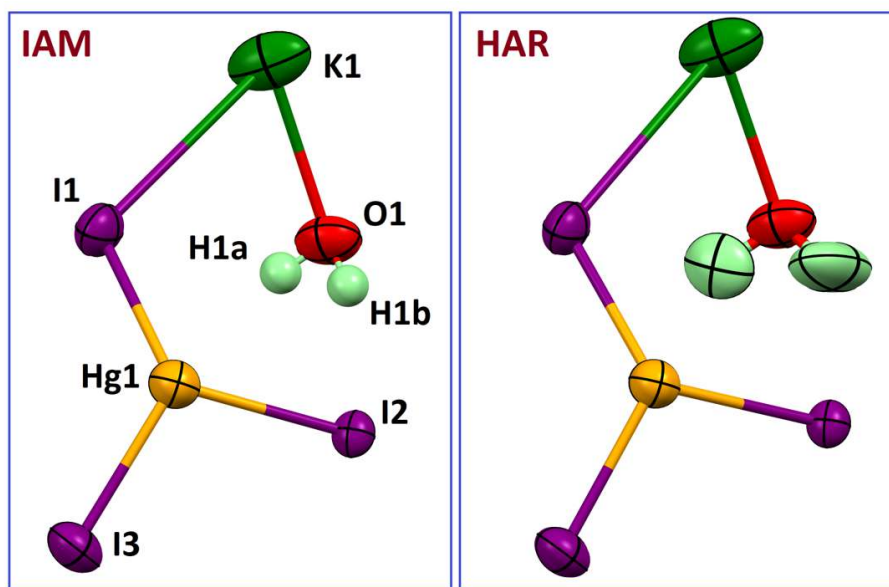


Figura 3.20: Gráficos elipsoidales de la unidad asimétrica para los modelos IAM (izquierda) y HAR (derecha), con un desplazamiento de los elipsoides a un nivel de probabilidad del 85 %. Para el refinamiento por IAM, los átomos de H isotrópicos se muestran como esferas de radio arbitrario, mientras que para el modelo HAR se muestran con sus parámetros de desplazamiento atómico (ADPs, por sus siglas en inglés) refinados.

La parte de los elementos pesados de la estructura prácticamente no cambia después de realizar el refinamiento HAR. Al comparar las longitudes y los ángulos en los enlaces, se observa que la mayor diferencia se presenta en los enlaces $K - O$ con un desplazamiento de 0.006 \AA ; mientras que para los ángulos $K1 - O1 - K1^i$ (código de simetría: $(i) x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z$) presenta una diferencia de 0.25° entre los dos refinamientos. Por otra parte, las incertidumbres para longitudes y ángulos de enlace se mejoran utilizando HAR. De manera similar, los parámetros de desplazamiento para Hg, I y K son escasamente afectados al usar factores de forma no esféricos. En contraste, la molécula de agua muestra un forma más detallada. Para este refinamiento, las longitudes de enlace $O - H$ son de $1.07(6)$ y $1.11(7) \text{ \AA}$, con un ángulo $H - O - H$ de $107(8)^\circ$. Los valores obtenidos de la molécula de agua son consistentes a los obtenidos por difracción de neutrones [136, 137] para el agua líquida y para una molécula de agua que une dos cationes K^+ en un agregado de arilóxido de potasio [138]. Los parámetros de desplazamiento anisotrópico para los H (figura 3.20) se pudieron refinar utilizando restricciones de enlace rígido para el grupo $K - OH_2$, con la finalidad de evitar

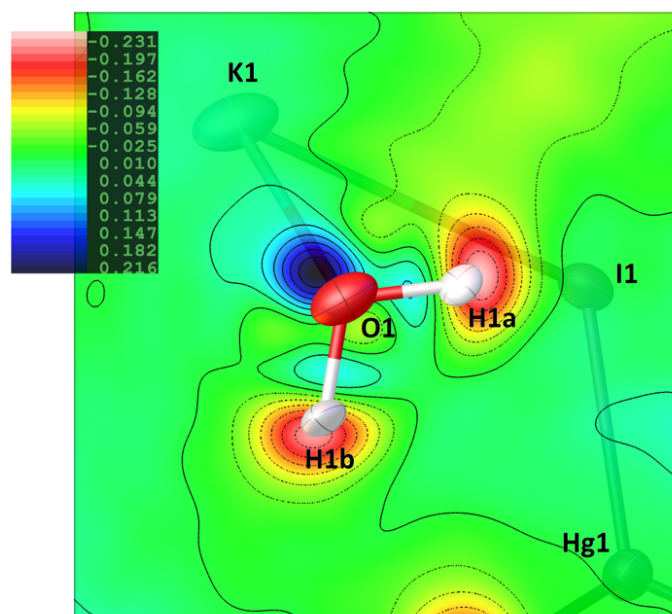


Figura 3.21: Mapa de densidad de deformación dinámica IAM-HAR en el plano de la molécula de agua, los contornos del isonivel para la densidad positiva ($e^-/\text{\AA}^3$) se muestran como líneas continuas de color azul, mientras que los contornos del isonivel para la densidad negativa se muestran como discontinuas de color rojo.

átomos de H definidos no positivos.

La figura 3.21 se presenta el mapa de densidad de deformación en la vecindad de la molécula de agua, el cual es significativo. La densidad positiva cercana al átomo de O refleja la presencia de pares solitarios de electrones, mientras que la densidad negativa centrada en los sitios de los átomos de H indica el carácter de carga positiva de estos átomos, como resultado de la diferencia en la electronegatividad con el átomo de O . Incluso se puede notar una densidad positiva difusa en el punto medio de los enlaces $O - H$, que está relacionada con la contribución de los enlaces covalentes a las densidades no esféricas. Aparte de estas características acerca de la molécula de agua, el mapa de deformación es plano, lo que confirma que un refinamiento de HAR agrega muy poco a la aproximación IAM convencional en los elementos pesados.

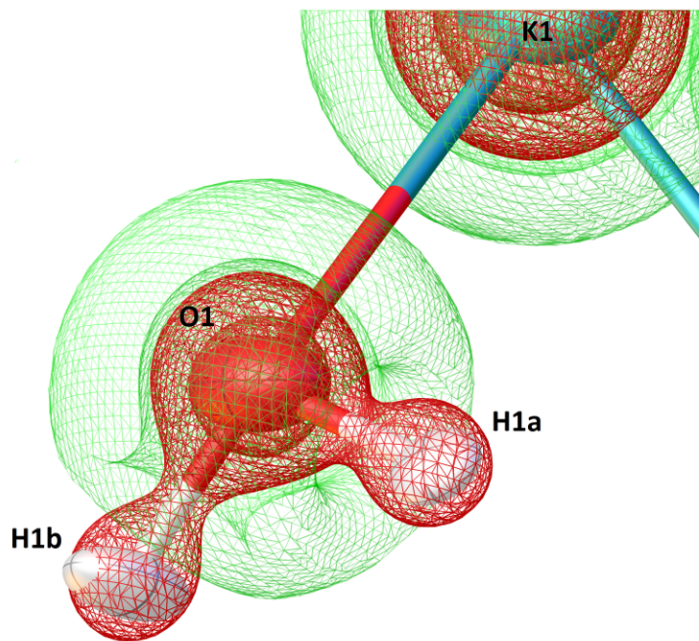


Figura 3.22: Mapa tridimensional del laplaciano de la densidad electrónica en las proximidades de la molécula de agua (derecha), a un nivel de $\pm 0.25 e^- / \text{\AA}^5$. Las isosuperficies positivas (verde) muestran dónde se produce el agotamiento de la densidad electrónica (regiones de orbitales atómicos de valencia), mientras que las negativas (rojo) muestran regiones donde se acumula la densidad electrónica (densidades de energía de los enlaces de electrones).

Finalmente, el laplaciano de la densidad de electrónica ($\nabla^2 \rho$), también muestra características especiales. En la figura 3.22 se observa que la densidad electrónica se concentra localmente sobre los enlaces- σ covalentes atractivos $O-H$ en la molécula de agua, mientras que los átomos pesados exhiben isosuperficies con simetría esférica ($\nabla \rho(x, y, z)$).

Este tipo de refinamiento, muestra que una buena alternativa es usar refinamientos con una estrategia híbrida IAM/HAR, con factores de forma esféricos convencionales para átomos pesados, y factores de forma no esféricos para átomos ligeros.

Tabla 3.3: Detalles experimentales del refinamiento (HAR) para el $K[HgI_3] \cdot H_2O$

Datos del cristal	
Fórmula química	$K[HgI_3] \cdot H_2O$
M_r	638.41
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrómbico, $Pna2_1$
Temperatura (K)	153
a, b, c (Å)	8.5810 (2), 9.2648 (3), 11.4073 (4)
V (Å ³)	906.89(5)
Z	4
Tipo de radiación	Ag $K\alpha$, $\lambda = 0.56083$ Å
μ (mm ⁻¹)	14.87
Tamaño del cristal (mm)	0.06 × 0.05 × 0.03
Difractómetro de monocristal	Stoe Stadivari
Corrección de absorción	Escaneo multiple (X-AREA; Stoe & Cie, 2019)
T_{min}, T_{max}	0.064, 0.132
No. de medidas, reflexiones independientes y observadas [$I > 2\sigma(I)$]	29699, 2720, 2179
R_{int}	0.070
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.714
Refinamiento	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, wR(F^2), S	0.021, 0.038, 0.87
No. de reflexiones	2720
No. de parámetros	74
No. de restricciones	21
Tratamiento de átomos de H	Todos los parámetros de los átomos de H refinados
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	1.17, -1.26
Estructura absoluta	Flack (1983)
Parámetro de estructura absoluta	0.033 (11)
Programas de cómputo: X-AREA (Stock & Cie, 2019), SHELXT2018/2 (Sheldrick, 2015a), olex2.refine 1.3 [135], OLEX2 [139], Mercury [140] y publCIF [141].	

Capítulo 4

Conclusiones

En esta tesis se realizó el estudio de monocapas de PSi utilizando el método gravimétrico y un modelo teórico basado en la EMA de Bruggeman utilizando dos tipos de inclusiones: esféricas y elipsoidales. De manera similar, se hizo una investigación de compósitos compuestos por cristales fotónicos (basados en PSi) y el material termocrómico VO_2 al cambiar de fase ($VO_2(M1) \rightarrow VO_2(R)$), así como la influencia de este último en las propiedades ópticas al aumentar el espesor de la película depositada sobre la superficie. Por otra parte, se examinó la estabilidad de los tetrayodomercuros de cobre y plata durante su transición de fase $\beta \rightarrow \alpha$, al realizar varios ciclos de calentamiento-enfriamiento. Finalmente, se realizó el refinamiento de mono cristales de $K[HgI_3] \cdot H_2O$ utilizando una combinación de factores de estructura esféricos para los elementos pesados del material, y no esféricos para los elementos ligeros. En este capítulo se abordan las conclusiones de los estudios mencionados, donde los principales resultados han sido presentados y discutidos en el capítulo anterior.

4.1. Conclusiones acerca de monocapas de PSi

Las muestras de PSi presentaron variaciones en sus espectros experimentales en relación a los espectros teóricos, que son asociados a la difusión y dispersión de la luz con una absorción de luz efectiva debido a la rugosidad en la interfaz $Sic - PSi$. Sin embargo, es posible realizar un ajuste adecuado en una región de longitud de onda extensa utilizando la aproximación de medio efectivo de Bruggeman, considerando inclusiones de aire elipsoidales. Lo anterior muestra una alternativa para determinar la porosidad de monocapas de PSi

mediante medidas gravimétricas y reflectancia especular en combinación con el modelo EMA.

4.2. Conclusiones del análisis de $(Ag, Cu)_2HgI_4$ en polvo

Al comparar las estructuras cristalinas entre las muestras de Ag_2HgI_4 y Cu_2HgI_4 , se observó una disminución en la cristalinidad en la segunda muestra, debido a la alta pérdida de Hg que ocurre después del primer ciclo de calentamiento-enfriamiento. Este efecto se manifiesta, mediante el análisis por DSC, en un doble pico de transición en los ciclos restantes. Utilizando termodifracción y reflectancia difusa se observó, en ambos materiales, el inicio de la transición de fase al comenzar a incrementar la temperatura, que es reversible durante el enfriamiento creando un ciclo de histéresis. En el caso del Cu_2HgI_4 esta histéresis es estrecha, contrario a la presentada por el Ag_2HgI_4 que es amplia. El anterior comportamiento se debió a los cambios de energía prohibida al calentar y enfriar las muestras, que son diferentes en cada muestra y que están relacionados con la coexistencia de las fases α y β durante el enfriamiento.

4.3. Conclusiones del estudio de compósitos $VO_2 - PSi$

Los compósitos presentaron una capa uniforme del material termocrómico sobre la superficie del cristal fotónico; sin embargo, también se halló la presencia de este material en las capas porosas de los cristales fotónicos. Los espectros de reflectancia de los compósitos obtenidos de manera teórica, presentaron un corrimiento mayor hacia longitudes de onda larga, en comparación con los obtenidos por reflectancia especular, debido a la infiltración del material termocrómico dentro de los poros; sin embargo, el comportamiento en ambos es muy similar durante la transición de fase $VO_2(M1) \rightarrow VO_2(R)$. Las intensidades de los espectros de reflectancia mostraron una disminución considerable al cambiar a la fase metálica, como resultado del cambio en n y k al ocurrir dicho cambio. Esta reducción se hace significativa al aumentar el número de depósitos, lo que indica una mayor influencia de este sobre las propiedades ópticas efectivas del compósito al aumentar el grosor de la película en la superficie del cristal fotónico.

4.4. Conclusiones sobre el refinamiento de monocristales de $K[HgI_3] \cdot H_2O$

Un mejor refinamiento de la estructura cristalina del $K[HgI_3] \cdot H_2O$ es evidente con un refinamiento HAR, en comparación de un refinamiento IAM con *SHELXL*. Lo anterior es visto como una caída mínima en los parámetros R_1 y wR_2 , a cualquier resolución debido a que la amplitud del factor de estructura está determinada por la contribución de los elementos pesados, es decir, los átomos *Hg* e *I*. Se puede obtener información de difracción con una forma no esférica en la densidad de distribución electrónica para los átomos de *O* y *H*, que nos brinda el método HAR. Este método resulta difícil de implementar para grandes sistemas moleculares o grandes grupos de moléculas, a menos que se involucre supercomputo, dado a que el cálculo de la función de onda molecular aumenta drásticamente el costo computacional; sin embargo, se presentó una alternativa a este problema haciendo uso de una estrategia híbrida usando ambos modelos, IAM/HAR, utilizando factores de estructura que incluyen factores de forma esféricos convencionales para los átomos pesados y no esféricos para los ligeros.

Publicaciones

Publicaciones

- **Chocolatl M.**, Franco A. P., Ramíres J. A., Gómez C. L., Cervantes F., Alvarado J. J., Silva R., Toledo M., Salazar U. “Study of structural and optical properties of the thermochromic silver and copper tetraiodomercurates (Ag_2, Cu_2) HgI_4 ceramics”, *Applied Physics A Materials Science & Processing*, **126**, 525, (2020).
- **Chocolatl M.**, Bernés S., Salazar U., “Refinement of $K[HgI_3] \cdot H_2O$ using non-spherical atomic form factors”, *Acta Crystallographica Section E*, **77**, 681, (2021).

Participación en eventos

- **LXIII Congreso Nacional de Física 2020**
Presentación de póster “Study of structural and optical properties of the thermochromic silver and copper tetraiodomercurates (Ag_2, Cu_2) HgI_4 ceramic”
- **XXIX International Materials Research Congress 2021**
Presentación de póster “Determination of porosity, thickness, and refractive index using gravimetric and specular reflectance measurements”

Bibliografía

- [1] Kiri P., Hyett G., and Binions R. Solid state thermochromic materials. *Advanced Materials Letters*, 1:86–105, 2010.
- [2] Mott N. *Metal-Insulator Transitions*. CRC Press, 2004.
- [3] Morin F. J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 3:34–36, 1959.
- [4] Imada M., Fujimori A., and Tokura Y. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70:1039–1263, 1998.
- [5] Goodenough J. B. The two components of the crystallographic transition in VO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4):490–500, 1971.
- [6] Cavalleri A., Dekorsy Th., Chong H. H. W., Kieffer J. C., and Schoenlein R. W. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale. *Phys. Rev. B*, 70:161102, 2004.
- [7] Lu S., Hou L., and Gan F. Structure and optical property changes of sol-gel derived VO₂ thin films. *Advanced Materials*, 9(3):244–246, 1997.
- [8] Antunez E. E., Salazar-Kuri U., Estevez J. O., Campos J., Basurto M. A., Jiménez Sandoval S., and Agarwal V. Porous silicon-VO₂ based hybrids as possible optical temperature sensor: Wavelength-dependent optical switching from visible to near-infrared range. *Journal of Applied Physics*, 118(13):134503, 2015.
- [9] Cormier P., Son T. V., Thibodeau J., Doucet A., Truong V.-V., and Haché A. Vanadium dioxide as a material to control light polarization in the visible and near infrared. *Optics Communications*, 382:80–85, 2017.

- [10] Miller K. J., Hallman K. A., Haglund R. F., and Weiss S. M. Silicon waveguide optical switch with embedded phase change material. *Opt. Express*, 25(22):26527–26536, 2017.
- [11] Green W. M., Rooks M. J., Sekaric L, and Vlasov Y. A. Ultra-compact, low RF power, 10 Gb/s silicon Mach-Zehnder modulator. *Optics Express*, 15, 2007.
- [12] Briggs R. M., Pryce I. M., and Atwater H. A. Compact silicon photonic waveguide modulator based on the vanadium dioxide metal-insulator phase transition. *Opt. Express*, 18(11):11192–11201, 2010.
- [13] Ryckman J. D., Diez-Blanco V., Nag J., Marvel R. E., Choi B. K., Haglund R. F., and Weiss S. M. Photothermal optical modulation of ultra-compact hybrid Si – VO₂ ring resonators. *Opt. Express*, 20(12):13215–13225, 2012.
- [14] Ryckman J. D., Hallman K. A., Marvel R. E., Haglund R. F., and Weiss S. M. Ultra-compact silicon photonic devices reconfigured by an optically induced semiconductor-to-metal transition. *Opt. Express*, 21(9):10753–10763, 2013.
- [15] Browall K.W., Kasper J.S., and Wiedemeier H. Single-crystal studies of β -Ag₂HgI₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 10(1):20–28, 1974.
- [16] Berthold H. J. and Kaese P. M. Anharmonische verfeinerung der thermischen parameter des b-AgI bei 294 und 400 K. *Zeitschrift Kristallographie*, 186:38–40, 1989.
- [17] Hull S. and D. A. Keen. Structural characterization of the $\beta \rightarrow \alpha$ superionic transition in Ag₂HgI₄ and Cu₂HgI₄. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(16):3751–3765, 2000.
- [18] Armstrong E. and O’Dwyer C. Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage. *J. Mater. Chem. C*, 3:6109–6143, 2015.
- [19] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.*, 58:2059–2062, 1987.
- [20] Carmona-Carmona A. J., Palomino-Ovando M. A., Hernández-Cristobal O, Sánchez-Mora E., and Toledo-Solano M. Synthesis and characterization of magnetic opal/Fe₃O₄ colloidal crystal. *Journal of Crystal Growth*, 462:6–11, 2017.

- [21] Ávila-Crisóstomo C. E., Sánchez-Mora E., Garcia-Vazquez V., and Pérez-Rodríguez F. Magnetic response of Fe nanoparticles embedded in artificial SiO₂ opals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 465:252–259, 2018.
- [22] Canham L. *Handbook of Porous Silicon*. Springer, Cham, 2014.
- [23] Estevez J. O. and Agarwal V. *Porous Silicon Photonic Crystals*, pages 1–10. Springer International Publishing, Cham, 2014.
- [24] Ferrara M. and Bengisu M. *Materials that Change Color: Smart Materials, Intelligent Design (SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology)*. 2013.
- [25] Freddi S., Sironi L., D’Antuono R., Morone D., Donà A., Cabrini E., D’Alfonso L., Collini M., P. Pallavicini, Baldi G., Maggioni D., and Chirico G. A molecular thermometer for nanoparticles for optical hyperthermia. *Nano Letters*, 13(5):2004–2010, 2013. PMID: 23611425.
- [26] Cellini F., Peterson S. D., and Porfiri M. Flow velocity and temperature sensing using thermosensitive fluorescent polymer seed particles in water. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 8(4):232–252, 2017.
- [27] Löttsch D., Eberhardt V., and Rabe C. *Chromogenic Materials*, pages 1–26. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2016.
- [28] Wriedt H. A. The O-V (Oxygen-Vanadium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10, 1989.
- [29] Crans D. C. and Tracey A. S. The chemistry of vanadium in aqueous and nonaqueous solution. *ACS Symposium Series*, 711:2–29, 1998.
- [30] Sawatzky G. A. and Post D. X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides. *Physical Review B*, 20, 1979.
- [31] Andersson G., Paju J., Lang W., and Berndt W. Studies on vanadium oxides. I. Phase analysis. *Acta Chemica Scandinavica*, 8, 1954.
- [32] Katzke H., Tolédano P., and Depmeier W. Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 68, 2003.

- [33] Schwingenschlögl U. and Eyert V. The vanadium Magneli phases V_nO_{2n-1} . *Ann. Phys.*, 13, 2004.
- [34] Devthade V. and Lee S. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 128:231101, 2020.
- [35] Kachi S., Kosuge K., and Okinaka H. Metal-Insulator Transition in V_nO_{2n-1} . *Journal of Solid State Chemistry*, 6, 1973.
- [36] Liu K., Lee S., Yang S., Delaire O., and Wu J. Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide. *Materials Today*, 21:875–896, 2018.
- [37] Marley P. M., Stabile A. A., Kwan C. P., Singh S., Zhang P., Sambandamurthy G., and Banerjee S. Charge disproportionation and voltage-induced metal-insulator transitions evidenced in β - $Pb_xV_2O_5$ nanowires. *Advanced Functional Materials*, 23:153–160, 2013.
- [38] Ke Y., Wang S., Liu G., Li M., White T. J., and Long Y. Vanadium Dioxide: The Multistimuli Responsive Material and Its Applications. *Small*, 14(39):1802025, 2018.
- [39] Baudrin E., Sudant G., Larcher D., Dunn B., and Tarascon J. M. Erratum: Preparation of Nanotextured $VO_2[B]$ from Vanadium Oxide Aerogels (Chemistry of Materials (2006) 18 (4369-4374)). *Chemistry of Materials*, 19, 2007.
- [40] Chernova N. A., Roppolo M., Dillon A. C., and Whittingham M. S. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2009.
- [41] Li H., He P., Wang Y., Hosono E., and Zhou H. High-surface vanadium oxides with large capacities for lithium-ion batteries: From hydrated aerogel to nanocrystalline $VO_2(B)$, V_6O_{13} and V_2O_5 . *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2011.
- [42] Hammouche A. and Hammou A. Lithium insertion into V_4O_9 . *Electrochimica Acta*, 32, 1987.
- [43] Li W., Liang J., Liu J., Zhou L., Yang R., and Hu M. Synthesis and room temperature CH_4 gas sensing properties of vanadium dioxide nanorods. *Materials Letters*, 173, 2016.

- [44] Chebout K., Iratni A., Bouremana A., Sam S., Keffous A., and Gabouze N. Electrical characterization of ethanol sensing device based on Vanadium oxide/Porous Si/Si structure. *Solid State Ionics*, 253, 2013.
- [45] Modafferi V., Panzera G., Donato A., Antonucci P. L., Cannilla C., Donato N., Spadaro D., and Neri G. Highly sensitive ammonia resistive sensor based on electrospun V_2O_5 fibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 163(1):61–68, 2012.
- [46] Zhou Y., Chen X., Ko C., Yang Z., Mouli C., and Ramanathan S. Voltage-triggered ultrafast phase transition in vanadium dioxide switches. *IEEE Electron Device Letters*, 34, 2013.
- [47] Yang Z., Ko C., and Ramanathan S. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions. *Annual Review of Materials Research*, 41:337–367, 2011.
- [48] Guo Y. and Robertson J. Analysis of metal insulator transitions in VO_2 and V_2O_3 for RRAMs. *Microelectronic Engineering*, 109, 2013.
- [49] Ruzmetov D., Gopalakrishnan G., Ko C., Narayanamurti V., and Ramanathan S. Three-terminal field effect devices utilizing thin film vanadium oxide as the channel layer. *Journal of Applied Physics*, 107, 2010.
- [50] Zhang Z., Luo H., and Gao Y. VO_2 thermochromic smart windows: From nanoparticles to flexible foils. *Kexue Tongbao/Chinese Science Bulletin*, 60, 2015.
- [51] Jiang L. and Carr W. N. Vanadium dioxide thin films for thermo-optical switching applications. volume 785, 2003.
- [52] Jiang L. and Carr W. N. Design, fabrication and testing of a micromachined thermo-optical light modulator based on a vanadium dioxide array. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14, 2004.
- [53] Paone A., Joly M., Sanjines R., Romanyuk A., Scartezzini J.-L., and Schüler A. Thermochromic films of $VO_2 : W$ for “smart” solar energy applications. 7410:130 – 139, 2009.
- [54] Li Y., Ji S., Gao Y., Luo H., and Kanehira M. Core-shell $VO_2@TiO_2$ nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings. *Scientific Reports*, 3:1–13, 2013.

- [55] Lu Y., Zhou S., Gu G., and Wu L. Preparation of transparent, hard thermochromic polysiloxane/tungsten-doped vanadium dioxide nanocomposite coatings at ambient temperature. *Thin Solid Films*, 534, 2013.
- [56] Li W., Ji S., Qian K., and Jin P. Preparation and characterization of $\text{VO}_2(\text{M}) - \text{SnO}_2$ thermochromic films for application as energy-saving smart coatings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 456, 2015.
- [57] Karimov K. S., Mahroof-Tahir M., Saleem M., Chani M. T. S., and Niaz A. K. Temperature sensor based on composite film of vanadium complex ($\text{VO}_2(3 - \text{fl})$) and CNT. *Journal of Semiconductors*, 36(7):073004, 2015.
- [58] Oka Y., Yao T., Yamamoto N., Ueda Y., and Hayashi A. Phase transition and $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ pairing in $\text{VO}_2(\text{B})$. *Journal of Solid State Chemistry*, 105, 1993.
- [59] McWhan D. B., Marezio M., Remeika J. P., and Dernier P. D. X-ray diffraction study of metallic VO_2 . *Physical Review B*, 10, 1974.
- [60] Oka Y., Yao T., and Yamamoto N. Powder X-ray crystal structure of $\text{VO}_2(\text{A})$. *Journal of Solid State Chemistry*, 86, 1990.
- [61] Mitsuishi T. On the phase transformation of VO_2 . *Japanese Journal of Applied Physics*, 6, 1967.
- [62] Hagrman D., Zubieta J., Warren C. J., Meyer L. M., Treacy M. M., and Haushalter R. C. A new polymorph of VO_2 prepared by soft chemical methods. *Journal of Solid State Chemistry*, 138, 1998.
- [63] Budai J. D., Tselev A., Tischler J. Z., Strelcov E., Kolmakov A., Liu W. J., Gupta A., and Narayan J. In situ X-ray microdiffraction studies inside individual VO_2 microcrystals. *Acta Materialia*, 61, 2013.
- [64] Hagenmuller P. and Van Gool W. Application prospects of solid electrolytes, 1978.
- [65] Bolesta I. M., Futey O. V., and Syrbu O. G. Optical investigations of superionic phase transition in Ag_2CdI_4 thin films. *Solid State Ionics*, 119(1):103–107, 1999.
- [66] Chivian J. S., Claytor R. N., Eden D. D., and Hemphill R. B. Infrared recording with thermochromic Cu_2HgI_4 . *Appl. Opt.*, 11(11):2649–2656, 1972.

- [67] Chivian J. S., Claytor R. N., and Eden D. D. Infrared holography at $10.6\ \mu\text{m}$. *Applied Physics Letters*, 15, 1969.
- [68] Andrés E., Palacios J. M., and Tascón J. M. Characterization of precipitates formed from the tetraiodomercurate (II) anion and mercury(I) or silver(I) cations. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91:1217–1221, 1995.
- [69] Salem A. M., El-Gendy Y. A., Sakr G. B., and Soliman W. Z. Optical properties of thermochromic Cu_2HgI_4 thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41, 2008.
- [70] Hameed T. A., Radaf I. M., and Sakr G. B. Synthesis and characterization of thermochromic Ag_2HgI_4 thin films. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 124, 2018.
- [71] Hahn H., Frank G., and Klingler W. Zur struktur des $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$ und des $\beta\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 279(5-6):271–280, 1955.
- [72] Ketelaar J. A. A. Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikationen von Ag_2HgI_4 und Cu_2HgI_4 . *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 87(1-6):436–445, 1934.
- [73] Eriksson L., Wang P., and Werner P. E. Crystal structure and phase transition of $\alpha\text{-Cu}_2\text{Hg}_4$. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 197, 1991.
- [74] Pardee W. J. and Mahan G. D. Disorder and ionic polarons in solid electrolytes. *Journal of Solid State Chemistry*, 15(4):310–324, 1975.
- [75] Girvin S. M. and Mahan G. D. Cation disordering in Ag_2HgI_4 and Cu_2HgI_4 . *Solid State Communications*, 23, 1977.
- [76] Mahan G. D. Lattice gas theory of ionic conductivity. *Phys. Rev. B*, 14:780–793, 1976.
- [77] Subbaswamy K. R. and Mahan G. D. Renormalization group results for lattice-gas phase boundaries in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 37:642–644, 1976.
- [78] Mahan G. D. and Claro F. H. Ising model with magnetic field and the lattice gas. *Phys. Rev. B*, 16:1168–1176, 1977.

- [79] Redfern S. Order-disorder phase transitions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 39:105–133, 2000.
- [80] Thompson J. B. Jr. Chemical reactions in crystals. *American Mineralogist*, 54(3-4):341–375, 1969.
- [81] Joannopoulos J. D., Johnson S. G., Winn J. N., and Meade R. D. *Photonic crystals: Molding the flow of light*. 2011.
- [82] Inan H., Poyraz M., Inci F., Lifson M. A., Baday M., Cunningham B. T., and Demirci U. Photonic crystals: Emerging biosensors and their promise for point-of-care applications. *Chemical Society Reviews*, 46, 2017.
- [83] Von Freymann G., Kitaev V., Lotsch B. V., and Ozin G. A. Bottom-up assembly of photonic crystals. *Chemical Society Reviews*, 42, 2013.
- [84] López C. Materials Aspects of Photonic Crystals. *Advanced Materials*, 15, 2003.
- [85] Kouba J., Kubenz M., Mai A., Ropers G., Eberhardt W., and Loechel B. Fabrication of nanoimprint stamps for photonic crystals. *Journal of Physics: Conference Series*, 34, 2006.
- [86] Sailor M. J. *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*. 2012.
- [87] Lova P., Manfredi G., and Comoretto D. Advances in Functional Solution Processed Planar 1D Photonic Crystals. *Advanced Optical Materials*, 6, 2018.
- [88] Lehmann V. and Gösele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58, 1991.
- [89] Lehmann V. *Electrochemistry of Silicon*. 2002.
- [90] Stroud D. The effective medium approximations: Some recent developments. *Superlattices and Microstructures*, 23, 1998.
- [91] Millán C., Santonja C., Domingo M., Luna R., and Satorre M. An experimental test for effective medium approximations (EMAs): Porosity determination for ices of astrophysical interest. *Astronomy and Astrophysics*, 628, 2019.

- [92] Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures. *Physica*, 31, 1965.
- [93] Theiss W., Henkel S., and Arntzen M. Connecting microscopic and macroscopic properties of porous media: choosing appropriate effective medium concepts. *Thin Solid Films*, 255(1):177–180, 1995. European Materials Research Society 1994 Spring Conference, Symposium F: Porous Silicon and Related Materials.
- [94] Sihvola A. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*. 1999.
- [95] Pérez K. S., Estevez J. O., Méndez-Blas A., Arriaga J., Palestino G., and Mora-Ramos M. E. Tunable resonance transmission modes in hybrid heterostructures based on porous silicon. *Nanoscale Research Letters*, 7, 2012.
- [96] Baranowski B., Friesel M., and Lundén A. High pressure differential scanning calorimetry study of Ag_2HgI_4 . Part I. *Solid State Ionics*, 9-10:1179–1183, 1983.
- [97] Friesel M., Lundén A., and Baranowski B. Creation of metastable states during sample preparation as demonstrated for silver mercury iodide. *Physical Review B*, 32, 1985.
- [98] Mellander B. E. and Friesel M. Influence of preparation technique on the electrical conductivity of Ag_2HgI_4 . *Physical Review B*, 35, 1987.
- [99] Friesel M., Baranowski B., and Lundén A. Differential scanning calorimetry as a tool for evaluating preparation techniques, and detecting impurities, metastable states, etc. in silver mercury iodide (Ag_2HgI_4). *Thermochimica Acta*, 131, 1988.
- [100] Akopyan I. K. and Novikov B. V. Determination of the heat of superionic Ag_2HgI_4 and Cu_2HgI_4 crystals formation in the course of the solid state reactions. *Solid State Ionics*, 89, 1996.
- [101] Greig D. R., Joy G. C., and Shriver D. F. Temperature dependent Raman spectra of the ordered and disordered phases of Ag_2HgI_4 and Cu_2HgI_4 . *The Journal of Chemical Physics*, 67, 1977.
- [102] Mansour A. M., El Radaf I. M., and Mahmoud G. M. Effect of deposition temperature on structural, optical and electrical properties of chemically deposited thermochromic Cu_2HgI_4 thin films. *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, 14, 2019.

- [103] Sieskind M., Amann M., and Ponpon J. P. Infrared properties of etched mercuric iodide surfaces. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 66, 1998.
- [104] Alie D., Gedvilas L., Wang Z., Tenent R., Engtrakul C., Yan Y., Shaheen S. E., Dillon A. C., and Ban C. Direct synthesis of thermochromic VO₂ through hydrothermal reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, 212, 2014.
- [105] Zhao L., Miao L., Tanemura S., Zhou J., Chen L., Xiao X., and Xu G. A low cost preparation of VO₂ thin films with improved thermochromic properties from a solution-based process. *Thin Solid Films*, 543, 2013.
- [106] Suryanarayana C. and Norton M. G. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Artech House Telecommunications. Springer US, 1998.
- [107] García Solé J., Bausá L. E., and Jaque D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 2005.
- [108] Hübschen G., Altpeter I., Tschuncky R., and Herrmann H. G. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. 2016.
- [109] Xie K., Fu Q., Qiao G., and Webley P. A. Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO₂ capture. *Journal of Membrane Science*, 572:38–60, 2018.
- [110] Höhne G., Hemminger W., and Flammersheim H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*. 1996.
- [111] Ohring M. *Materials Science of Thin Films, Second Edition*. 2001.
- [112] Ferrand P. and Romestain R. Optical losses in porous silicon waveguides in the near-infrared: Effects of scattering. *Applied Physics Letters*, 77, 2000.
- [113] Toledo Solano M., Rubo Y. G., Del Río J. A., and Arenas M. C. Rayleigh scattering in multilayered structures of porous silicon. *physica status solidi (c)*, 2(10):3544–3547, 2005.
- [114] Schwiertz J., Geist A., and Epple M. Thermally switchable dispersions of thermochromic Ag₂HgI₄ nanoparticles. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 2009.

- [115] Friesel M., Baranowski B., and Lundén H. Preparation techniques and high-pressure phase diagram of copper mercury iodide (Cu_2HgI_4). *Physica Scripta*, 35, 1987.
- [116] Hibma T., Beyeler H. U., and Zeller H. R. Local order in the solid electrolyte α - HgAg_2I_4 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9, 1976.
- [117] Zeyada H. M., Makhoul M. M., Ismail M. I. M., and Salama A. A. Thermal behavior, structure formation and optical characteristics of nanostructured basic fuchsine thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 163, 2015.
- [118] Escobedo Morales A., Sánchez Mora E., and Pal U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, 53, 2007.
- [119] Tauc J. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Springer US, 2012.
- [120] Raditoiu V., Radovici C., Raditoiu A., Nicolae C. A., Culita D. C., Fierascu R. C., Amariutei V., and Wagner L. E. Switching behavior of thermochromic copper and silver tetraiodomercurate embedded in silica hybrid materials. *Optical Materials*, 35(12):2565–2572, 2013.
- [121] Novinson T., Zink J. I., Kennedy J., and Kaska W. C. Optical, thermal, and electronic semiconductor properties of thermochromic metal halides. *Optical Thin Films III: New Developments*, 1323, 1990.
- [122] Ghulinyan M. and Pavesi L. *Light Localisation and Lasing: Random and Pseudo-random Photonic Structures*. Cambridge University Press, 2015.
- [123] Kana Kana J. B., Ndjaka J. M., Vignaud G., Gibaud A., and Maaza M. Thermally tunable optical constants of vanadium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry. *Optics Communications*, 284(3):807–812, 2011.
- [124] Wu Y. F., Fan L. L., Chen S. M., Chen S., Zou C. W., and Wu Z. Y. Spectroscopic analysis of phase constitution of high quality VO_2 thin film prepared by facile sol-gel method. *AIP Advances*, 3, 2013.
- [125] Partlow D. P., Gurkovich S. R., Radford K. C., and Denes L. J. Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process. *Journal of Applied Physics*, 70, 1991.

- [126] Shi Q., Huang W., Yan J., Zhang Y., Mao M., Zhang Y., Xu Y., and Zhang Y. Preparation and phase transition characterization of VO₂ thin film on single crystal Si (100) substrate by sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 59, 2011.
- [127] Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., and Ward S. C. The Cambridge structural database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 72, 2016.
- [128] Capelli S. C., Bürgi H. B., Dittrich B., Grabowsky S., and Jayatilaka D. Hirshfeld atom refinement. *IUCrJ*, 1, 2014.
- [129] Hirshfeld F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*, 44, 1977.
- [130] Kleemiss F., Dolomanov O. V., Bodensteiner M., Peyerimhoff N., Midgley L., Bourhis L. J., Genoni A., Malaspina L. A., Jayatilaka D., Spencer J. L., White F., Grundkötter-Stock B., Steinhauer S., Lentz D., Puschmann H., and Grabowsky S. Accurate crystal structures and chemical properties from NoSpherA2. *Chemical Science*, 12, 2021.
- [131] Wońska M., Chodkiewicz M. L., and Woźniak K. Towards accurate and precise positions of hydrogen atoms bonded to heavy metal atoms. *Chemical Communications*, 57, 2021.
- [132] Nyqvist L., Johansson G., Jamison W. E., Andresen A. F., Engebretsen J. E., and Ehrenberg L. The Crystal Structure of Potassium Triiodidomercurate(II) Monohydrate, KHgI₃H₂O. *Acta Chemica Scandinavica*, 25, 1971.
- [133] Gates-Rector S. and Blanton T. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. *Powder Diffraction*, 34, 2019.
- [134] Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Computational Molecular Science*, 8(1):e1327, 2018.
- [135] Bourhis L. J., Dolomanov O. V., Gildea R. J., Howard J. A., and Puschmann H. The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment - Olex2 dissected. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 71, 2015.

- [136] Ichikawa K., Kameda Y., Yamaguchi T., Wakita H., and Misawa M. Neutron-diffraction investigation of the intramolecular structure of a water molecule in the liquid phase at high temperatures. *Molecular Physics*, 73, 1991.
- [137] Milovanović M. R., Živković J. M., Ninković D. B., Stanković I. M., and S. D. Zarić. How flexible is the water molecule structure? Analysis of crystal structures and the potential energy surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22, 2020.
- [138] Morris J. J., Noll B. C., Schultz A. J., Piccoli P. M., and Henderson K. W. X-ray and neutron diffraction studies of water-encapsulated inside potassium aryloxide aggregates: Complementary host-guest stabilization of mono- and dihydrated cages. *Inorganic Chemistry*, 46, 2007.
- [139] Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A., and H. Puschmann. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 2009.
- [140] MacRae C. F., Sovago I., Cottrell S. J., Galek P. T., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G. P., Stevens J. S., Towler M., and Wood P. A. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *Journal of Applied Crystallography*, 53, 2020.
- [141] Westrip S. P. PubCIF: Software for editing, validating and formatting crystallographic information files. *Journal of Applied Crystallography*, 43, 2010.