



Instituto de Ciencias

*Centro de Investigaciones en
Dispositivos Semiconductores*

*Posgrado en Dispositivos
Semiconductores*

**FOTODETECTOR DE InGaN, SINTONIZADO CON FILTROS AUTOSOSTENIDOS
DE Si-SiO₂ EN EL UV**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctora en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

María del Rayo Jiménez Vivanco
Matricula: # 216570125

Dirigida por:

Dr. Godofredo García Salgado
Director

Dr. Jesús Carrillo López
Codirector

Dr. Vivechana Agarwal
Codirector Externo

©BUAP, Julio 2020.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT # 549825

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme hecho acreedora de una beca de Doctorado, con la que finalice satisfactoriamente el Doctorado en Dispositivos Semiconductores.

Al Centro de Investigación en Dispositivos en Semiconductores (CIDs), de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, que me permitió hacer uso de las instalaciones del laboratorio, para realizar el desarrollo experimental de mi tesis.

Al Visual Psychophysics and Perception Laboratory de la University of Montreal, que me permitió el acceso a sus instalaciones para realizar mi proyecto de investigación.

A diferentes instituciones como: DGDI, CONCYTEP, VIEP, PFCE, que me apoyaron económicamente para realizar una estancia de investigación y participar en congresos.

A mis asesores el Dr. Godofredo, Dr. Carrillo y la Dr. Vivechana por su apoyo y consejos brindados durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Dr. Eduardo Lugo por darme la oportunidad de realizar una estancia de investigación, así como ayudarme y compartir su conocimiento para el desarrollo de la teoría de esta tesis, y alentarme para dar un buen desempeño en los trabajos realizados.

Al Dr. Miller gracias por compartir su conocimiento en parte de la teoría de este trabajo.

A mis sinodales el Dr. Alberto, Dr. Miller, Dr. Lugo, Dr. Paco, Dr. Liz, Dr. Godofredo por su aportación en la revisión de este trabajo.

A mis amigos y compañeros: Paco, Liz, Noemí, Imelda, Asieh, Krupa, Nidia, Dani, Xairo, Víctor, Coyopol, Manu, Chucho, Abram y Alexis, gracias por hacer más alegre mi estancia de doctorado.

A mi madre y hermanas por sus consejos y apoyo incondicional, y a mis sobrinos que llegaron para alegrarme la vida.

Publicaciones relacionadas con esta tesis y patente

Artículos en revistas indexadas

1. Vivanco, J.; Del Rayo, M.; García, G.; Doti, R.; Faubert, J.; Lugo Arce, J. E., Time-resolved spectroscopy of ethanol evaporation on free-standing Porous Silicon photonic microcavities. *Materials* **2018**, *11* (6), 894.
2. Jiménez-Vivanco, M. R.; García, G.; Carrillo, J.; Morales-Morales, F.; Coyopol, A.; Gracia, M.; Doti, R.; Faubert, J.; Lugo, J. E., Porous Si-SiO₂ UV Microcavities to Modulate the Responsivity of a Broadband Photodetector. *Nanomaterials* **2020**, *10* (2), 222.
3. Jiménez-Vivanco, M. R.; García, G.; Carrillo, J.; Agarwal, V.; Díaz-Becerril, T.; Doti, R.; Faubert, J.; Lugo, J., Porous Si-SiO₂ based UV Microcavities. *Scientific Reports* **2020**, *10* (1), 1-21.

Patente

- Microcavidades en el UV basadas en Silicio Poroso

Estancia de investigación y participación en congresos

- "Porous silicon based UV fabry-perot filters: optimization of oxidation temperature", X International Conference on Surface, Materials and Vacuum, 2016, Mazatlán, Sinaloa (modalidad poster).
- Université de Montréal, Montréal, Canada. from September 15, 2017 to April 15, 2018 (estancia de investigación)
- "Porous silicon-based UV microcavities", SPIE Nanoscience + Engineering, 2018, San Diego California, USA (modalidad ponencia).
- "Time resolved spectroscopy of ethanol evaporation on free-standing porous silicon photonic microcavities", Photonics North 2019, 2019, Quebec, Canada (modalidad poster).
- "Porous silicon UV microcavities to modulate responsivity of a broadband photodetector", Nanotech 2019, 2019, Puerto Vallarta, México (modalidad poster).

Contenido

Introducción.....	4
Objetivo.....	10
Objetivos particulares.....	10
Capítulo I.....	1
1. Silicio poroso.....	1
1.1. Fabricación de SP.....	2
1.2. Parámetros de anodización.....	4
1.3. Mecanismo de formación de poros.....	6
1.4. Morfología del SP.....	8
1.5. Electrolito.....	11
1.6. Porosidad.....	11
1.7. Gravimetría.....	12
1.8. Variación de la porosidad y espesor como función de la condición de anodización.....	14
1.9. Oxidación de SP.....	16
1.10. Aplicaciones.....	17
Capítulo II.....	20
2. Modelos teóricos para obtener las propiedades ópticas de Filtros de SP y Si-SiO₂ poroso.....	20
2.1. Propiedades ópticas de cristales fotónicos basados en SP.....	21
2.2. Modelo teórico para el cálculo del índice de refracción.....	22
2.3. El método de la matriz de transferencia.....	24
2.4. Estructura de bandas de una película multicapa.....	25
2.5. Modos evanescentes en la brecha de banda prohibida fotónica.....	28
2.6. Modos localizados en defectos.....	29
2.7. Estados superficiales.....	31
2.8. Pérdidas de fotones debido a la dispersión y absorción de la luz.....	33
2.9. Cristales fotónicos unidimensionales.....	35
2.10. Filtros de Bragg Dieléctricos.....	36
2.11. Interferómetro de Fabry-Perot o Filtro de Microcavidad.....	42
Capítulo III.....	45
3. Desarrollo experimental.....	45

3.1. Obtención de microcavidades de SP.....	45
3.2. Configuración experimental del proceso de anodizado.	46
3.3. Proceso de anodización de Filtros de Microcavidades.	48
3.4. Proceso de autosostenido.....	50
3.5. Método de oxidación de SP mediante oxidación seca.....	51
3.6. Segundo método de oxidación de microcavidades de SP.....	53
3.7. Caracterización mediante espectroscopía UV-VIS-NIR.	54
3.8. Caracterización mediante espectrometría de reflectancia atenuada total.	55
3.9. Caracterización morfológica mediante SEM.	58
3.10. Modulación de la fotocorriente utilizando Filtros de Microcavidades de SP.	60
3.11. Censado de etanol de Filtros de Microcavidades de SP.....	61
4. Análisis y resultados teóricos y experimentales de Filtros de Microcavidades fabricados con SP y Si-SiO₂ poroso.....	62
4.1. Caracterización geométrica de Filtros de Microcavidades de SP y Si-SiO ₂ poroso.	63
4.2. Índice de refracción complejo de SP y Si-SiO ₂ poroso.....	64
4.3. Confirmación de SiO ₂ en Filtros de Microcavidades.	67
4.4. Microcavidades de SP sobre sustratos de Si y sustratos de cuarzo.....	69
4.5. Posición del modo de defecto en Filtros de Microcavidades en el rango VIS y UV.	77
4.6. Espectro promedio de transmitancia y reflectancia de diferentes Filtros de Microcavidades autosostenidos diseñados en el rango azul.	81
4.7. Filtros de Si-SiO ₂ poroso obtenidos en el rango UV por la variación del flujo de oxígeno. ...	84
4.8. Gráfica del índice de refracción de SP y Si-SiO ₂ poroso.	87
4.9. Análisis de pérdida de fotones de los FM, diseñados en el rango azul y UV.	90
4.10. Mecanismo teórico para sintonizar la responsividad de un fotodetector de banda ancha en el rango UV con Filtros de Microcavidades de Si-SiO ₂ poroso.	96
4.11. Sintonizado óptico de la fotocorriente y responsividad de un fotodetector comercial con Filtros de Microcavidad.....	97
Conclusiones	100
Trabajo a futuro.....	102
ANEXO	104
Anexo A. Fabricación de una microcavidad de SP para el censado de etanol.....	104
Anexo B. Índice de refracción de SP utilizando la ecuación de Bruggeman.	105
Anexo C. Estructura de bandas de una microcavidad de SP.....	105

Anexo D. Censado de etanol en un FM de SP	107
Anexo E. Discusiones y conclusiones.	111
Referencias	113
Apéndice A. Programas en Matlab	122
Apéndice B. Artículos indexados	127
Apéndice C. Patente	178

Introducción.

Durante la última década, las propiedades que posee el silicio poroso (SP) se han convertido en un área muy interesante de investigación, este material fue descubierto por Arthur Uhlir en 1956 en los laboratorios Bell, como una variante del electropulido de silicio cristalino (Si-c)¹, atrajo poco interés científico hasta que Canham en 1990 demostró sus propiedades fotoluminiscentes a temperatura ambiente en la región visible del espectro electromagnético². En 1994 Vincent demostró que el índice de refracción del SP podría ser sintonizado fácilmente durante su fabricación para producir cristales fotónicos unidimensionales³.

Un cristal es una disposición periódica de átomos o moléculas, se forma cuando un elemento básico de la estructura se repite en el espacio ordenado y periódicamente. A causa de esta ordenación, un cristal presenta un potencial periódico para la propagación de electrones a través suyo, y es precisamente esta geometría periódica que determina parte de las propiedades conductivas del material.

El equivalente óptico del cristal semiconductor es un cristal fotónico (CF), el potencial periódico en los semiconductores es equivalente a una variación periódica de la constante dieléctrica a lo largo del CF. Un CF es un material con constante dieléctrica variable, periódica y ordenada, y puede diseñarse de tal manera que posea bandas fotónicas prohibidas (estados prohibidos del fotón)⁴⁻⁵, que impiden la propagación de la luz en ciertas direcciones, con ciertas frecuencias específicas en cualquier rango del espectro electromagnético. La variación periódica del índice de refracción en estas estructuras se diseña para afectar la propagación de fotones, de modo similar a como el potencial periódico de un semiconductor afecta la propagación de electrones, donde estos no pueden propagarse con ciertas energías y momentos⁶. Los CF son clasificados en una, dos y tres dimensiones dependiendo del número de translaciones simétricas que tienen. En la **Figura I** se puede observar este tipo de estructuras.

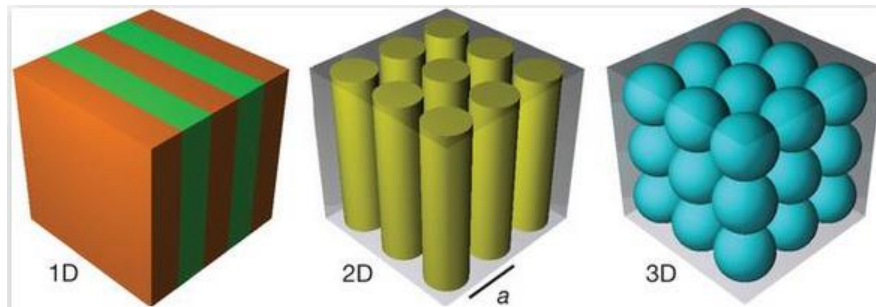


Figura I. Ejemplos de una estructura fotónica unidimensional 1D, bidimensional 2D y tridimensional 3D.

El SP es un material muy prometedor para la fabricación de CF basados en silicio (Si) debido a su bajo costo y simplicidad de fabricación, teniendo la propiedad de modular su índice de refracción como una función de la profundidad de crecimiento del SP⁷, dado que este es autolimitante se pueden obtener capas alternadas con diferente espesor e índice de refracción, donde el índice de refracción es menor que el del Si-c en bulto y se puede variar continuamente a lo largo de un amplio intervalo (1.1-3.5) por variación de la porosidad o estado de oxidación del material⁸⁻⁹, permitiendo de esta manera la fabricación de varios tipos de estructuras unidimensionales, tales como Filtros de Bragg Dieléctricos (FBD), Filtros de Microcavidad o Filtro de Microcavidad (FM)¹⁰⁻¹¹, Filtros Rugate¹²⁻¹³, y guías de onda¹⁴⁻¹⁵.

El método de la matriz de transferencia¹⁶ se aplica en el diseño de CF unidimensionales, donde se considera que los haces reflejados que salen de la interfaz superior de éstas, interfieren constructivamente para dar lugar a un máximo (FBD) o destructivamente para dar lugar a un mínimo de reflectancia o reflexión (FM); estos efectos de interferencia se observan comúnmente en películas delgadas, como una mancha de aceite en el pavimento asfáltico mojado y pompas de jabón¹⁷. Los diversos colores que se observan cuando incide luz blanca sobre estas películas son el resultado de la interferencia de las ondas reflejadas (**Figura II**). Los FBD construidos con SP se obtienen alternando capas de índice de refracción altos y bajos pero de igual espesor óptico. Tienen la particularidad de tener una alta reflectividad en una región espectral, para una banda (“brecha prohibida fotónica”) centrada en una longitud de onda igual a cuatro veces el espesor óptico de las capas individuales. Esta propiedad se deduce del hecho de que todos los haces que se reflejan por las múltiples interfaces tienen la misma fase cuando alcanzan la interfaz superior¹⁸. La misma analogía se sigue para fabricar FM, estos filtros están constituidos por una capa de defecto entre dos FBD¹¹. Esta capa de defecto rompe la periodicidad de los índices de refracción y actúa como un

confinador de fotones de la luz emitida espontáneamente, cuyo índice de refracción puede ser el mismo o diferente a los utilizados para los FBD.



Figura II. (a) Franjas interferenciales en una mancha de aceite en el pavimento asfáltico mojado y **(b)** franjas interferenciales en una pompa de jabón.

Una desventaja del SP es que presenta un fenómeno de envejecimiento con el tiempo; se produce la oxidación de las paredes de los poros y es contaminado por impurezas cuando está en contacto con el aire¹⁹, por lo que desafortunadamente es un material inestable, debido a su enorme superficie interna de enlaces Si-H, sus propiedades y parámetros de dispositivos basados en SP cambian en almacenamiento y operación, especialmente el SP fabricado con altas porosidades. Este efecto representa un problema particular para diferentes aplicaciones, la estabilización de los parámetros ópticos se resuelve con la ayuda de la oxidación, para mejorar su transparencia a longitudes de onda corta del espectro visible²⁰.

El SP se emplea como revestimiento antirreflejante de celdas solares²¹, sensor químico²²⁻²³, en aplicaciones biomédicas²³, biosensores²⁴⁻²⁵, fotodetector²⁶ o diodo emisor de luz²⁷. Los revestimientos antirreflejantes (por sus siglas en inglés ARC) se utilizan para reducir las pérdidas por reflexión de luz, incrementado de esta forma la fotocorriente y la eficiencia en las celdas solares²⁸⁻³¹. Los FM como ya mencionamos anteriormente son conocidas como filtros ópticos, estas han sido ampliamente estudiadas; principalmente en el rango IR (infrarrojo) y se han utilizado como ARC, algunos autores han reportado que en el rango IR, la máxima transmisión o transmitancia que presenta el modo localizado del FM es del 95,2%, con un mínimo de reflectancia del 4,8%. El FM utilizado como ARC fue depositada sobre una celda solar de tal manera que cubriera toda su superficie, con el fin de medir su eficiencia cuántica externa (EQE), con y sin el FM. La EQE de la celda coincidió perfectamente con la forma del espectro de transmisión del FM²⁸. En la **Figura III** se

muestra la eficiencia cuántica externa de una celda solar con y sin el FM en función de la longitud de onda.

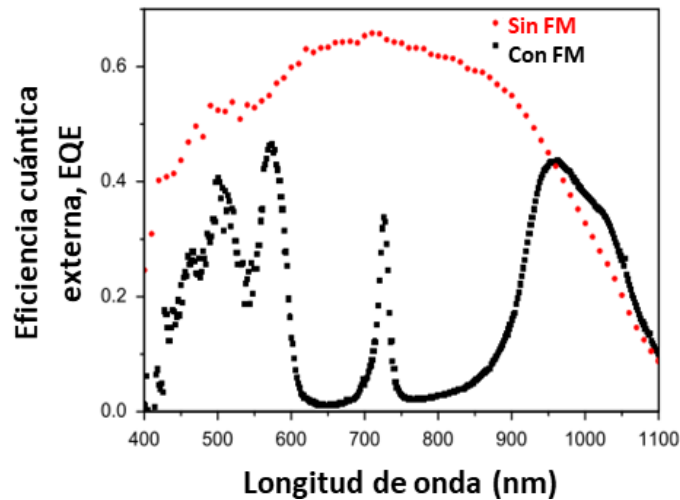


Figura III. Eficiencia cuántica externa de una celda solar, sin (gráfica roja) y con (gráfica negra) un FM²⁸.

Los ARC se utilizan para convertir la radiación solar de mayor energía en una amplia gama de espectros de luz, los cuales se absorben eficientemente en Si²⁹. Otra aplicación interesante es la infiltración de nanopartículas de plata dentro de los CF basados en SP para la detección de explosivos (colorantes de rodamina 6G y explosivos de ácido pícrico) utilizando la técnica de dispersión Raman mejorada en la superficie³². Recientemente, las nanopartículas de silicio poroso (NSP) se han utilizado para la administración sintonizable de camptotecina (una pequeña molécula terapéutica), las NSP actúan como nanoportadores terapéuticos en el compuesto de electrohilado de fibras poli³³. Además, se ha reportado que el Si mesoporoso se utiliza para aplicaciones en biología y medicina, un ejemplo de esta aplicación es emplear el SP como un recipiente, para encerrar el fármaco y después liberarlo de manera controlada³⁴. Anteriormente, los FM de SP habían sido fabricados en la región del IR, con el fin de acoplarlos con fotodetectores de Si; donde se demostró que el modo localizado del FM se puede ajustar cambiando el camino óptico y la capa de defecto³⁵. A causa de esta modificación, la reflectividad de la longitud de onda del modo localizado se incrementa. Este efecto tiene lugar, porque el SP presenta menor absorción a longitudes de onda largas³⁵⁻³⁶. Este tipo de filtro se puede desprender del sustrato de Si creando un FM de SP autosostenido. Este FM puede transferirse a otro tipo de sustrato como: cuarzo o vidrio³⁷⁻³⁸.

Han sido investigados filtros de Si macroporoso de paso de banda larga y corta,³⁹; los filtros de paso de banda larga en combinación con los filtros de banda estrecha pueden emplearse para suprimir la radiación de longitudes de onda corta. En consecuencia, la relación señal-ruido de los detectores puede mejorarse³⁷. Además, se ha reportado membranas autosostenidas de SP incrustadas con puntos cuánticos de Si luminiscente y FM de SP infiltrados con puntos cuánticos de CdSe/ZnS y AgInSn₂/ZnS⁴⁰⁻⁴². El modo localizado del FM de SP se ajustó experimentalmente para que coincidiera con el espectro de emisión de los puntos cuánticos de CdSe/Zn y AgInSn₂/ZnS, con el objetivo de mejorar la fotoluminiscencia. Los autores reportaron que el modo localizado del FM moduló la fotoluminiscencia de los puntos cuánticos⁴¹⁻⁴². En la **Figura IV** se muestra la comparación entre el espectro de fotoluminiscencia de un FM infiltrado con puntos cuánticos (CdSe/Zn) y su espectro de reflexión.

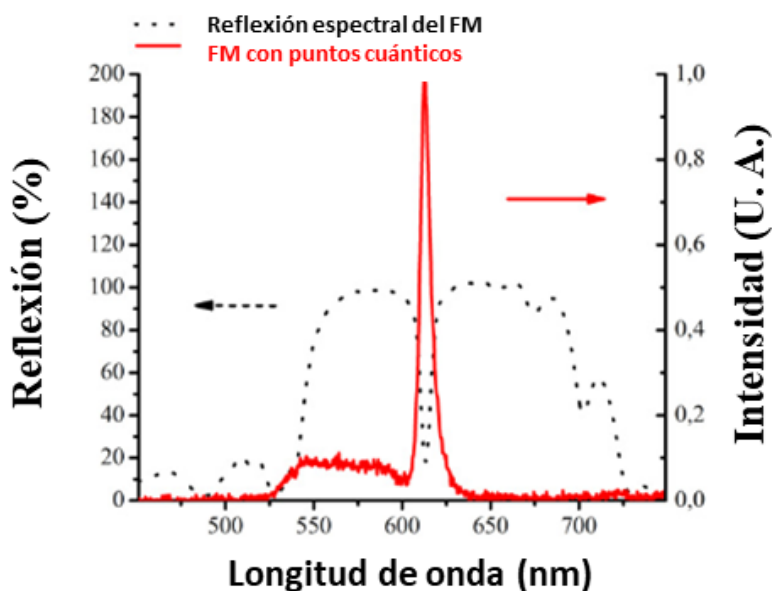


Figura IV. Comparación del espectro de fotoluminiscencia de un FM infiltrado con puntos cuánticos de CdSe/Zn (gráfica de color rojo) y el espectro de reflexión del FM (gráfica punteada)⁴¹.

También puede llevarse a cabo la sintonización eléctrica y térmica de los modos localizados infiltrando cristales líquidos en los FM de SP⁴³. El SP incluso es utilizado como ánodo para una rápida carga y descarga de baterías de iones de litio⁴⁴⁻⁴⁵, y algunos autores descubrieron que la carbonización laser y oxidación húmeda de estructuras de SP tienen propiedades memristivas, donde uno de los memristores mostró propiedades de plasticidad y memoria a corto/largo plazo,

mientras que el segundo exhibió un fuerte cambio en la resistencia de tipo filamentoso; ambos se utilizaron como terminales en celdas de memoria resistiva⁴⁶.*

El SP es un material muy versátil, en este trabajo nos centraremos principalmente en las propiedades ópticas del SP, las cuales dan pie para diseñar varios tipos de filtros interferenciales en un amplio rango de longitudes de onda. Entre estos podemos encontrar los filtros Rugate⁴⁷⁻⁴⁸, filtros Fibonacci⁴⁹, Filtros de Bragg Dieléctricos (FBD)⁵⁰⁻⁵¹ y FM⁵². Sin embargo, se han encontrado varios inconvenientes en los filtros basados en SP, debido a que este material presenta una alta inestabilidad química, una gran pérdida de fotones, atribuida a la absorción y dispersión de luz en el rango visible (VIS) y ultravioleta (UV). Se han encontrado algunas soluciones a estos problemas, oxidando en ambiente de oxígeno la estructura de SP⁵¹⁻⁵³, y actualmente ha sido posible fabricar filtros de Si-SiO₂ poroso (RBF y FM) en el rango UV⁹, ⁵³⁻⁵⁴. El objetivo principal de este trabajo es integrar un FM de Si-SiO₂ poroso en un fotodetector, para disminuir el ancho de banda de la responsividad, y de esta forma hacer al fotodetector más selectivo. Tiempo atrás, la integración de diferentes filtros de paso de banda de SP sobre fotodetectores de Si hizo posible obtener diferentes efectos de filtrado, logrando la sintonización del espectro de responsividad desde el rango del verde al infrarrojo cercano (ver **Figura V**); con el fin de obtener fotodetectores sensibles al color basados totalmente en Si^{35, 50, 55}.

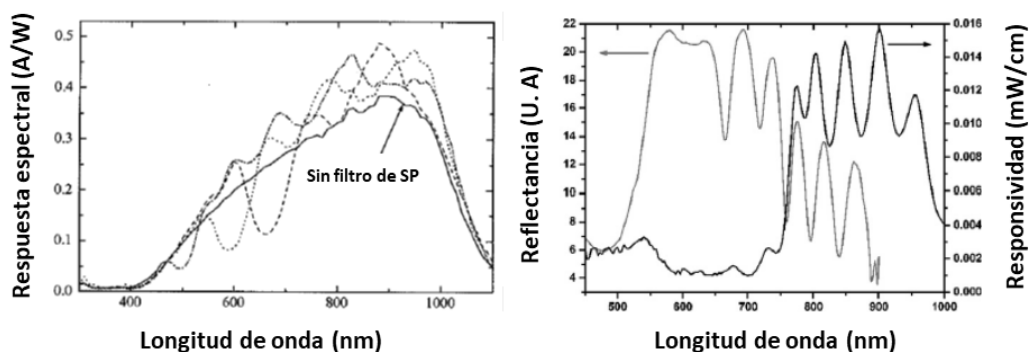


Figura V. Sintonización del espectro de responsividad desde el rango del verde al infrarrojo cercano por la integración de diferentes filtros de paso de banda de SP sobre fotodetectores de Si^{50, 55}.

En algunas investigaciones se ha reportado que por debajo de 500 nm, no ha sido posible detectar la fotocorriente de fotodetectores de Si^{35, 55}, debido a su baja capacidad de respuesta. La modulación de la responsividad de estos dispositivos no se puede lograr utilizando filtros de SP en el UV, porque la absorción del SP es dominante desde el rango azul hasta el UV⁵⁵. Por lo tanto, no es

posible modular la capacidad de respuesta de fotodetectores de banda ancha incluyendo el rango UV del espectro electromagnético. Para superar esta limitación, en este trabajo hemos empleado la oxidación seca para disminuir las pérdidas de absorción y dispersión en el rango UV-A (ultravioleta cercano). Mejorando la transmisión en los filtros de Si-SiO₂ poroso en la banda UV.

Por otra parte, se ha reportado que los filtros en el UV basados en pilas multicapa muestran algunos inconvenientes sustanciales en el rango espectral UV lejano, debido al número limitado de materiales transparentes dentro de este rango. Se ha propuesto una alternativa para extender la tecnología optoelectrónica hacia el rango espectral UV; por ejemplo, los filtros de SP basados en Si macroporoso y depositados por depósito químico en fase vapor a baja presión se utilizaron para muchas aplicaciones de solar-blind, tales como imágenes de chispa eléctrica y comunicaciones ópticas en el UV sin línea de visión (por sus siglas en inglés NLOS)^{39, 56}. Siguiendo la misma línea, la idea es extender el espectro de fabricación de filtros basados en Si hacia el rango UV; en este trabajo, se emplearon los FM de Si-SiO₂ poroso para sintonizar la responsividad de un fotodetector de banda ancha con rango de detección de 300 a 510 nm (nanómetros). Los FM de Si-SiO₂ poroso acortaron el ancho de banda de responsividad del fotodetector y lo hicieron más selectivo en el rango UV. La máxima transmisión en la longitud de onda del modo localizado (todas las microcavidades presentan un modo localizado cercano a 360 nm) fue dominante en el rango UV-A, permitiendo que los fotones con alta energía sean colectados por el fotodetector provocando un máximo pico de responsividad en el fotodetector.

Objetivo.

- Obtener y caracterizar ópticamente Microcavidades, y sintonizar ópticamente un fotodetector sensible a la luz ultravioleta para hacerlo más selectivo.

Objetivos particulares.

- Obtener la porosidad e índice de refracción de capas de silicio poroso aplicando diferentes aproximaciones de medio efectivo para dos componentes (Si y aire).
- Diseñar Microcavidades de silicio poroso para que presenten un máximo de transmisión lo más cercano posible al rango UV.

- Obtener Microcavidades de Si-SiO₂ poroso diseñadas para que presenten un máximo de transmisión en el rango UV.
- Obtener teóricamente la porosidad e índice de refracción de Microcavidades de Si-SiO₂ poroso aplicando diferentes aproximaciones de medio efectivo para tres componentes (Si, aire y SiO₂).
- Caracterizar mediante SEM y FTIR las Microcavidades de silicio poroso y Si-SiO₂ poroso, para obtener el espesor de las capas y los modos de vibración.
- Estudiar teóricamente las propiedades de transmisión y reflexión en Microcavidades de silicio poroso para obtener el espectro teórico de transmisión y reflexión en el VIS.
- Estudiar teóricamente las propiedades de transmisión y reflexión en función del tratamiento de oxidación de Microcavidades de silicio poroso para obtener el espectro teórico de transmisión y reflexión en el UV.
- Obtener el Diagrama de Bandas y Modos Localizados en Microcavidades de silicio poroso y Si-SiO₂ poroso para obtener la banda prohibida fotónica y la posición del modo localizado.
- Estimar la absorción y dispersión de luz en el modo localizado y obtener la densidad de estados en las Microcavidades para confirmar la disminución de pérdidas ópticas en el UV.
- Sintonizar la fotorespuesta de un fotodetector comercial de InGaN con filtros autosostenidos de Si-SiO₂ poroso para hacerlo más selectivo.

Este trabajo se divide de la siguiente manera:

En el capítulo I se describen las principales características que posee el SP como el área superficial específica, morfología, método de fabricación, parámetros de anodización etc.; dando un panorama general de las aplicaciones que tiene actualmente como dispositivo fotónico y optoelectrónico.

En el capítulo II se describe el método de la matriz de transferencia, el cual es utilizado para obtener el espectro de transmisión y reflexión teórico de Filtros de Microcavidad, así como el diseño con lo cual se obtienen los Filtros de Microcavidad, también se describe la aproximación de medio efectivo de dos y tres componentes para obtener el índice de refracción en función de la longitud de onda, la relación de dispersión para obtener la estructura de bandas y por último un método variacional para obtener la posición del modo localizado del Filtro de microcavidad.

En el capítulo III se presentan los detalles técnicos de materiales y métodos, donde se describe el proceso de fabricación de Filtros de Microcavidad de SP y Si-SiO₂ poroso y el equipo utilizado para la obtención y caracterización de los mismos.

En el capítulo IV se presentan los resultados y conclusiones obtenidos, el análisis teórico y experimental de los espectros de transmisión de Filtros de Microcavidad de SP y Si-SiO₂ poroso, el valor del índice de refracción del SP y Si-SiO₂ poroso empleando la aproximación de medio efectivo de Maxwell-Garnett y J. E. Lugo, así como el análisis de la estructura de bandas obtenidas en la región del visible y ultravioleta, la comparación de la posición del modo localizado utilizando un método variacional y el método de la matriz de transferencia, además se presenta el análisis de la sintonización de la fotocorriente y responsividad de un fotodetector comercial utilizando filtros de Si-SiO₂ poroso en el ultravioleta y por último en esta misma sección se presentan las conclusiones.

Capítulo I

1. Silicio poroso.

El silicio poroso (SP) fue descubierto por Arthur Uhlir en 1956 en los laboratorios de Bell, como una variante del electropulido de silicio cristalino (Si-c)¹, atrajo poco interés científico hasta que Canham en 1990 demostró sus propiedades fotoluminiscentes a temperatura ambiente en la región visible del espectro electromagnético². En 1994 Vincent demostró que el índice de refracción de SP podría ser sintonizado fácilmente durante su fabricación para producir cristales fotónicos unidimensionales³. Se reportó en 1995 que el SP era un biomaterial sintonizable con gran potencial⁵⁷. Desde entonces ha aumentado el interés en torno a la fotónica del silicio (Si)⁵⁸.

Una de las ventajas más importantes del SP es su simple y fácil preparación⁵⁹, ha sido obtenido principalmente por anodización electroquímica de obleas de Si monocristalino en una solución fluorada (**Figura 1.1**)⁶⁰. Otros puntos importantes a destacar son sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, su compatibilidad con la microelectrónica a base de Si⁶¹ y su bajo costo de producción. Entre las características más relevantes del SP se encuentran su elevada superficie específica (le confiere una gran reactividad) dentro de un pequeño volumen, tamaño de poro controlable, la capacidad de modular su índice de refracción como una función de la profundidad de crecimiento del SP⁷, donde el índice de refracción es menor que el del Si-c en bulto y se puede variar continuamente a lo largo de un amplio intervalo (1.1-3.5) cambiando la porosidad o estado de oxidación del material⁸⁻⁹, dando así lugar a la posibilidad de modelar sus propiedades ópticas a través de su nanoestructura, con el fin de obtener una buena biocompatibilidad.

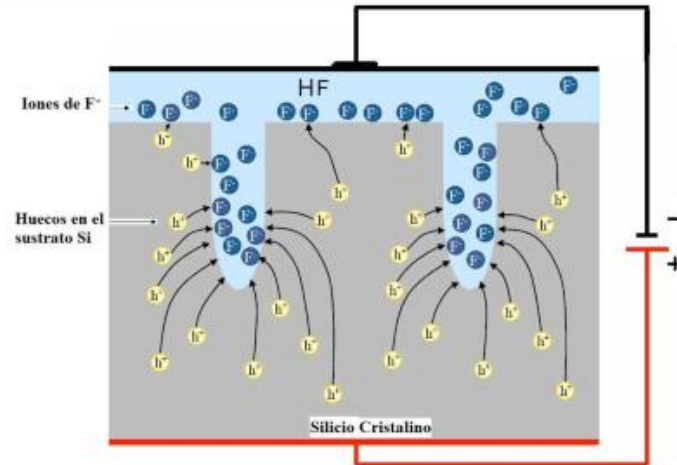


Figura 1.1. Esquema del crecimiento del SP. La disolución se realiza de manera preferencial en las puntas de los poros donde el campo es más concentrado por la reacción de iones de flúor con los huecos en el Si base⁶².

Los poros de Si permiten la penetración de sustancias químicas y biológicas para cambiar el comportamiento óptico de estructuras a base de SP. Estos efectos inspiraron la investigación en diferentes aplicaciones como: conversión fotovoltaica, elaboración de dispositivos fotónicos, fabricación de sensores basados tanto en propiedades eléctricas como ópticas; suministro inteligente de medicamentos en el cuerpo e implantes de hueso, etc.⁶³.

1.1. Fabricación de SP.

El ataque electroquímico (electrochemical Etching) o anodización electroquímica, es el método más usual para la obtención de SP. En este proceso se aplica una corriente eléctrica (I_a) a una oblea de Si dopada (tipo p o tipo n) dentro de una celda que contiene el electrolito a base de ácido fluorhídrico (HF) y etanol. El etanol es un surfactante que ayuda a la penetración del HF dentro de los poros debido al carácter hidrofóbico del Si-c, existen otros tipos de surfactantes para el proceso de anodización electroquímica para la obtención de SP como son: dimetilformamida (DMF), formaldehído, etc., además, sirve para evacuar las burbujas del H_2 que se liberan en el proceso de anodización⁶⁴.

El valor de la corriente aplicada (I_a) debe estar por debajo del umbral ya que superado este valor el proceso se convierte en simple electro pulido. Tal corriente suele estar en el rango $I_a = 0.5 - 150 \text{ mA}$ (miliampers)^{19, 65}, su valor preciso depende de la resistividad de la muestra y del área a atacar. Por debajo de ese valor umbral la corriente aplicada determina la porosidad (la porosidad se define como la fracción volumétrica de aire en el material). La concentración de HF en el electrolito también suele modificarse dependiendo de las características del material requerido. Se ha observado que la porosidad del SP es mayormente afectada por el cambio de concentración de HF que por las variaciones de corriente aplicadas al electrolito a base de HF y Etanol⁶⁶. En la **Figura 1.2** se puede observar el esquema de una celda vertical típica de crecimiento (**Figura 1.2a**), y el arreglo experimental utilizado para el proceso (**Figura 1.2b**).

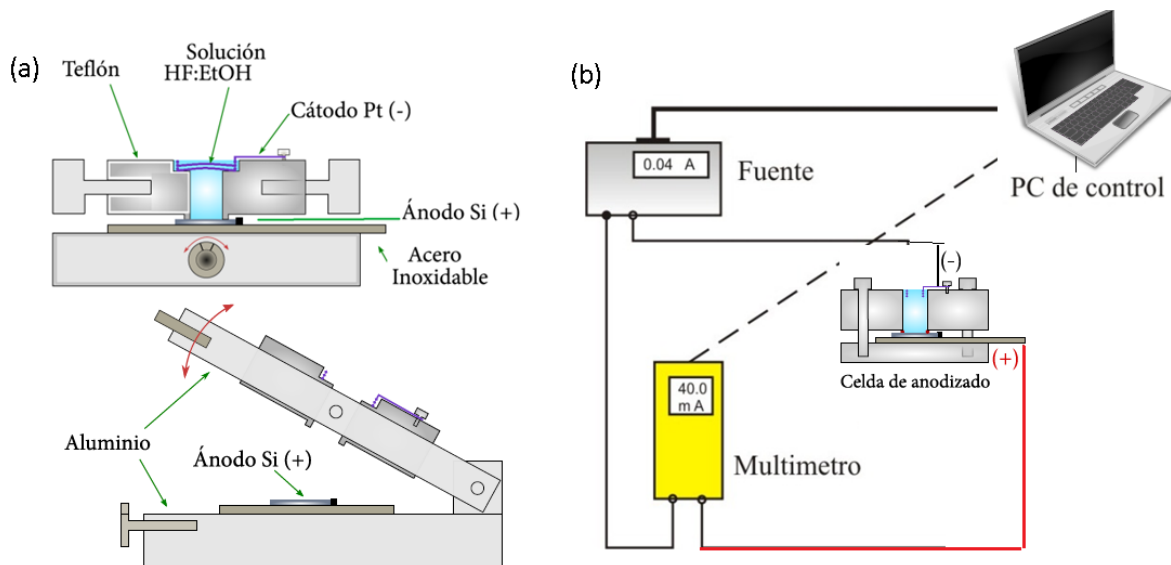


Figura 1.2. (a) Esquema de la celda de crecimiento de SP, el cuerpo de la celda es de teflón resistente al HF y en el mismo sentido se utiliza el electrodo de platino. (b) Esta celda se incorpora al sistema completo de crecimiento controlado y monitoreado computacionalmente.

La homogeneidad en una monocapa de SP se puede obtener porque el contacto eléctrico con el sustrato de Si se realiza a través de toda la base de la oblea (ánodo en la **Figura 1.2a**). Esto evita que las partes laterales tengan variaciones de corriente, lo que causaría gradientes radiales de porosidad. De este modo se mantiene uniforme la capa del SP, siempre que no existan variaciones locales en la concentración del ácido fluorhídrico.

Las burbujas de hidrógeno que se forman durante la anodización, pueden aferrarse a la superficie de la oblea y producir variaciones en el potencial local. Tanto la homogeneidad de la solución como la evacuación eficiente de hidrógeno, se solucionan muy bien agitando prudentemente la solución durante la anodización⁶⁶.

1.2. Parámetros de anodización.

El proceso de formación de SP con anodización electroquímica ha sido ampliamente estudiado. Los parámetros que influyen en el proceso de formación de SP son:

- El dopaje del sustrato.
- La densidad de corriente.
- La concentración de HF: cuanto mayor sea la concentración, menor será el tamaño del poro y la porosidad.
- El solvente en el que el HF se diluye: puesto que el SP es organofílico e hidrofóbico, el uso del etanol garantiza una homogeneidad superior, debido a una mejor humectabilidad de la superficie.
- El tiempo de grabado: mayores tiempos de grabados conduce a espesores más gruesos, pero para tiempos largos se introduce una anisotropía en profundidad en la capa debido a la acción química del electrolito, el tiempo de grabado y el espesor de las capas de SP son parámetros que nos permite conocer la velocidad de ataque (v_a),.
- La iluminación durante el ataque químico, es esencial para sustratos tipo n⁶⁷.

El efecto de los parámetros involucrados en la formación de SP se muestra en la **Tabla 1.1**. Un aumento de los parámetros de la columna 1 conduce a una variación del resto de los elementos que se muestran en la **Tabla 1.1**; por ejemplo: la porosidad decrece cuando la concentración de HF incrementa, para una densidad de corriente constante. Si mantenemos la concentración de HF y la densidad de corriente constantes, la porosidad aumenta con el incremento del espesor.

Tabla 1.1. Efecto de los parámetros de anodización en la formación de SP⁶⁸.

	Porosidad	Velocidad de ataque	Corriente crítica
Concentración de HF	disminuye	disminuye	incrementa
Densidad de corriente	incrementa	incrementa	-----
Tiempo de anodización	incrementa	casi constante	-----
Temperatura	-----	-----	incrementa
Dopaje de la oblea (tipo-p)	disminuye	incrementa	incrementa
Dopaje de la oblea (tipo-n)	incrementa	incrementa	-----

La concentración de dopante (para el Si tipo p se utiliza boro, para el tipo n Arsénico o Fósforo), determina la corriente máxima de formación de SP, de manera tal que se acotan los valores de corriente aplicada (I_a); el rango posible de porosidad puede depender en mayor medida de la concentración de HF, recordando que a su vez, la porosidad determina el índice de refracción (n_r); ambos valores (I_a y HF) determinan la velocidad de ataque y por tanto el tiempo de aplicación para un espesor de capa d .

La velocidad de ataque (v_a) determina el espesor (d) de la capa de SP a través del control del tiempo de ataque; nuevamente la concentración de HF y la corriente (I_a) determinan v_a . En la **Figura 1.3** se presenta la típica gráfica de la velocidad de crecimiento (nm/s) del SP.

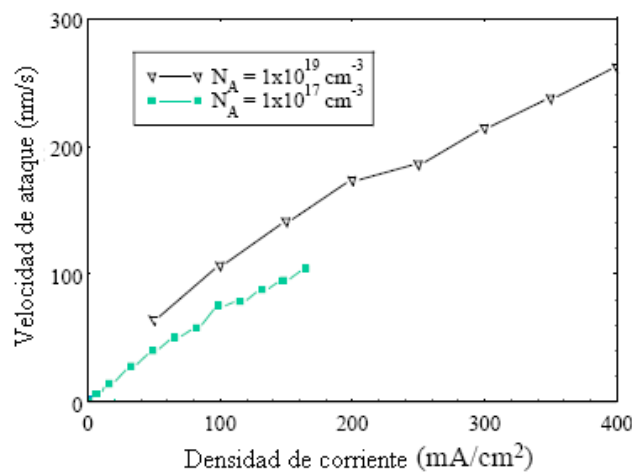


Figura 1.3. Velocidad de ataque respecto a la densidad de corriente de dos substratos, dopado bajo y alto⁶⁹.

Se puede ver una dependencia de la densidad de corriente en relación con la cantidad de dopaje en cada sustrato de Si⁶⁹. La gráfica v_a depende linealmente de la densidad de corriente con la que se lleva a cabo el anodizado de una capa de SP, el espesor de la capa de SP también debe ser proporcional a la densidad de corriente aplicada, cualquier variación en la densidad de corriente a través de la oblea podría causar cambios en el espesor de una capa para el mismo período de tiempo, por ello el control de la corriente y el monitoreo en tiempo real es fundamental para lograr multicapas de SP.

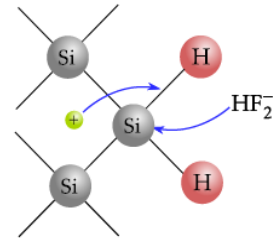
La porosidad, diámetro del poro y la microestructura de SP dependen de las condiciones de anodización. Estas condiciones incluyen la concentración de HF, densidad de corriente (mA/cm^2), tipo de oblea y resistividad, el tiempo de anodización, la iluminación (necesario para Si tipo n), la temperatura y las condiciones de secado. Para una densidad de corriente fija, la porosidad disminuye cuando aumenta la concentración de HF⁷⁰⁻⁷¹.

1.3. Mecanismo de formación de poros.

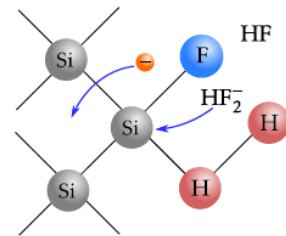
Los primeros modelos del proceso de disolución electroquímica de Si-c en HF suponían que la superficie de Si terminaba con enlace flúor⁷²; sin embargo, estudios de espectros de IR posteriores revelaron que toda la superficie estaba cubierta de enlaces Si-H. Debido a que el enlace Si-F tiene una energía de ligadura mayor que la del enlace Si-H, el flúor no reemplaza al hidrógeno durante el proceso electroquímico, sino que remueve un átomo de Si de la superficie inmediatamente. Este fenómeno ocurre cuando los enlaces posteriores de Si se debilitan por efecto de la polarización inducida por el flúor y son fácilmente atacados por H₂O o HF⁶⁴.

El mecanismo exacto para la formación de poros en un sustrato de Si todavía es incierto y hay varios modelos propuestos. Sin embargo, el modelo de mecanismo de disolución química sugerida por Lehmann y Gösele es el que más atención y aceptación ha recibido⁷³, y su descripción es la siguiente:

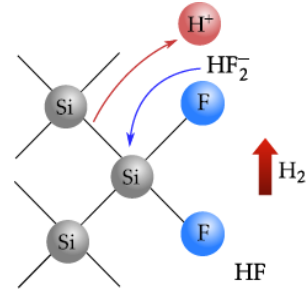
En esta disolución los enlaces sueltos de los átomos que se encuentran en la superficie de Si se unen con el hidrógeno (H) formando Si-H. Si un hueco alcanza la superficie, el ion flúor (F) es atraído y genera un ataque al Si-H.



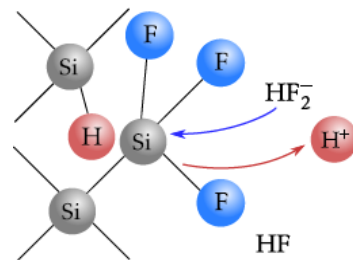
Se rompe el enlace Si-H para formar Si-F provocando un efecto de polarización que permite atacar y sustituir al resto del enlace de hidrógeno. En el proceso se inyecta un electrón al sustrato.



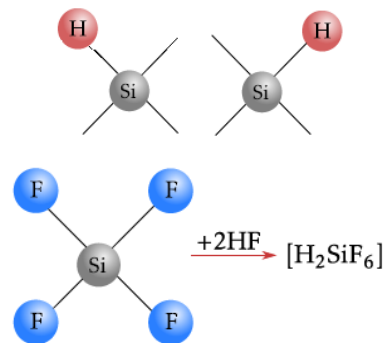
El enlace roto Si-H libera H_2 en forma de burbujas, los enlaces posteriores entre átomos del Si son debilitados debido a la electronegatividad del fluoruro. Esto hace que los enlaces se rompan por la reacción con el HF.



La polarización inducida por los enlaces Si-F reduce la densidad de electrones de los enlaces Si-Si y hace susceptibles la sustitución completa por F-.

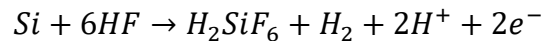


En este punto es donde comienza a formarse el poro, cuando el Si es eliminado como tetrafluoruro de Si (SiF_4) que es inestable y al reaccionar con $2HF$ forma una molécula de gran estabilidad, la cual genera ácido fluorsilicio (H_2SiF_6). Los átomos restantes en la superficie de Si son otra vez hidrogenados para comenzar de nuevo con la formación del poro.



La disolución se realiza de manera preferencial en las puntas de los poros donde el campo eléctrico es más concentrado por la reacción de iones de flúor con los huecos en el Si-c base. Una vez que la primera capa atómica tiene núcleos de crecimiento, se incrementa el área expuesta y la probabilidad de que el poro continúe en ese sitio es mayor y en dirección del campo eléctrico, agotando los huecos en su camino. De este modo una capa inicial de SP exterior se mantiene sin cambios aun cuando en la siguiente capa se cambie el valor de la corriente aplicada.

Las semireacciones generadas de este mecanismo, para la formación de poros son:



Durante la formación participan dos de los cuatro electrones de Si en la interface de transferencia de carga, mientras que los otros dos forman hidrógeno corrosivo.

1.4. Morfología del SP.

A gran escala el SP tiene un aspecto uniforme, mientras que microscópicamente se ha reportado en la literatura que su estructura está formada por nanocristales de Si-c embebidos en una matriz amorfa, como se esquematiza en la **Figura 1.4**¹⁸.

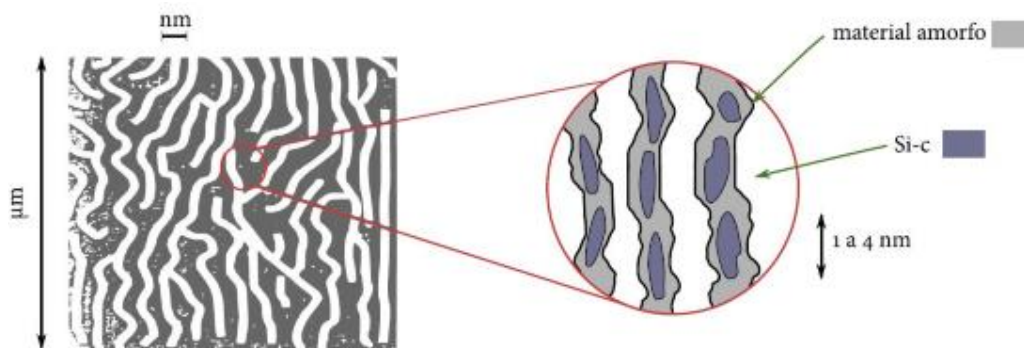


Figura 1.4. Esquema ideal de la estructura interna de una capa de SP¹⁸. En el recuadro de la izquierda se observa la estructura porosa, mientras que el círculo presenta una magnificación de la estructura remanente donde los nanocristales de Si están embebidos en una matriz amorfa.

Un parámetro indirecto de la morfología es el área superficial específica¹⁸. Si bien mayor porosidad indica mayor área superficial, la relación entre estos parámetros depende en forma muy

detallada de la morfología y geometría. Una capa con unos pocos poros grandes puede tener la misma porosidad que una con estructura tipo esponja; sin embargo, esta última tiene mayor área superficial. La densidad de superficie, definida como la superficie de ramas de Si que forman el SP, varía de $200 \frac{m^2}{cm^3}$ en SP formado tipo p+ ($\rho = 0.01 \Omega cm$) a $600 \frac{m^2}{cm^3}$ en tipo p- ($\rho = 1 \Omega cm$), a pesar de que en general disminuye al aumentar la porosidad superior al 50%⁷⁴⁻⁷⁵.

En la formación de poros existe una superposición de estructuras de poros con tamaños diferentes. El tamaño de poro del SP determina muchas de las propiedades de absorción del material. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), define intervalos de tamaño de poro los cuales exhiben propiedades de absorción características como se muestra en la **Tabla 1.2**.

Tabla 1.2. Clasificación del tamaño de poro de la IUPAC [28].

Tipo de poro	Ancho de Poro(nm)	Área superficial (m^2/cm^3)
Microporo	≤ 2	300-800
Mesoporo	2-50	100-300
Macroporo	≥ 50	10 a 100

El tamaño de poro sólo tiene un significado preciso cuando la forma y tipo son bien conocidos. En aplicaciones ópticas de la región visible e IR, las ondas electromagnéticas sólo “ven” un medio homogéneo, dado el tamaño del poro en un orden de magnitud menor. En el caso de la fotoluminiscencia del SP, esta clasificación no es muy útil porque la luminiscencia está relacionada al tamaño de los cristalitas de Si y no directamente al tamaño de los poros⁷⁶.

En la **Figura 1.5** se observan morfologías de SP basados en sustratos de diferentes tipos y concentración de HF⁷⁷.



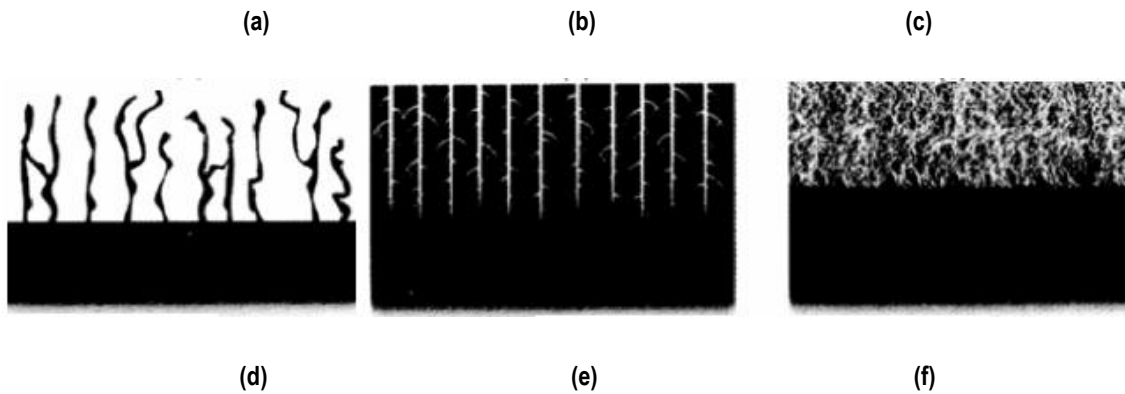


Figura 1.5. Diferentes morfologías de SP, (a) tipo n- orientación (100) obtenidas en la oscuridad, (b) tipo n- orientación (110), (c) tipo n- orientación (100) obtenidas con iluminación trasera, (d) p+ (100) obtenidas con baja concentración de HF, (e) n+ orientación (100) con baja concentración de HF, (f) p- con alta concentración de HF⁷⁷.

En la **Figura 1.6** se observan imágenes obtenidas por microscopía de barrido electrónico (SEM): vista superficial (a) y transversal (b). El promedio de tamaño del poro en esta muestra es de 20 nm aunque puede variar ligeramente dependiendo del tipo de sustrato y las condiciones de anodización, pero estas son las más cercanas a las condiciones de crecimiento utilizadas en este trabajo⁷⁸.

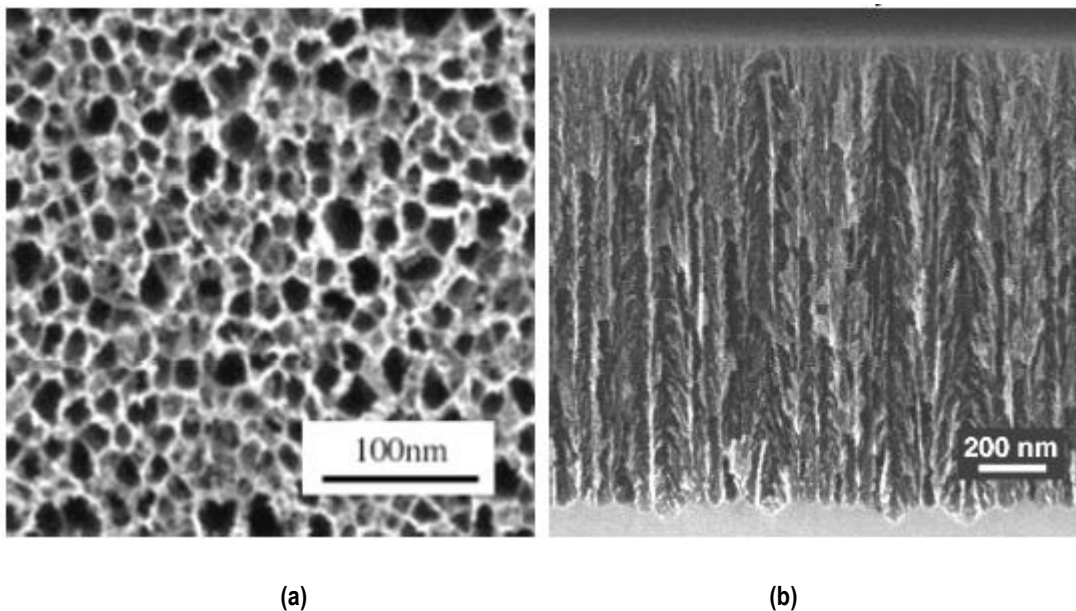


Figura 1.6. Imágenes obtenidas por SEM para un sustrato de Si tipo p resistividad de (0.01 Ω -cm), (a) vista superficial de la muestra, (b) vista transversal⁷⁸.

1.5. Electrolito.

Los componentes del electrolito usados para la fabricación de SP tiene pocas variantes y en general, se usa una solución acuosa puramente de HF. En el caso de los surfactantes que se usaron para formar SP, las fuerzas de atracción y de repulsión intermolecular afectan a las siguientes propiedades de la materia: punto de ebullición, punto de fusión, calor de vaporización y tensión superficial⁷⁹. Dentro de un líquido, alrededor de una molécula actúan atracciones simétricas, pero en la superficie una molécula se encuentra sólo parcialmente rodeada por moléculas de la solución y en consecuencia es atraída hacia el líquido por las moléculas que lo rodean. Estas fuerzas de atracción tienden a arrastrar a las moléculas de la superficie hacia el interior del líquido (tensión superficial), y al hacerlo, el líquido se comporta como si estuviera rodeado por una membrana invisible⁸⁰. La tensión superficial es responsable de la resistencia que un líquido presenta a la penetración de su superficie, de la tendencia a la forma esférica de las gotas de un líquido, del ascenso de los líquidos en los tubos capilares y de la flotación de objetos u organismos en la superficie de los líquidos⁸¹. Termodinámicamente la tensión superficial es un fenómeno de superficie y es la tendencia de un líquido a disminuir su energía potencial en la superficie, condición necesaria para que el equilibrio sea estable. La tensión superficial es la fuerza que actúa por centímetro de longitud de una película extendida, la cual actúa como fuerza que se opone al aumento de área del líquido. Por lo tanto, la tensión superficial del etanol juega un papel importante en la formación de SP.

1.6. Porosidad.

La porosidad está definida como la fracción de aire dentro de la película de SP, los factores que determinan la porosidad de SP son el dopaje del sustrato, la densidad de corriente de anodización y la concentración de HF del electrolito anodizado. La relación entre la porosidad y la densidad de corriente se muestra en la **Figura 1.7**. Este gráfico muestra cómo la porosidad de una capa aumenta con el aumento de la densidad de corriente y una mayor dependencia del dopaje en el sustrato⁸². La porosidad también aumenta con la disminución de las concentraciones de HF y el aumento de valores de pH del electrolito. Este efecto se analiza más adelante.

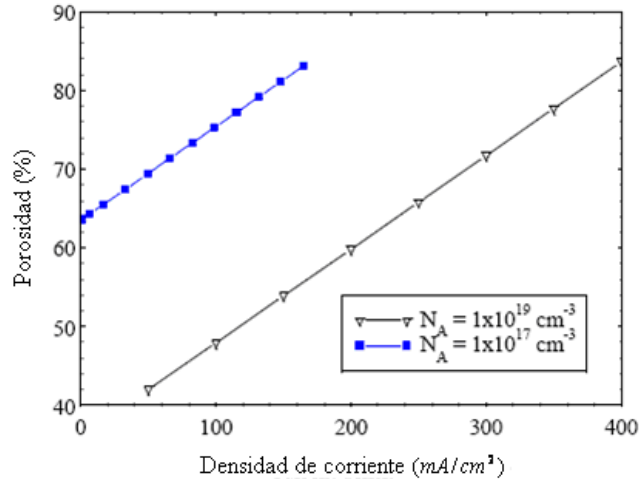


Figura 1.7. Porosidad en función de la densidad de corriente para p+ y p-⁶⁹.

La relación entre la porosidad y valores de pH se produce por disolución química de iones OH^- en el electrolito, estos iones se encuentran en las ramas de SP. La tasa de disolución se incrementa con el aumento de los niveles de iones OH^- en el electrolito y, por tanto, el aumento de pH. Esta disolución química continúa durante todo el tiempo que el SP se mantiene en contacto con el electrolito aunque no se aplique una corriente eléctrica, sin embargo esta es 100 veces menor que cuando se tiene el proceso electrolítico, así que se puede considerar despreciable.

El efecto de disolución química sobre el esqueleto del SP es reducir el diámetro de las ramas de Si-c. A mayores porosidades, las ramas delgadas de Si-c pueden desaparecer por el debilitamiento del resto de la estructura. Secando tales capas, pueden causar grietas o la completa desintegración de las ramas debido a la tensión capilar que se producen en la superficie del líquido en fase vapor de secado. Estas fuerzas se pueden evitar por otras técnicas. El empleo de estas técnicas ha permitido que puedan fabricarse capas de hasta 97% de porosidad⁸³.

1.7. Gravimetría.

La porosidad puede ser determinada fácilmente por medidas de peso (Gravimetría)⁷⁷. Esta técnica proporciona una excelente aproximación de porosidad tomando en cuenta medidas de peso en diferentes etapas del crecimiento de SP. El proceso consiste en la limpieza la muestra antes de la

anodización y pesarla, esto representa la masa m_1 , después de la anodización se tiene la masa m_2 , y finalmente tras la disolución de la capa porosa en una solución acuosa 1 N *1 de NaOH (hidróxido de sodio) se obtiene m_3 (esto significa destruir la capa porosa o decapado). Un rápido y uniforme decapado con Hidróxido de Sodio (NaOH), se obtiene cuando la capa de SP se cubre previamente con una cantidad pequeña de etanol, el cuál mejora la infiltración del NaOH acuoso en los poros.

La representación esquemática del método para calcular la porosidad y espesor de SP se muestra en la **Figura 1.8**. El espesor de la película de la capa de SP puede ser estimada al considerar la densidad del Si (ρ_{si}) y el área de ataque (S).

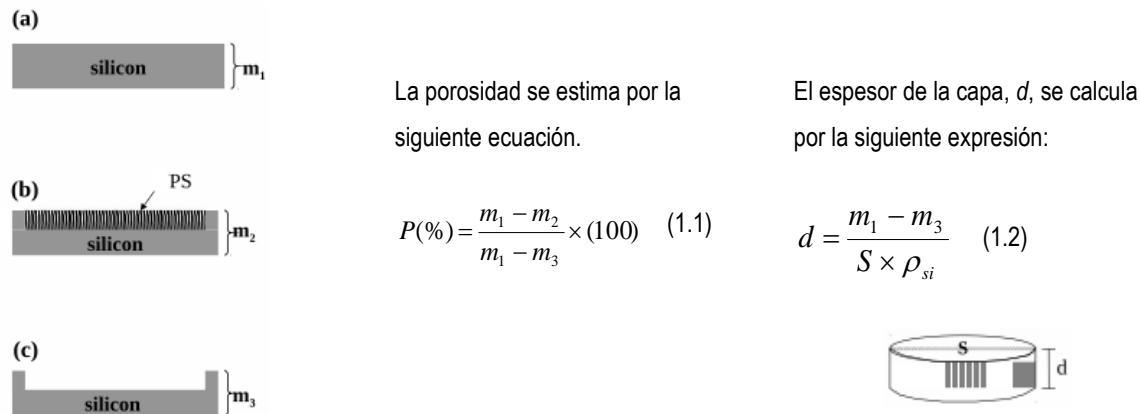


Figura 1.8. Representación esquemática del método para calcular la porosidad y espesor para determinar la porosidad y el espesor del SP en función de masas.

Los espesores también pueden ser determinados por microscopía electrónica de barrido (SEM) o por perfilometría luego de que una parte de la capa se haya disuelto totalmente para generar un espacio que corresponda al grueso de la capa. Sin embargo, la medida del espacio no está bien adaptada para la alta porosidad (>80%) y en general da lugar a una medida más pequeña que la real. Técnicas ópticas no destructivas como elipsometría son usadas para determinar el espesor y la porosidad.

*1 La normalidad (N) es el número de equivalentes (eq-g) de soluto (sto) por litro de disolución (sc). El número de equivalentes se calcula dividiendo la masa total por la masa de un equivalente: $n = m / m_{eq}$.

1.8. Variación de la porosidad y espesor como función de la condición de anodización.

Las propiedades de la capa de SP, tales como la porosidad, espesor, diámetro del poro, microestructura, dependen de condiciones de anodización controladas en el laboratorio: concentración de HF, pH de la solución y del surfactante, densidad de corriente, tipo de oblea y su resistividad, orientación cristalográfica, temperatura, tiempo de anodización, y la iluminación durante la anodización. La optimización del proceso de fabricación y reproducibilidad de las capas de SP solo es posible si todos los parámetros listados son tomados en cuenta. Sin embargo, algunos de ellos se deben dejar constantes en todos los casos, pues no es posible determinar la influencia de todos al mismo tiempo.

Los datos expuestos en este trabajo son obtenidos por anodización de la oblea en oscuridad, a temperatura ambiente, usando obleas de orientación (100). Las soluciones fueron preparadas con una solución precursora del 40% wt.*2 de HF, etanol (99.97% wt). La concentración de HF en la solución de anodizado reportada debe ser tratada con cuidado. Esta concentración, no corresponde ni a un porcentaje en peso ni en volumen, sino una mezcla de ambos. Por ejemplo, una solución etanoica de 35% en peso de HF, se obtiene con 1 volumen de etanol y 7 volúmenes de HF al 40% wt.; entonces la concentración de HF en la solución se calcula con: $(\text{Volumen de HF}) \times (\text{HF\% precursor}) / (\text{Total de volumen}) = \text{HF\% wt (electrolito)}$, en este ejemplo quedaría $(7 \times 40\%) / (1+7) = 35\%$. La misma solución se puede obtener con HF al 48% pero los volúmenes deben variar y en ningún caso se puede evitar la presencia de agua en el sistema.

Por lo tanto, es preferible y más útil dar la composición en peso (% wt) de la solución. En lo que corresponde a este trabajo, se usó al 20% para etanol como se muestra en la **Tabla 1.3**. En adelante se mencionan sólo los valores de la 1ª columna.

Tabla 1.3. Composición de la solución etanoica de HF

Concentración HF %wt	Volúmenes de. HF 40% wt.	Volúmenes de etanol
10%	1	3
20%	1	1

*2Wt. Weight (peso)

Un estudio previo de la porosidad como función de la densidad de corriente y concentración de HF para Si-c ligeramente dopado ($\rho=1 \Omega\cdot\text{cm}$) tipo-p es mostrado en la **Figura 1.9**⁷⁷. Se puede ver la considerable influencia de este parámetro en los valores de porosidad accesibles.

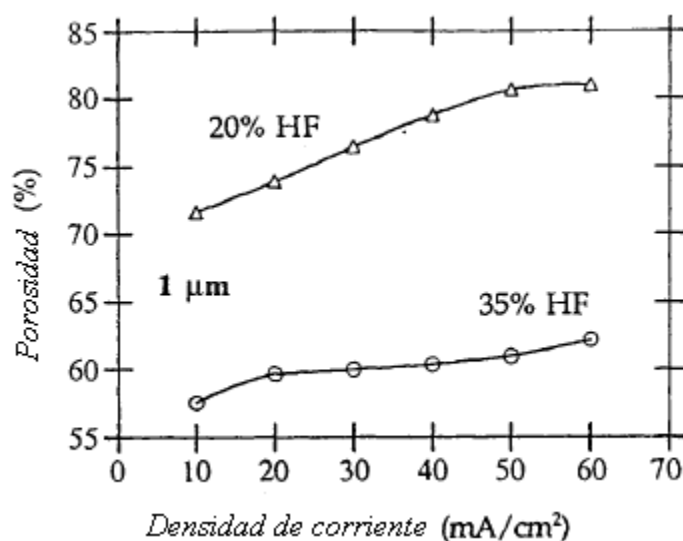


Figura 1.9. Relación de porosidad respecto a la densidad de corriente para dos diferentes concentraciones de HF y un sustrato tipo p- ($\sim 1 \Omega\cdot\text{cm}$). El tiempo de ataque es constante⁷⁷.

El efecto de HF es similar al de la concentración de dopante, desplazando la región de crecimiento hacia diferentes rangos de porosidad, pero en este caso el efecto es mayor. Es claro que la porosidad aumenta con el incremento de la densidad de corriente y ahora también para una densidad de corriente fija, la porosidad disminuye con el aumento de la concentración de HF.

Un factor adicional para condiciones de anodización constantes (en lo que se refiere a la concentración de HF), es la dependencia de la porosidad respecto al espesor de la capa. Tal efecto es mostrado en la **Figura 1.10**, el cual representa la variación de porosidad en función de la densidad de corriente para dos diferentes espesores de capa⁷⁷. Aun con ello debe observarse que el rango de cambio es del orden de 2%. Estos valores no son significativos para la caracterización óptica y se deben al ataque pasivo (la masa del Si-c químicamente disuelto de la capa porosa), 100 veces menor en ausencia de corriente.

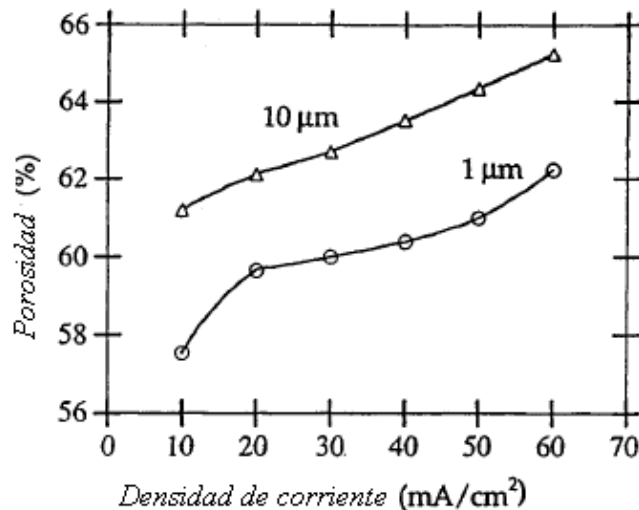


Figura 1.10. Porosidad respecto a la densidad de corriente para dos diferentes espesores 1 μm y 10 μm en sustrato tipo p- ($\sim 1 \Omega\cdot\text{cm}$), y una concentración de 35% de HF^{77} .

1.9. Oxidación de SP.

El SP presenta envejecimiento, con el tiempo se produce la oxidación de las paredes de los poros y es contaminado por impurezas cuando está en contacto con el aire⁸⁴, por lo que desafortunadamente es un material químicamente inestable y sus propiedades y los parámetros de dispositivos basados en SP cambian en almacenamiento y operación, especialmente el SP fabricado con altas porosidades. La superficie nativa del SP es constituida con átomos de hidrógeno (Si-H_x , $x=1,2,3$) y se ha encontrado que es propensa al agua y oxígeno del ambiente⁸⁵. Este efecto representa un problema particular para aplicaciones que requieren estabilidad acuosa. Este es el caso para sensores donde la señal del SP depende de la pasivación de la superficie. Si la superficie de SP no es estabilizada, la señal del sensor puede ser modificada por la desviación incurrida por la oxidación natural del SP⁸⁶. La estabilización de las propiedades ópticas (índice de refracción y espesor óptico) se resuelve con la ayuda de la oxidación inducida, para mejorar su transparencia⁸. Existen varios métodos de estabilización de la estructura de SP como: recocido de vapor de agua a alta presión⁵³, oxidación electroquímica⁸⁷, la oxidación por ozono⁸⁶ y oxidación térmica (**Figura 1.11**)⁹. Aunque la técnica más usada es la oxidación térmica, la cual vuelve al SP un material muy estable⁸⁸, y bien conocido por su aplicación tecnológica como aislante dieléctrico de circuitos integrados. Esta aplicación es basada sobre la transformación de SP en películas homogéneas de

dióxido de silicio (SiO_2). El material es expuesto para que se oxide en todo su volumen, debido a su porosidad abierta y la fácil penetración del gas oxígeno dentro del poro; esta oxidación ocurre en un tiempo relativamente corto.

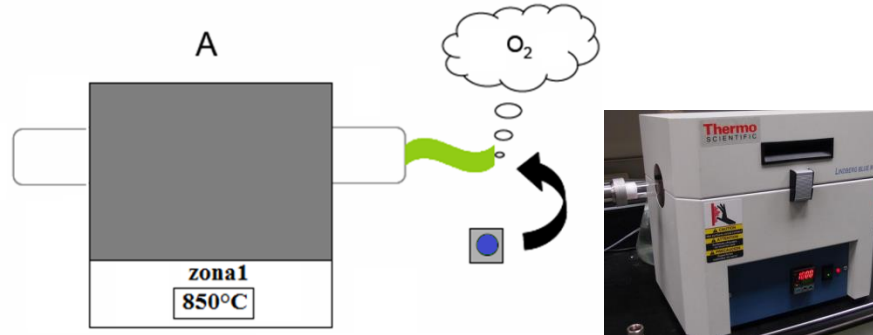


Figura 1.11. Esquema y fotografía del procedimiento de oxidación térmica en ambiente de oxígeno. La muestra se introduce por la zona A.

El dióxido de silicio (SiO_2) es un material transparente con baja polarizabilidad dando lugar a un bajo contraste óptico al vacío⁸⁹. La textura porosa en substratos de Si p+ y p- es muy sensible al tratamiento térmico, incluso a temperaturas muy bajas, se observa un engrosamiento de la textura, que reduce el área superficial y la reactividad del SP a la oxidación, este efecto de engrosamiento aumenta con la temperatura⁹⁰. El proceso de oxidación no modifica la morfología de las capas porosas, solo decrece el tamaño del poro después de la oxidación. Sin embargo, la densidad del poro es conservada⁹¹. Debido a la significativa diferencia en el coeficiente de expansión térmica de Si-c y SiO_2 , la formación del óxido inhibe la relajación del esqueleto de SP⁹².

1.10. Aplicaciones.

La fotoluminiscencia del SP ha generado gran interés, debido a sus aplicaciones en la fotónica, optoelectrónica, electrónica cuántica, LED, fotodetectores, sensores y circuitos integrados. La facilidad con la que se puede manipular el índice de refracción (por lo tanto, la porosidad) y espesor en profundidad, hace posible la obtención de diferentes estructuras fotónicas como: filtros de Bragg Dieléctricos (FBD), Filtros de Microcavidad (FM), guías de onda, revestimiento antirreflejantes de celdas solares. Las técnicas empleadas para el aislamiento dieléctrico utilizando

SP también pueden aplicarse en micromecanismos para fabricar en pequeña escala los dispositivos mecánicos que se integran con la microelectrónica convencional. Ejemplos de dispositivos con micromecanismos incluyen motores y una amplia variedad de sensores que están diseñados para detectar la temperatura, radiación IR y UV, flujo de líquidos o de gas⁹³.

En algunas investigaciones se han utilizado FBD y FM de SP para filtrar la luz incidente que llega a una oblea fotosensible de Si. Con el propósito de adaptar la respuesta espectral del fotodiodo de Si, estas estructuras fueron diseñadas a diferentes longitudes de onda y se integraron sobre una unión p-n (fotodiodo de Si). De esta manera, este arreglo se convirtió en una serie de detectores de SP sensibles al color^{35, 50}, donde el pico sensible se puede ajustar desde el verde al infrarrojo cercano, y en el que se lograron obtener picos agudos en el espectro de responsividad, utilizando FM y además la sensibilidad al color debida a los FBD^{35, 94}. La transmitancia de los filtros de SP principalmente modula el espectro de responsividad del fotodiodo de Si. Por lo tanto, cuando se utiliza un FBD para modular la respuesta espectral del fotodiodo de Si, su reflectancia máxima es casi insensible^{50, 94}. En la **Figura 1.12** se muestra la sintonización de la responsividad de un fotodetector de Si utilizando FBD (**Figura 1.12a**) y FM (**Figura 1.12b**).

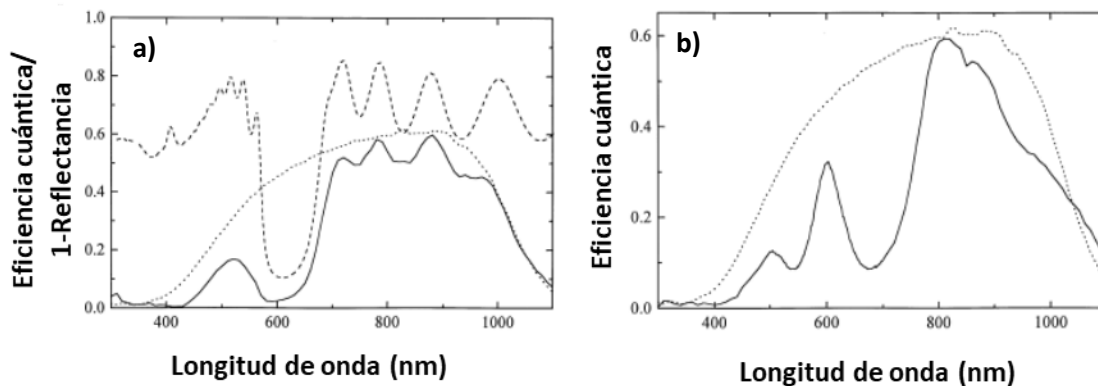


Figura 1.12. Modulación del espectro de responsividad de un fotodetector comercial de Si utilizando FBD (a) y FM (b) en la región del VIS e infrarrojo cercano⁹⁴.

El estudio sobre la responsividad se ha centrado principalmente en el rango visible e infrarrojo colocando diferentes filtros de SP sobre fotodetectores de Si. Los autores en este trabajo reportan un estrechamiento en el espectro de la responsividad del fotodetector de Si desde el rango del verde al infrarrojo. También, se mostró un decremento en la responsividad de los detectores de SP sensibles al color, el cual se comparó con el espectro de responsividad del fotodetector de Si sin

filtro. La diferencia que muestra el espectro de responsividad en estos resultados es de aproximadamente un orden de magnitud^{22, 55}. Por otro lado, los FM y FBD se han utilizado para modificar la capacidad de respuesta de un fotodetector de Si en el rango naranja, el resultado muestra que la responsividad del fotodetector con filtro fue más notable, y reduce los efectos no deseados en el espectro de responsividad^{35, 94}. Las propiedades del SP son cada vez más, de importancia fundamental, para la comprensión de los nanos sistemas. Tanto el SP micro y nanoestructurado es de mucho interés actualmente porque es biocompatible, bioactivo y biodegradable. Este material tiene la habilidad de entrelazarse con el tejido vivo sin provocar ningún rechazo por parte de este, por lo que puede ser utilizado en la reconstrucción de tejido óseo y como material de implantación⁶⁷. Se está investigando que a futuro se pueda producir SP, para crear dispositivos encargados de sustituir tejidos finos, dañados en el oído, ojo, piel, o la cavidad nasal. En el caso particular de los ojos, estos dispositivos podrían actuar como receptores de luz óptica, la señal recibida se convertiría en una respuesta biológica, la cual pasaría a través del tejido fino de los nervios⁶⁹.

Capítulo II

2. Modelos teóricos para obtener las propiedades ópticas de Filtros de SP y Si-SiO₂ poroso.

El método de la matriz de transferencia es utilizado para obtener el espectro teórico de transmisión y reflexión de filtros de SP y Si-SiO₂ poroso, en la teoría podemos encontrar que los haces reflejados que salen de la interfaz superior de una estructura multicapa interfieren constructivamente para dar lugar a un máximo (FBD) o mínimo de reflexión (FM), este es el caso de una estructura multicapa que es fabricada sobre sustrato de Si-c; pero si esta, se coloca sobre un sustrato transparente, como es el caso del cuarzo, podemos observar en el espectro de transmisión teórico un máximo atribuido al modo localizado del Filtro de microcavidad, en este capítulo se da a conocer algunos modelos para obtener el índice de refracción de cada capa individual de una estructura multicapa de SP (Maxwell-Garnett) y Si-SiO₂ poroso (J. E. Lugo).

Por otra parte, se ha demostrado que los FBD poseen una brecha de banda prohibida fotónica (BPF) donde los fotones con ciertas energías y frecuencias no se puede propagar a través del cristal, pero al colocar un defecto dentro del cristal se rompe la simetría y podemos encontrar un modo de defecto que permita la propagación de fotones con cierta energía y frecuencia dentro del cristal.

La BPF de los filtros puede ser calculada empleando la relación de dispersión, en este capítulo damos a conocer a detalle la teoría empleada. Así mismo, se da a conocer un método variacional junto con el método de la matriz de transferencia con la finalidad de obtener la posición del modo localizado del filtro.

2.1. Propiedades ópticas de cristales fotónicos basados en SP.

Podemos obtener las propiedades ópticas de silicio poroso (SP) basándonos en modelos teóricos, que nos den un valor cercano a los resultados experimentales. El estudio sobre cristales fotónicos (CF) fabricados con diversos materiales tales como dieléctricos y metálicos han sido muy estudiados⁹⁵⁻⁹⁶. La propagación de ondas en un CF es muy parecida a la propagación de electrones en física del estado sólido⁹⁷. Explicaremos ambos casos para dar sentido a la comparación antes mencionada.

En el segundo caso los electrones se propagan como ondas, y las ondas que reúnen ciertos criterios, pueden desplazarse a través de un potencial periódico, donde no exista dispersión (aunque estas pueden ser dispersadas por impurezas o defectos propios del material)⁹⁷. La red puede impedir la propagación de ciertas ondas, debido a que el cristal posee brechas prohibidas en su estructura de bandas provocando que las ondas, con cierta energía y frecuencia, no puedan propagarse en ciertas direcciones a través del cristal⁹⁸. Si el potencial en la red es lo suficientemente fuerte, la brecha prohibida puede extenderse y cubrir todas las posibles direcciones de propagación, dando como resultado una brecha prohibida completa. Un ejemplo de esto es la brecha de banda prohibida de un semiconductor, el cual se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción.

En el primer caso antes mencionado, hacemos la analogía óptica correspondiente al CF, donde los átomos o moléculas son remplazados por un medio macroscópico que posee diferente constante dieléctrica, y en este caso el potencial periódico es remplazado por una función dieléctrica y periódica (índice de refracción periódico). Si las constantes dieléctricas del material son lo suficientemente diferentes, y la absorción de luz en el material es baja, entonces podemos considerar a un CF como un medio dieléctrico y periódico con pocas pérdidas¹⁷.

Podemos diseñar y fabricar CF basados en SP con una BPF, que impida la propagación de la luz a través del cristal en ciertas direcciones, con cierta frecuencia y energía.

El ejemplo más común de un CF es el Filtro de Bragg Dieléctrico (FBD), el cual consiste en alternar capas de un cuarto de la longitud de onda con índices de refracción alto (n_H) y bajo (n_L),

cada uno tiene una constante dieléctrica diferente, el CF debe de cumplir con la condición de Bragg, $n_i d_i = \frac{\lambda}{4}$, donde $i = H, L$ ¹⁶⁻¹⁷.

Cuando la onda de luz incide en el FBD está presenta un desplazamiento al entrar en contacto con cada capa que conforma el FBD, entonces parte de la luz en cada capa se refleja parcialmente, parte de la luz se absorben dentro del material y finalmente parte de la luz se transmite fuera de este, los haces de luz que llegan a la interfaz del material se superponen para formar una onda con mayor amplitud, dando lugar al fenómeno de interferencia constructiva. Este fenómeno es muy conocido, y fue explicado por Lord Rayleigh en 1887 y es la base de muchos dispositivos ópticos incluyendo los FBD, Filtros de Microcavidad (FM), y otros CF. Todos estos son considerados medios dieléctricos y periódicos de bajas pérdidas ópticas que se propagan en una sola dirección (cristales fotónicos unidimensionales)⁹⁹.

Se ha demostrado que un FBD fabricado con SP posee una BPF que puede prohibir el paso de la luz UV, VIS e IR. Si para un rango de frecuencias, un CF prohíbe la propagación de ondas electromagnéticas en cualquier dirección y polarización, entonces el CF posee una BPF completa. Un CF con una BPF completa es un FBD omnidireccional. Para obtener una BPF completa la red del cristal debe ser periódica a lo largo de los tres ejes (x, y, z), formando un CF tridimensional⁹⁹.

2.2. Modelo teórico para el cálculo del índice de refracción.

La teoría de medio efectivo es usada para obtener el índice de refracción de dos (Si y aire) y tres medios (SiO₂, Si y aire). En la literatura existen diferentes aproximaciones de la teoría de medio efectivo, entre las cuales se encuentran: Looyenga, Maxwell-Garnett y Bruggeman con estas se puede obtener el índice de refracción de las capas de SP^{10, 87, 100}.

En este trabajo empleamos la ecuación de Maxwell-Garnett, para calcular el índice de refracción teórico de SP, donde consideramos un medio homogéneo con una función dieléctrica efectiva. Esta ecuación se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{\epsilon_{PS} - \epsilon_{Si}}{\epsilon_{PS} + \epsilon_{Si}} = P \frac{\epsilon_{air} - \epsilon_{Si}}{\epsilon_{air} + \epsilon_{Si}} \quad (2.1)$$

Donde P (porosidad) es la fracción de aire de las capas de SP que no están oxidadas, ε_{air} es la constante dieléctrica del aire; ε_{Si} es la constante dieléctrica del silicio (Si), y ε_{PS} representa la constante dieléctrica efectiva del SP.

J. E. Lugo propuso un modelo muy sencillo para obtener el índice de refracción de silicio poroso oxidado (SPO), el cual toma en cuenta tres componentes: Si, SiO₂, y aire. Este modelo es una extensión del modelo de Maxwell-Garnett, el modelo de J. E. Lugo considera la presencia de SiO₂ y la expansión de red que se lleva a cabo dentro la estructura porosa debido al crecimiento de SiO₂ en la matriz de SP¹⁰⁰.

El índice de refracción para 3 componentes puede ser obtenido resolviendo la siguiente ecuación:

$$\frac{\varepsilon_{PS} - \varepsilon_{Si}}{\varepsilon_{PS} + \varepsilon_{Si}} = P^* \frac{\varepsilon_1^* - \varepsilon_3^*}{\varepsilon_1^* + \varepsilon_3^*} \quad (2.2)$$

Donde ε_1^* y ε_3^* se representan de la siguiente forma:

$$\varepsilon_1^* = \varepsilon_{air} \left[1 + \frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{air}} \gamma \right] \quad (2.3)$$

$$\varepsilon_3^* = \varepsilon_{SiO_2} \left[1 + \frac{\varepsilon_{air}}{\varepsilon_{SiO_2}} \gamma \right] \quad (2.4)$$

Donde $\gamma = \frac{1-\beta}{1+\beta}$ y ε_{SiO_2} es la constante dieléctrica del SiO₂.

El parámetro β está representado por:

$$\beta = \left[\frac{1-0.55x}{1+0.45x} \right]^2, \quad (2.5)$$

Donde x es un parámetro de oxidación adimensional, $P^* = \frac{P_{ox}}{\beta}$ y P_{ox} es la porosidad después de la oxidación seca, la cual puede ser calculada como sigue:

$$P_{ox} = P[1 - 0.55x]^2. \quad (2.6)$$

El valor límite superior del parámetro de oxidación (x_L) de una capa de SP con una específica porosidad, puede ser encontrado resolviendo la siguiente expresión:

$$P * (1 + 0.9 * x_L + 0.2015 * x_L^2) \leq 1 \quad (2.7)$$

Las constantes 0.55 y 0.45 en la ecuación (2.5) están relacionadas con el crecimiento del óxido en Si-c. Por lo tanto, el 55% de la capa de óxido crece en la superficie de la oblea de Si y 45 % de bajo de la superficie original. En otras palabras, una fracción de Si es consumida conforme crece el espesor del óxido y al mismo tiempo una expansión de volumen ocurre durante la oxidación¹⁰¹. Es posible calcular la fracción de óxido (f_{ox}) después de la oxidación seca resolviendo la siguiente ecuación:

$$f_{ox} = P[2x - 0.1x^2] \quad (2.8)$$

Encontrando el valor de f_{ox} , la fracción de Si-c (f_{Si}) puede ser calculada utilizando la siguiente relación:

$$f_{Si} = 1 - P_{ox} - f_{ox} \quad (2.9)$$

La teoría de medio efectivo de Bruggeman y Looyenga para tres componentes también puede ser aplicada para encontrar el índice de refracción del SPO^{87, 102}. La comparación del espectro de transmitancia teórico y experimental de estos dos modelos junto con el modelo de J. E. Lugo se presenta en la sección de resultados y discusiones.

2.3. El método de la matriz de transferencia.

El método de la matriz de transferencia es empleado para calcular el espectro teórico de reflectancia y transmitancia de FM, FBD y muchos otros CF. El método de la matriz de transferencia es muy conocido¹⁶⁻¹⁷ y puede resolverse para N número de capas, y puede ser escrita como:

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = D_0^{-1} [\prod_{l=1}^N D_l P_l D_l^{-1}] D_s \quad (2.10)$$

Donde M_{11} , M_{12} , M_{21} , M_{22} representan los elementos de la matriz, y son fundamentales para describir como la radiación electromagnética se propaga a través de un medio periódico; D_l es la matriz dinámica del SP, D_0 es la matriz dinámica del aire y D_s es la matriz dinámica del substrato y P_l es la matriz de propagación.

Las ecuaciones para obtener la transmitancia y reflectancia teórica son dadas por:

$$T = \frac{n_s \cos \theta_s}{n_o \cos \theta_o} \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (2.11)$$

$$R = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (2.12)$$

Donde T representa la transmitancia, n_s es el índice de refracción del sustrato, n_o es el índice de refracción del aire, θ_s es el ángulo del haz de luz que sale del sustrato, θ_o es el ángulo de incidencia, y R es la reflectancia¹⁶.

2.4. Estructura de bandas de una película multicapa.

La propagación de ondas en un medio periódico es muy similar al movimiento de electrones en cristales sólidos^{16, 100}. La formulación del modelo de Kroning-Penny utilizada en la teoría de bandas de sólidos es matemáticamente idéntica a la radiación electromagnética en un medio periódico de capas alternadas. Por lo tanto, alguno de los conceptos empleados en física del estado sólido tales como: ondas de Bloch, zona de Brillouin, y bandas prohibidas pueden ser utilizadas aquí. En la **Figura 2.1** se muestra la gráfica de la frecuencia en función del vector de onda de tres películas multicapa diferentes.

La gráfica a la izquierda representa un sistema en el cual todas las capas tienen la misma constante dieléctrica; el medio es uniforme en todas las direcciones. La figura central presenta una estructura conformada de capas alternadas con constante dieléctrica 13 y 12, y la figura a la derecha corresponde a una estructura con un contraste de la constante dieléctrica (13 y 1), que es mucho mayor.

La gráfica de la izquierda presenta un medio dieléctrico homogéneo; en este medio, la velocidad de luz es reducida por el índice de refracción. La gráfica central, representa casi un medio homogéneo, pero muestra una diferencia importante: existe una brecha prohibida entre las ramas superior e inferior; el cual impide que se propaguen modos en el cristal que tengan frecuencias que se encuentren dentro de esta brecha prohibida y son independientes de k . Este es conocido como

una brecha prohibida fotónica. La gráfica a la derecha muestra que la brecha prohibida aumenta considerablemente cuando el contraste de la constante dieléctrica incrementa^{6, 99}.

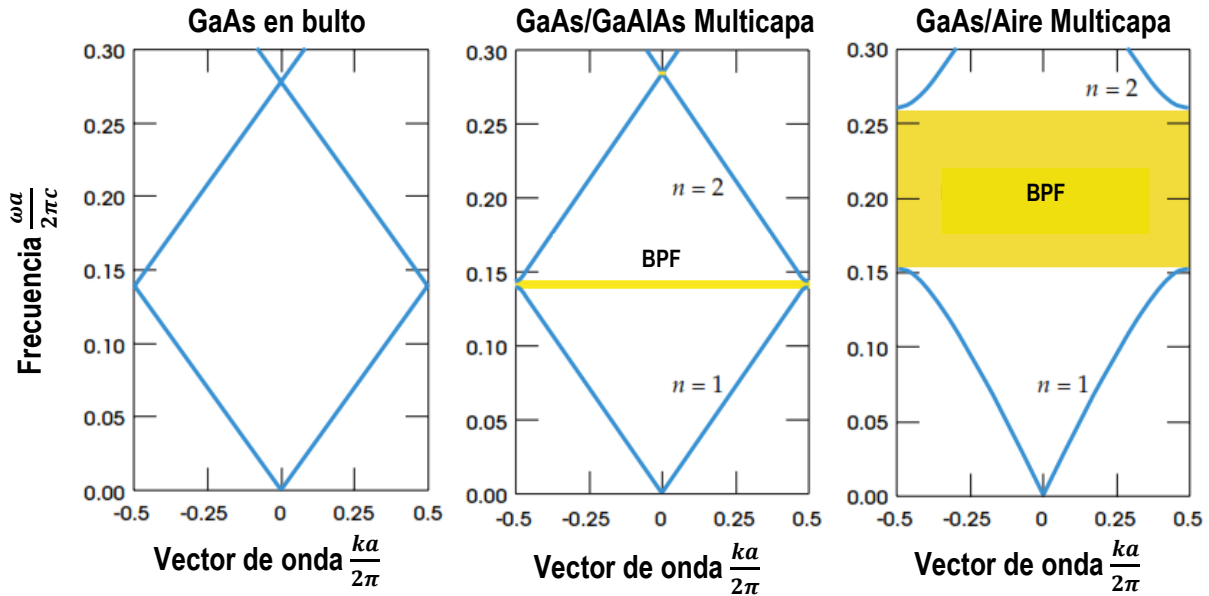


Figura 2.1. Estructura de bandas de tres películas diferentes. En los tres casos, cada capa tiene un ancho de $0.5a$. Cada capa de la figura que se muestra a la izquierda tiene la misma constante dieléctrica $\epsilon = 13$. La figura central tiene capas alternadas de constante dieléctrica 13 y 12, y finalmente la figura que se muestra a la derecha tiene capas alternadas de constante dieléctrica 13 y 1⁹⁹.

Los modos de baja frecuencia concentran su energía en regiones de alta constante dieléctrica, y los modos de alta frecuencia tienen una mayor fracción de su energía (aunque no necesariamente) en regiones de baja constante dieléctrica. Es conveniente referirse a la banda que se encuentra por encima de la BPF como la banda de aire, y la banda por debajo de la brecha prohibida como la banda dieléctrica. La situación es análoga a la estructura de bandas electrónica de semiconductores, en la cual la banda de conducción y la banda de valencia soportan la brecha prohibida principal⁹⁷⁻⁹⁸.

En una dimensión, una brecha prohibida siempre aparece entre el conjunto de bandas, en los bordes de la zona de Brillouin o en el centro. La brecha de banda prohibida siempre aparece en un CF unidimensional para cualquier constante dieléctrica. Cuanto más pequeño es el contraste de la constante dieléctrica, más pequeña es la brecha prohibida, pero la brecha prohibida se abre cuando $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \neq 1$. En la **Figura 2.2** se ilustra la estructura de bandas de una multicapa con espesor

$d1 = 0.2a$, la cual es una pila de un cuarto de onda, y tiene una brecha de banda prohibida de 76.3 %⁶.

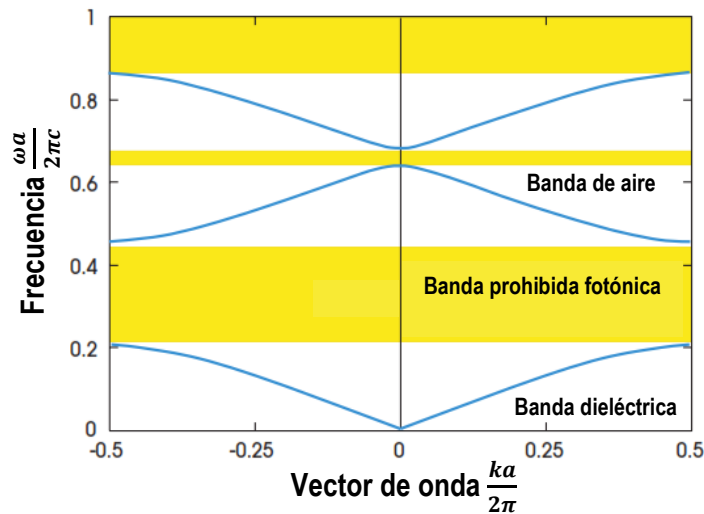


Figura 2.2. Estructura de bandas fotónica de una película multicapa con constante de red (a) y capas alternadas de diferentes anchos. El ancho de la primera capa es $0.2a$ con constante dieléctrica 13, y el ancho de la segunda capa es $0.8a$ con constante dieléctrica 1⁹⁹.

La razón por la cual la brecha prohibida incrementa en una pila de capas de un cuarto de longitud de onda, está relacionada con la propiedad de que las ondas reflejadas de cada capa están exactamente en fase con la frecuencia que posee el centro de la brecha prohibida (midgap)^{16, 99}, pero en el caso de la estructura de bandas de la **Figura 2.1** que se muestra a la derecha, la película multicapa tiene un contraste en la constante dieléctrica de 13:1 y $d1 = d2 = 0.5a$, lo que indica que no es una pila de un cuarto de onda, esta estructura cuenta con una brecha prohibida del 51.9 %.

En este capítulo también empleamos la relación de dispersión, la cual nos permite obtener la estructura de bandas para los CFs unidimensionales; esta ecuación se representada de la siguiente forma:

$$K(\beta, \omega) = \frac{1}{d} \cos^{-1} \left[\frac{1}{2} (M_{11} + M_{22}) \right] \quad (2.13)$$

Donde K es el número de onda de Bloch, β es la componente del vector de onda, d es el periodo, y ω la frecuencia. La formación de bandas prohibidas, donde la propagación de fotones no

es permitida es producida por la variación periódica de la constante dieléctrica del SP. El ejemplo más común de la existencia de una BPF se presenta en un FBD. Mientras un FM tiene uno o más estados fotónicos, donde los fotones pueden ser localizados en la región del defecto con determinada frecuencia y energía. Los modos fotónicos son conocidos como modos de defecto o modos localizados y modos extendidos¹⁰³; los modos de defecto o modos localizados están localizados dentro los bordes de la BPF, mientras los modos extendidos están localizados fuera de los bordes de la BPF, y estos son diferentes a los modos localizados^{99, 103}, en este caso el campo electromagnético asociado puede propagarse a través del medio periódico.

2.5. Modos evanescentes en la brecha de banda prohibida fotónica.

El origen físico de la BPF es que la periodicidad del cristal genera una brecha prohibida en su estructura de bandas. La cual no permite modos electromagnéticos dentro de la brecha prohibida, cuando enviamos una onda de luz (con cierta frecuencia en la BPF), el vector de onda se considera complejo⁹⁹. Entonces la amplitud de onda decae exponencialmente dentro del cristal.

Cuando no hay estados en la BPF, significa que no hay estados extendidos, por lo tanto los modos son evanescentes y decaen exponencialmente, y no existe manera de excitarlos dentro de un cristal perfecto infinito¹⁰³. Sin embargo, un defecto o un borde en un cristal perfecto pueden determinar este crecimiento exponencial y por lo tanto sostener un modo evanescente. Si uno o más modos evanescentes son compatibles con la estructura y simetría de un defecto de cristal dado, entonces se puede excitar un modo localizado dentro de la BPF, y como regla general, podemos localizar más estados cerca del centro de la BPF que estados cerca del borde de la brecha prohibida⁶.

En un CF unidimensional pueden localizarse estados solo en una dimensión. El estado es confinado en un solo plano, como se muestra en la **Figura 2.3**.

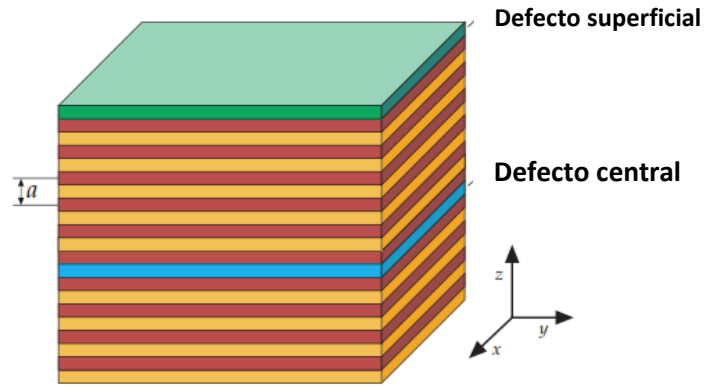


Figure 2.3. Ilustración esquemática de la posición de estados localizados de un CF unidimensional. Los estados son planos y pueden ser localizados en las diferentes regiones coloreadas, las cuales rompen la simetría en la dirección z . Un modo en el borde del cristal se conoce como un estado superficial (capa verde), y un modo en el centro del bulto del cristal se conoce como estado de defecto (capa azul)⁹⁹.

2.6. Modos localizados en defectos.

Analizaremos un sistema en el cual se rompe la simetría de translación por colocar un defecto. Supongamos que el defecto consiste de una sola capa de un CF unidimensional que tiene un ancho diferente al resto de las demás capas. El sistema se muestra en la **Figura 2.4**.

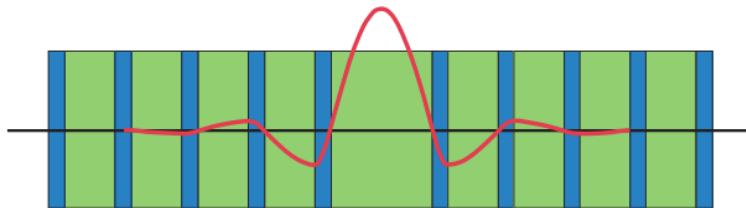


Figura 2.4. Defecto en una película multicapa, formado por el doble del espesor de una capa con baja constante dieléctrica como el que se muestra en la estructura de la **Figura 2.2**. Esto puede considerarse como una interfaz entre dos películas multicapa perfectas. La curva de color rojo es la intensidad del campo eléctrico del estado de defecto asociado con esta estructura (para la propagación en el eje z)⁹⁹.

Consideramos un modo con frecuencia ω en la BPF, aquí no hay modos extendidos con frecuencia ω dentro de la red periódica. La destrucción de la periodicidad nos impide describir los modos del sistema con vector de onda k , pero aún podemos emplear nuestro conocimiento de la estructura de bandas para determinar si a cierta frecuencia se admitirán estados extendidos dentro

del resto del cristal. De esta forma podemos dividir el rango de frecuencias dentro de regiones en las cuales los estados son extendidos y regiones en las cuales son evanescentes (**Figura 2.5**).

El defecto puede permitir que existan modos localizados, con frecuencias dentro de la BPF. Si un modo tiene una frecuencia en la brecha prohibida, entonces debe decaer exponencialmente una vez que entre al cristal. Las películas multicapa en ambos lados del defecto se comportan como espejos con frecuencia específica¹⁰⁰. Si las películas están orientadas en paralelo entre sí, cualquier haz de luz que se propague en la dirección z será atrapada entre las películas y rebotará de un lado hacia otro entre los dos espejos^{17, 99}. Dado que los espejos localizan la luz dentro de una región finita, los modos son cuantizados en frecuencias discretas.

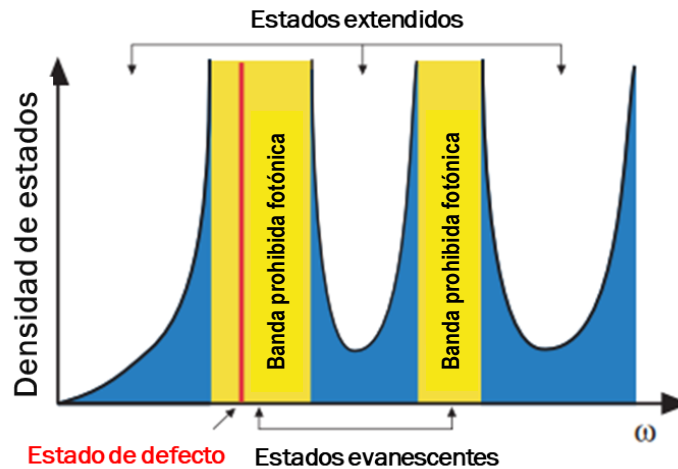


Figura 2.5. División del espacio de frecuencias en estados extendidos y evanescentes. En este bosquejo, la densidad de estados (número de modos permitidos por unidad de frecuencia) es cero en la brecha de banda prohibida del cristal (amarillo). Los modos son permitidos a existir en estas regiones solo si son evanescentes, y solo si se rompe la simetría translacional por un defecto⁹⁹. El modo se señala con la línea roja.

Tomando en cuenta la familia de estados localizados e incrementando continuamente el espesor de la capa del defecto (desplazando el cristal a ambos lados del defecto). Los modos asociados aumentan, la frecuencia disminuirá, porque el modo tiene más espacio para oscilar; como el espesor se incrementa, una secuencia de modos discretos es desplegada en la brecha prohibida de la banda superior⁹⁹. El primer modo se muestra en la **Figura 2.4**, desplegándose por aumentar el espesor de la capa con baja constante dieléctrica. Si mantenemos el espesor fijo y aumentamos o disminuimos la constante dieléctrica de una capa, podríamos decrementar o aumentar la frecuencia,

respectivamente, debido al cambio en el denominador del teorema variacional. En general un defecto puede desplegar los modos hacia abajo, dentro de la brecha prohibida de la banda superior, o puede desplegar los modos hacia arriba en la brecha prohibida de la banda inferior. Sin embargo, el grado de localización del modo de defecto será mucho mayor cuando la frecuencia se encuentra cerca del centro de la brecha prohibida. Los estados con frecuencias en el centro de la brecha prohibida estarán más unidos al defecto.

La densidad de estados de un sistema es el número de estados permitidos por unidad de frecuencia¹⁰⁴. Si un solo estado es introducido dentro de la BPF, entonces la densidad de estados del sistema de la **Figura 2.5** es cero dentro de la BPF, excepto para un solo pico asociado con el defecto. Esta propiedad se encuentra en el filtro pasa bandas conocido como filtro dieléctrico (FM).

2.7. Estados superficiales.

Podemos localizar modos en la superficie de una película multicapa, conocidos como estados superficiales. En la sección anterior, el modo estaba enlazado porque su frecuencia estaba dentro de la BPF sobre ambos lados de la película. Pero en la superficie, hay una sola brecha de banda prohibida a un lado de la interfaz. El medio exterior (aire) no tiene una brecha de banda prohibida.

En este caso, la luz es vinculada a la superficie, si su frecuencia esta debajo de la línea de luz (ver la línea recta de color rojo de la **Figura 2.7**). Un ejemplo se muestra en la **Figura 2.6**. En la superficie debemos considerar si los modos son extendidos o localizados tanto en la región de aire como en las capas del material y debemos considerar todas las posibilidades para $k_{||}$.

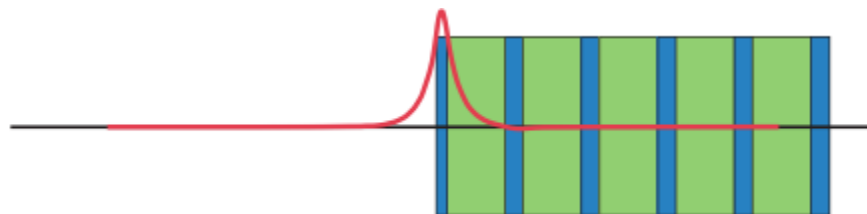


Figura 2.6. Intensidad del campo eléctrico asociado con un modo localizado en la superficie de una película multicapa.

La apropiada estructura de bandas es mostrada en la **Figura 2.7** (restringida a la polarización \hat{x}). Dividimos la estructura de bandas en 4 regiones, dependiendo si los modos están localizados o extendidos en la región del aire del cristal. La etiqueta “DE” significa que los modos decaen en la región del aire, y se extienden en la región del cristal. Los modos EE son espacialmente extendidos en ambos lados de la superficie, mientras que los modos DE decaen dentro de la región del aire y se extienden dentro del cristal, y finalmente los modos ED se extienden en la región del aire, pero decaen dentro del cristal.

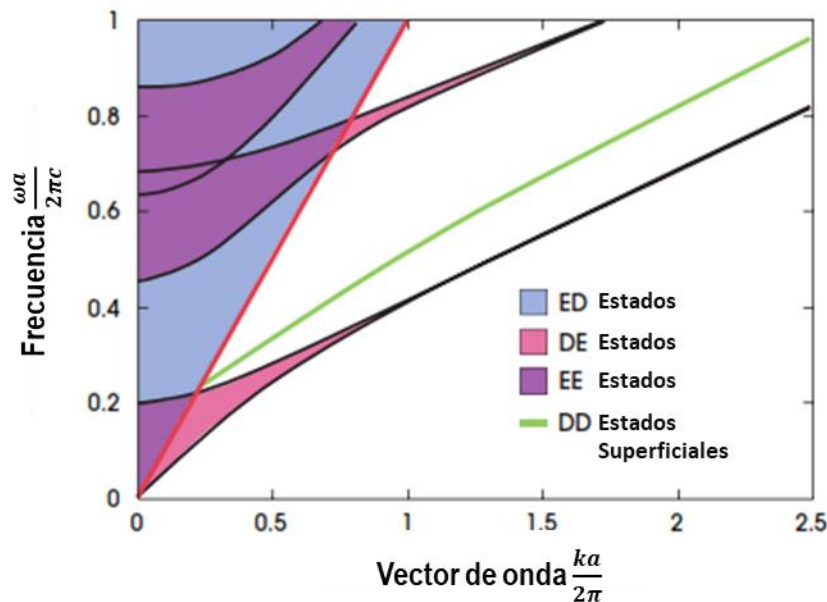


Figura 2.7. Estructura de bandas de la superficie de una película multicapa con polarización en la dirección \hat{x} . Las regiones sombreadas describen estados extendidos en la región del aire (azul, ED), en las capas del material (rosa, DE), o en ambos (violeta, EE), la línea verde (DD) representa una banda de estados superficiales confinados en la interfaz. Las capas del material son las mismas como las que se describen en la **Figura 2.6**. La superficie es determinada por una capa que posee un alto índice de refracción con un ancho de 0.1α (la mitad de su usual espesor), como se muestra en la **Figura 2.6**⁹⁹.

Para encontrar teóricamente la frecuencia de un modo localizado dentro de la brecha de banda prohibida, aplicamos el método de la matriz de transferencia óptica por sus siglas en inglés (OTM)¹⁰³. Esta matriz está estrechamente relacionada al método de la matriz de transferencia, y hace posible la descripción de conexiones entre regiones adyacentes mediante condiciones de continuidad. Esta matriz puede ser calculada en regiones separadas, las propiedades ópticas del

FBD con N periodos y un defecto son determinados por considerar una superposición de ondas planas que viajan de derecha a izquierda.

Por lo tanto, la función $\gamma_N = \frac{M_{11}-M_{21}}{M_{22}-M_{12}}$ relaciona los elementos de la matriz, y está relacionada con la función $\kappa(\omega)$, la cual depende de la frecuencia y está dada por¹⁰³:

$$\kappa(\omega) = k_d \text{Im} \left(\frac{1+\gamma_N}{1-\gamma_N} \right), \quad (2.14)$$

Donde k_d es la componente z del vector de onda en la primera capa (capa del defecto), donde el eje z se toma en cuenta a lo largo de la dirección normal a las capas (ver **Figura 2.3**). Podemos obtener la variación de la frecuencia del modo localizado para un estado antisimétrico o un estado simétrico.

En el caso de un estado antisimétrico estas frecuencias pueden ser expresadas como:

$$h(\omega) = -k_d \cot(k_d L) \text{ Para un estado antisimétrico (2.15)}$$

Aquí L es el espesor de la capa del defecto y k_d es la componente z del vector de onda. En este trabajo solo consideramos el caso antisimétrico porque los FM que diseñamos son antisimétricos y la condición donde las funciones $\kappa(\omega)$ y $h(\omega)$ intersectan nos da la frecuencia del modo de defecto. Para el cálculo del modo localizado utilizamos el promedio del índice de refracción y su valor absoluto para todo el rango de longitudes de onda de nuestro interés.

2.8. Pérdidas de fotones debido a la dispersión y absorción de la luz.

En el análisis del modo localizado de FM, consideramos las pérdidas de fotones que existen en el modo localizado del FM. Las pérdidas de fotones en el infrarrojo están relacionadas principalmente a la dispersión Rayleigh en estructuras rugosas de SP y en el rango visible por la absorción y dispersión. Un estudio teórico sobre las pérdidas ópticas de los modos localizados de FM autosostenidas sobre sustrato de vidrio ha sido reportado. El modo localizado se muestra como un máximo pico de transmisión resonante, cuya amplitud es modificada por las pérdidas ópticas. La ecuación de Breit-Wigner fue modificada por Miller para obtener las pérdidas ópticas en el modo localizado debido a la dispersión y absorción¹⁰⁴⁻¹⁰⁵. Estas pérdidas están relacionadas con el

coeficiente de transmisión. La probabilidad de transmisión es muy cercana a la frecuencia del modo localizado y puede escribirse como:

$$T(\omega) = \frac{\Gamma^2}{(\Gamma + \Gamma_p)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (2.16)$$

Donde Γ es el ancho del modo localizado y Γ_p representa la tasa de las pérdidas de fotones en el FM, por lo tanto el tiempo de vida de fotones puede ser definido en la longitud de onda del modo localizado como $\tau = 1/\Gamma_p$, en el cual también se incluyen las pérdidas de dispersión Rayleigh y las pérdidas por absorción. Ajustando los datos experimentales con la ecuación (2.16) podemos conocer o estimar la tasa de pérdidas de fotones Γ_p .

Un modelo de desorden del SP fue propuesto por Miller, este modelo representa las características de la estructura de SP como una conglomeración de hilos de Si-c con un radio típico a_{\perp} y longitudes típicas a_{\parallel} . El modelo incluye fluctuaciones espaciales en el radio y los hilos se alejan de una forma cilíndrica, como consecuencia la constante dieléctrica fluctúa espacialmente; la dispersión Rayleigh es un parámetro importante como un medio de pérdida de energía en bajas y altas frecuencias de la luz. En este modelo, los valores de $a_{\perp\parallel}$ deberán ser mucho más pequeños que el periodo del FBD; por ejemplo, para el rango infrarrojo cercano $a_{\perp\parallel} \ll d_H, d_L$.

Para porosidades muy pequeñas o muy altas, el promedio del volumen de las fluctuaciones de la función dieléctrica del SP es aproximadamente

$$\langle (\delta\varepsilon)^2 \rangle_V = 16p(1-p)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 a_{\perp}^2 a_{\parallel} \quad (2.17)$$

Donde p es el promedio de la porosidad de la estructura porosa, el cual toma valores entre 0 y 1, ε_1 y ε_2 son las constantes dieléctricas del aire y de la región de cristales de Si-c o Si-SiO₂.

El cálculo numérico de la tasa total de pérdidas por dispersión Rayleigh, puede ser obtenido como:

$$\Gamma_R = \frac{\pi \langle (\delta\varepsilon)^2 \rangle_V \omega_0^2}{6\varepsilon^*{}^2} D(\omega_0) \quad (2.18)$$

Donde ω_0 es la frecuencia del modo localizado y $D(\omega_0)$ es la densidad de estados de fotones en el FBD, la cual puede ser aproximada por la densidad de estados de un medio uniforme con constante dieléctrica ε^* dada por

$$\varepsilon^* = \frac{d_H \varepsilon_H + d_L \varepsilon_L}{\Lambda} \quad (2.19)$$

Donde d_H representa el espesor de la capa de baja porosidad y d_L es el espesor de la capa de alta porosidad, Λ es el periodo ($\Lambda = d_H + d_L$), ε_H y ε_L es la función dieléctrica de las capas de SP ($\varepsilon_H = n_H^2$ and $\varepsilon_L = n_L^2$) con alta/baja porosidad.

Las fluctuaciones en la función dieléctrica microscópica de SP es la principal fuente de dispersión Rayleigh.

El tunelamiento de fotones en un FM sigue la estadística de Bose-Einstein, donde algunos de los fotones pueden dispersarse o perderse. El tunelamiento de fotones en un FM va de izquierda (los fotones viajan hacia n_0 y después atraviesan el primer FBD) a la derecha (después estos van del defecto a el segundo FBD).

En este trabajo aplicamos la ley de Beer-Lambert para obtener el espectro de absorción de FM; esta ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$A = \log_{10} 1/T \quad (2.20)$$

Donde A es la absorbancia y T representa la transmitancia. Por lo tanto, esta ecuación está relacionada con la intensidad de luz que pasa a través del FM, donde parte de la luz es absorbida, y parte de la luz es transmitida (asumiendo que no hay dispersión de luz).

2.9. Cristales fotónicos unidimensionales.

El cristal fotónico (CF) más simple consiste en alternar dos capas de material con diferente constante dieléctrica, este tipo de estructura es conocida como una multicapa, y puede actuar como un espejo de Bragg o FBD. La forma tradicional de analizar este sistema, propuesta por Lord Rayleigh, es imaginar que una onda plana se propaga a través del material y considerar la suma de las múltiples reflexiones y refracciones que ocurren en cada interfaz.

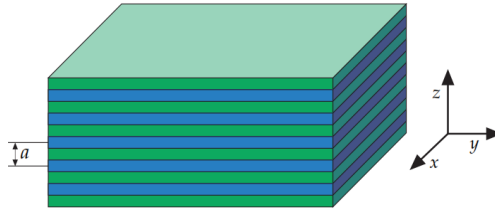


Figura 2.8. Cristal fotónico unidimensional. El sistema consiste en alternar dos capas de materiales (azul y verde) con constantes dieléctricas diferentes, con un periodo espacial (a)⁹⁹.

Imaginemos que cada capa es uniforme y se extiende al infinito a lo largo de las direcciones x e y , de igual forma imaginemos que la periodicidad en la dirección z también se extiende al infinito. El término “unidimensional” es utilizado porque la función dieléctrica $\varepsilon(z)$ varía a lo largo de una dirección (z).

2.10. Filtros de Bragg Dieléctricos.

Los espejos de Bragg (también llamados Filtros de Bragg Dieléctricos) son CF unidimensionales que se obtienen alternando capas de índice de refracción alto y bajo, pero de igual espesor óptico. Tienen la particularidad de tener una alta reflectividad en una región espectral, para una banda (“brecha prohibida fotónica”) centrada en una longitud de onda igual a cuatro veces el espesor óptico de las capas individuales. Esta propiedad, se deduce del hecho de que todos los haces que se reflejan por las múltiples interfaces tienen la misma fase cuando alcanzan la interfaz superior¹⁸, como se muestran en la **Figura 2.9**. Esta última condición es válida para incidencia normal; si el espejo está diseñado para grandes ángulos de incidencia, necesitará por lo tanto capas más gruesas.

Debido al cambio de índice de refracción, cada interfaz entre los dos materiales aporta una reflexión de Fresnel considerando un medio homogéneo, isotrópico y lineal¹⁷. Para una longitud de onda determinada, la diferencia de camino óptico entre las reflexiones posteriores de las interfaces es la mitad de la longitud de onda. Por lo tanto, todos los componentes reflejados de las interfaces interfieren constructivamente, lo que resulta en una alta reflexión final de una región centrada en la longitud de onda elegida. Para otras longitudes de onda, la interferencia ya no es constructiva y la

reflectividad en consecuencia decae. La región de alta reflectividad obtenida, se determina por el contraste entre los índices de refracción de las capas y el número de pares de capas del material⁶³.

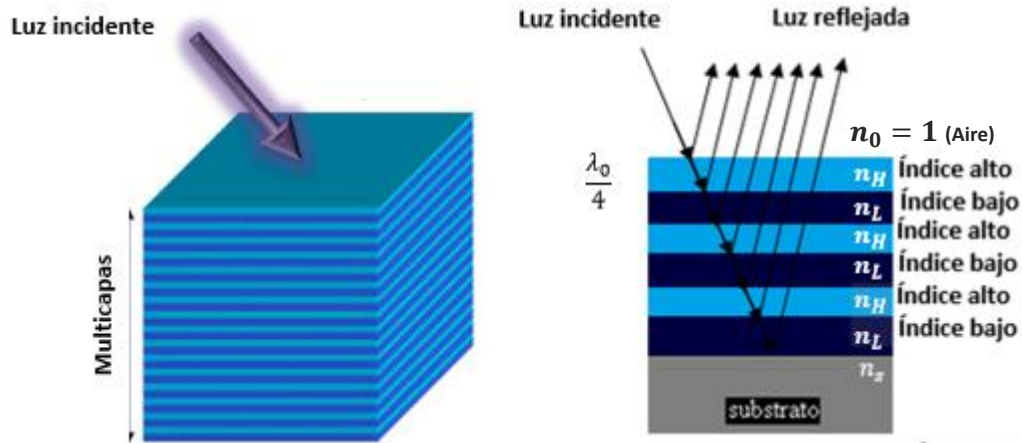


Figura 2.9. Pila de un cuarto de onda con múltiples capas con índices de refracción altos y bajos.

Para obtener espejos de Bragg altamente reflejantes debemos alternar una pila de capas dobles con índice de refracción alto (n_H) y bajo (n_L). La condición que se debe cumplir para cada capa es que el espesor óptico ($n_i \times d_i$) debe de ser igual a $\frac{1}{4}$ de la longitud de onda central que se desea reflejar¹³.

$$n_i \times d_i = \frac{1}{4\lambda_0} \quad (2.21)$$

Dónde:

n_i = índice de refracción alto o bajo

d_i = es el espesor de las capas con índice de refracción n_H y n_L

λ_0 = Longitud de onda central

La matriz de transferencia para una doble capa de $\lambda/4$ de espesor en incidencia normal es el producto de la matriz de la película individual.

$$M_{HL} = M_H M_L$$

$$M_{HL} = \begin{vmatrix} 0 & -\frac{i}{Y_H} \\ -iY_H & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & -\frac{i}{Y_L} \\ -iY_L & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\frac{Y_L}{Y_H} & 0 \\ 0 & -\frac{Y_H}{Y_L} \end{vmatrix} \quad (2.22)$$

Para N capas dobles en serie

$$M = (M_{H1}M_{L1})(M_{H2}M_{L2}) \dots (M_{HN}M_{LN}) = (M_H M_L)^N = (M_{HL})^N \quad (2.23)$$

Sustituyendo la matriz para una doble capa ecuación (2.23) obtenemos

$$M = \begin{vmatrix} -\frac{Y_L}{Y_H} & 0 \\ 0 & -\frac{Y_H}{Y_L} \end{vmatrix}^N = \begin{vmatrix} -\frac{Y_L^N}{Y_H^N} & 0 \\ 0 & -\frac{Y_H^N}{Y_L^N} \end{vmatrix}$$

Considerando incidencia normal

$$\frac{Y_L}{Y_H} = \frac{n_L}{n_H} \qquad \frac{Y_H}{Y_L} = \frac{n_H}{n_L}$$

Así que

$$M = \begin{vmatrix} -\frac{n_L^N}{n_H^N} & 0 \\ 0 & -\frac{n_H^N}{n_L^N} \end{vmatrix} \quad (2.24)$$

Los elementos de la matriz representan N capas dobles de alto y bajo índice de refracción de $\frac{\lambda}{4}$ de espesor en serie, por lo tanto

$$m_{11} = -\frac{n_L^N}{n_H^N} \qquad m_{22} = -\frac{n_H^N}{n_L^N} \qquad m_{12} = m_{21} = 0 \quad (2.25)$$

Haciendo uso de estos elementos de la matriz en la expresión para el coeficiente de reflexión, y simplificando

$$r_1 = \frac{(Y_0 m_{11} + Y_0 m_{12} Y_s - m_{21} - m_{22} Y_s)}{(m_{11} Y_0 + m_{12} Y_s Y_0 + m_{21} + m_{22} Y_s)} = \frac{(Y_0 (-\frac{n_L^N}{n_H^N}) + Y_0 0 Y_s - 0 - (-\frac{n_H^N}{n_L^N}) Y_s)}{((-\frac{n_L^N}{n_H^N}) Y_0 + 0 Y_s Y_0 + 0 + (-\frac{n_H^N}{n_L^N}) Y_s)}$$

Y sustituyendo los valores de Y_0 y Y_s para incidencia normal

$$Y_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \qquad Y_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 \qquad Y_s = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_s$$

$$r_1 = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 \left(-\frac{n_L^N}{n_H}\right) - \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_s \left(-\frac{n_H^N}{n_L}\right)}{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 \left(-\frac{n_L^N}{n_H}\right) + \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_s \left(-\frac{n_H^N}{n_L}\right)}$$

Factorizando $\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}$

$$r_1 = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left(n_0 \left(-\frac{n_L^N}{n_H}\right) - n_s \left(-\frac{n_H^N}{n_L}\right) \right)}{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left(n_0 \left(-\frac{n_L^N}{n_H}\right) + n_s \left(-\frac{n_H^N}{n_L}\right) \right)}$$

Obtenemos de esta forma el coeficiente de reflexión a incidencia normal

$$r_1 = \frac{\left(n_0 \left(-\frac{n_L^N}{n_H}\right) - n_s \left(-\frac{n_H^N}{n_L}\right) \right)}{\left(n_0 \left(-\frac{n_L^N}{n_H}\right) + n_s \left(-\frac{n_H^N}{n_L}\right) \right)} \qquad (2.26)$$

Dividimos numerador y denominador de la ecuación (2.26) por el factor de $-\frac{n_L^N}{n_H}$

$$r_1 = \frac{\frac{n_0 \left(-\frac{n_L^N}{n_H}\right) - n_s \left(-\frac{n_H^N}{n_L}\right)}{-\frac{n_L^N}{n_H}}}{\frac{n_0 \left(-\frac{n_L^N}{n_H}\right) + n_s \left(-\frac{n_H^N}{n_L}\right)}{-\frac{n_L^N}{n_H}}} = \frac{n_0 - n_s \frac{\left(-\frac{n_H^N}{n_L}\right)^N}{\left(-\frac{n_L^N}{n_H}\right)^N}}{n_0 + n_s \frac{\left(-\frac{n_H^N}{n_L}\right)^N}{\left(-\frac{n_L^N}{n_H}\right)^N}}$$

Utilizando la relación donde $R = |r_1|^2$ y si consideramos que el primer medio es el aire $n_0 = 1$, el resultado para la reflectancia¹⁰⁶ es el siguiente:

$$R_2 = \left[\frac{1 - n_s \left(\frac{n_H}{n_L} \right)^{2N}}{1 + n_s \left(\frac{n_H}{n_L} \right)^{2N}} \right]^2 \quad (2.27)$$

La reflectancia se aproxima a la unidad cuando se incrementa el número N capas dobles (periodos). De la ecuación (2.27) podemos notar que

- 1) Con N fija, la reflectividad incrementa cuando el cociente de $\frac{n_H}{n_L}$ se incrementa.
- 2) Con $\frac{n_H}{n_L}$ fija, R_2 se incrementa por el aumento de N.

En la **Figura 2.10** se muestra la simulación de los espectros de reflectancia de varios FBD obtenidos con la variación de N, se puede observar que el ancho de banda del FBD que está entre 120 nm y 100 nm no muestra un cambio notable para 7 y 15 periodos, pero con el incremento de N, R incrementa; por lo tanto, la región de alta reflectividad (FBD) aumenta y el ancho de banda se vuelve más estrecho¹⁸.

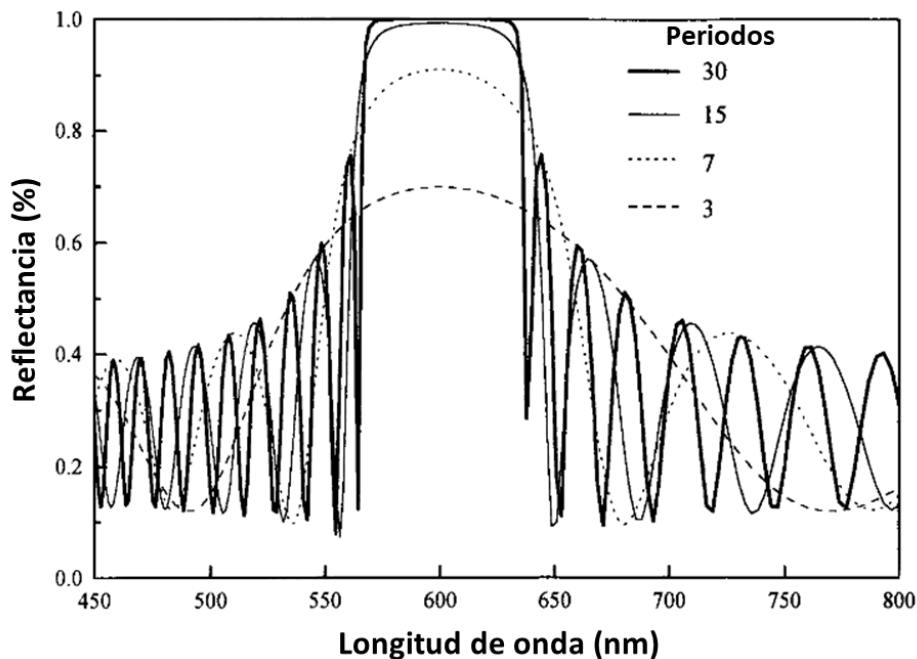


Figura 2.10. Simulación de los espectros de reflectancia para FBD variando el número de periodos, diseñados a una longitud de onda específica ($\lambda_0 = 600nm$)¹⁸.

Otro aspecto muy importante es el ancho espectral de máxima reflectividad, relacionado con el contraste $\frac{n_H}{n_L}$. El ancho de la zona central se ve afectado al aumentar el cociente de los índices de refracción, con un número fijo de períodos, incrementando la banda fotónica y la reflectancia para ciertas longitudes de onda en las partes laterales del espectro; la banda es más angosta cuanto menor es el contraste entre los índices de refracción de las capas sucesivas^{18, 60}, como se muestra en la simulación de la **Figura 2.11**.

Los CF pueden diseñarse de tal manera que posean bandas fotónicas prohibidas (estados prohibidos del fotón)⁴⁻⁵, que impiden la propagación de la luz en ciertas direcciones, con energías específicas en casi cualquier rango del espectro electromagnético; la banda fotónica prohibida que posee son análogas a las bandas electrónicas en los cristales convencionales, donde se introduce una zona prohibida (brecha prohibida) dentro la estructura de bandas de energía (banda de conducción y de valencia) de un semiconductor donde los electrones no pueden propagarse con ciertas energías y momentos⁶. Su existencia, conduce a un gran número de interesantes y útiles propiedades, incluyendo, por ejemplo, la localización de luz en los defectos¹⁰⁷⁻¹⁰⁸, y la inhibición de la emisión espontánea de la luz¹⁰⁹⁻¹¹⁰.

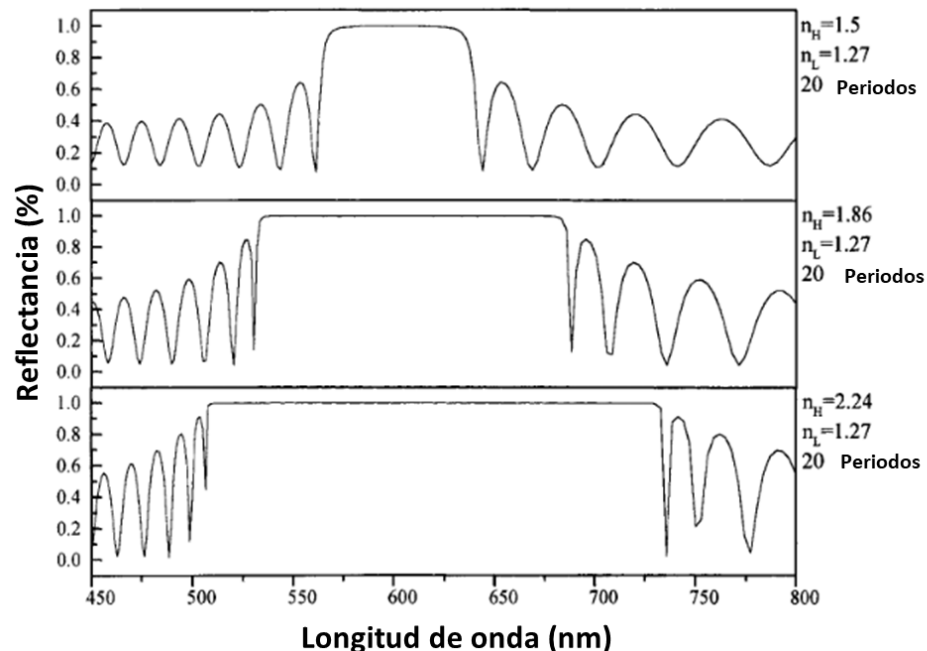


Figura 2.11. Simulación de los espectros de reflectancia de FBD manteniendo fijos los períodos y variando el contraste entre $\frac{n_H}{n_L}$ ¹⁸.

Resulta muy interesante estudiar las capas de CF, estas son secciones de espesor finito de un CF de periodicidad unidimensional¹¹¹⁻¹¹² o bidimensional¹¹³, situadas entre dos materiales homogéneos de índice de refracción menor. A diferencia de los cristales fotónicos tridimensionales, estos dispositivos pueden fabricarse mediante sistemas de litografía con radiación ultravioleta o rayos X¹¹⁴. La introducción de algún defecto en la estructura periódica de estos cristales permite generar guías de onda¹¹⁵⁻¹¹⁶ y microcavidades láser¹¹⁷⁻¹¹⁹.

2.11. Interferómetro de Fabry-Perot o Filtro de Microcavidad.

El interferómetro de haces múltiples, construido por Charles Fabry y Alfred Perot en 1899, ha influenciado profundamente el desarrollo de la óptica de películas delgadas¹²⁰. Además de ser un dispositivo espectroscópico de un alto poder de resolución, también sirve como cavidad resonante básica para el láser, se utiliza en las mediciones de longitud de onda de precisión, análisis de la estructura de línea espectral hiperfina, determinación de índices de refracción de los gases, y la incertidumbre estándar en la calibración del medidor en términos de longitudes de onda¹⁰⁶. Aunque es simple en su estructura, es un instrumento de alta resolución que ha demostrado ser una herramienta poderosa en una amplia variedad de aplicaciones. En principio, el instrumento consiste de dos superficies planas, paralelas, altamente reflectantes y separadas por una distancia d . En la práctica, dos planos ópticos de vidrio semiplateados o aluminizados forman las superficies reflectoras.

Los FM, totalmente dieléctricos y esencialmente sin absorción, tienen una estructura análoga (vidrio - índice alto - índice bajo - aire, o por su sigla gn_Hn_La). Dos ejemplos posibles de ellos son los siguientes:

$$gn_Hn_Ln_Hn_Ln_Ln_Hn_Ln_Ha$$

y

$$gn_Hn_Ln_Hn_Ln_Hn_Hn_Ln_Hn_Ln_Ha$$

Pueden realizarse filtros multicapa para bandas ancha o angosta, alguno de los cuales transmiten solamente un rango espectral específico, para cubrir la región desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. El efecto de aumentar la transmitancia de longitudes de onda corta y altas frecuencias

se conoce como un filtro pasa-altas, cuando se tiene una transmitancia grande a longitudes de onda grandes para longitudes de onda grandes, rango de frecuencias bajas sirve como un filtro pasa-bajas¹⁷.

La misma analogía se sigue para fabricar FM con SP, esta estructura fotónica se obtiene alternando índices de refracción n_H (baja porosidad) y n_L (alta porosidad) dependientes de la densidad de corriente, cambiando de igual manera los espesores que deben ser altos (d_H) y bajos (d_L), estos filtros están constituidos por una capa de defecto entre dos FBD simétricos o antisimétricos. El modo de defecto rompe la periodicidad de los índices de refracción y actúa como un confinador de fotones de la luz emitida espontáneamente, cuyo índice de refracción puede ser el mismo o diferente a los utilizados para los FBD. La configuración de un FM se muestra en la **Figura 2.12**¹¹.

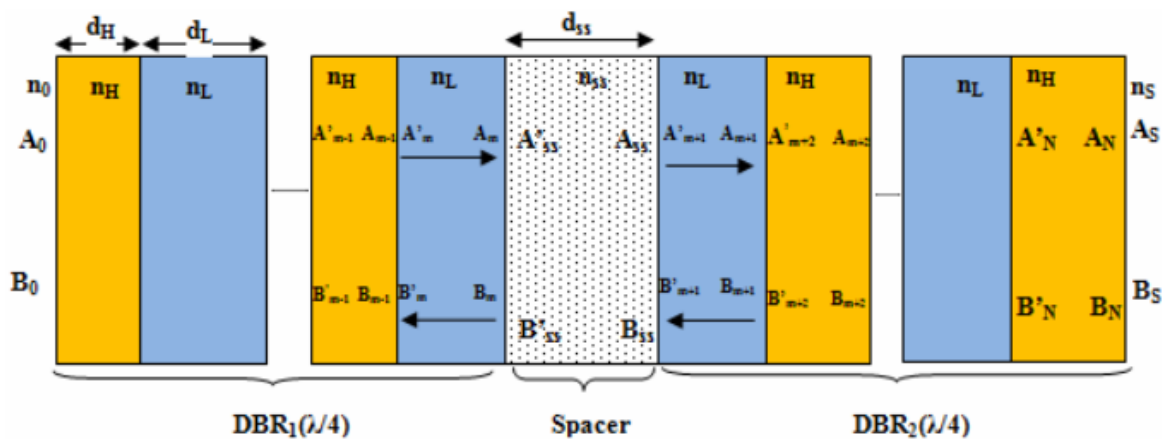


Figura 2.12. Esquema de un FM, n_{SS} y d_{SS} son el índice de refracción y espesor de la capa activa.

La interferencia de las reflexiones de los dos FBD causa un máximo de transmisión en $\frac{1}{2}$ de la longitud de onda central, entre las bandas prohibidas de los FBD. En la **Figura 2.13a** se muestra la estructura de un FM y su simulación (espectro de reflectancia teórico), caracterizado por un modo localizado dentro del ancho de la banda (ver **Figura 2.13b**)¹¹. El interés en el uso de FM de SP se deriva de su uso en la fabricación de FM ópticos donde las propiedades de emisión de SP pueden ser modificadas.

La condición que se debe cumplir es que la capa de defecto debe tener un espesor óptico ($n_i x d_i$) igual a $\frac{1}{2}$ de la longitud de onda central que se desea transmitir o múltiplos de: $\frac{1}{2\lambda_0}$, $\frac{1}{\lambda_0}$, $\frac{3}{2\lambda_0}$ etc.¹³.

$$n_i x d_i = \frac{1}{2\lambda_0} \quad (2.28)$$

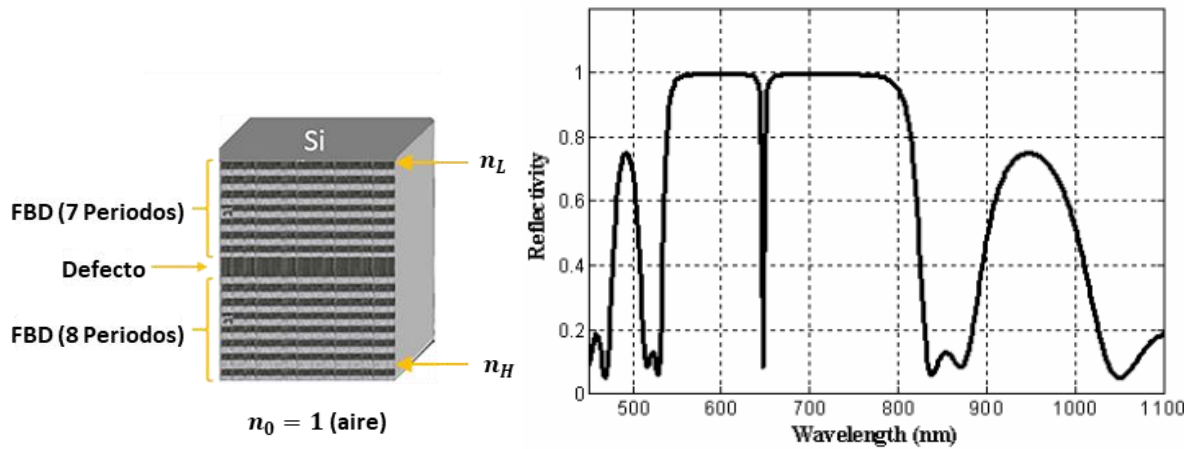


Figura 2.13. (a) Estructura¹²¹ y (b) Simulación del Espectro de Reflectancia de un FM de SP¹¹.

Otra característica importante de los FM es la finesa o también llamado factor de calidad, se utiliza para evaluar que tan eficientemente la luz es confinada dentro de una estructura de banda fotónica prohibida y se define como $Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$; donde $\Delta\lambda$ es el ancho máximo medio del modo localizado y λ es la longitud de onda del modo localizado. Los FM actúan como filtros de longitud de onda altamente selectivos, los filtros con selección de longitud de onda de alta calidad son requeridos para lograr una ecualización dinámica de la ganancia en redes ópticas^{84, 122}.

Capítulo III

3. Desarrollo experimental.

En el presente capítulo se describe a detalle los procesos experimentales para la obtención de Filtros de Microcavidad de Silicio (Si) y dióxido de Silicio (SiO_2) en la región del UV; el primer proceso que se menciona es el de anodización electroquímica para obtener Filtros de Microcavidad de SP, seguido por el de oxidación seca, el cual consta de dos etapas de oxidación para obtener Filtros de microcavidad de Si- SiO_2 en el UV, también se menciona el equipo utilizado para la caracterización de microcavidades antes y después de la oxidación seca.

3.1. Obtención de microcavidades de SP.

La obtención de Filtros de Microcavidades (FM) de silicio poroso (SP) se llevó a cabo por anodización electroquímica en obleas de silicio cristalino (Si-c) tipo p+ dopadas con Boro, orientación (100), resistividad 0.01-0.02 Ω -cm, aplicando un perfil de corriente mediante una fuente programable (Keithley 2460) bajo el control de una PC sobre la parte pulida de la oblea de Si-c dentro de una celda que contiene un electrolito acuoso¹²³.

La estructura de la celda con la que se obtuvo el FM de SP se muestra en la **Figura 3.1**, donde la parte no pulida de la oblea de Si-c se utiliza como ánodo, el cual actúa como electrodo positivo en la celda, posicionado por encima del contacto posterior del aluminio, mientras que el

cátodo es de tungsteno, elegido por ser un material resistente al HF actúa como electrodo negativo en la celda.

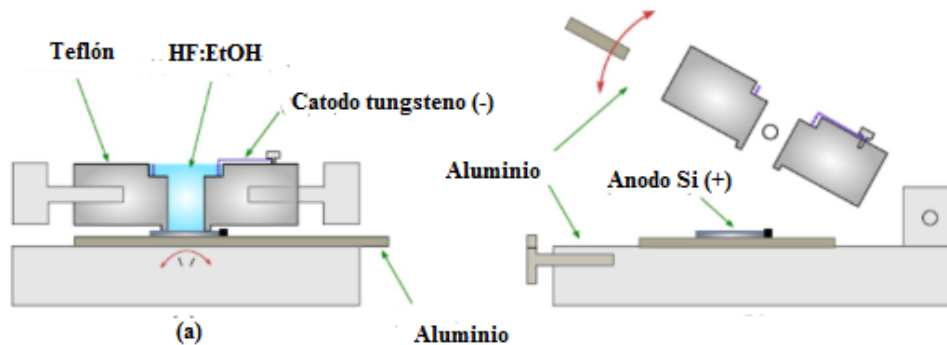


Figura 3.1. Esquema de la celda electroquímica utilizada para el anodizado de las obleas de Si-c tipo p+. La figura (a) corresponde a la vista frontal y (b) la vista lateral.

El electrolito acuoso empleado para la obtención de las capas de SP fue a base de ácido fluorhídrico (HF) concentrado al 40% y etanol al 99.7%. El etanol es adicionado para reducir la tensión superficial y permitir que la solución penetre perfectamente adentro de los poros. La disolución del Si-c ocurre por la presencia de huecos, la dependencia de la orientación cristalina de la oblea no fue un tema de interés, pero la formación de los poros perpendiculares a la superficie de la capa porosa simplifica los análisis de las propiedades ópticas y estructuras de estas.

3.2. Configuración experimental del proceso de anodizado.

La configuración experimental del proceso de anodización electroquímica se muestra en la **Figura 3.2**, donde se observa una fuente de corriente programable Keithley (2460) que se utilizó con la finalidad de llevar a cabo este proceso, donde la salida positiva de la fuente se conecta al ánodo de Si-c en la celda, mientras que el negativo se conecta al cátodo de tungsteno.

Para el proceso de fabricación de multicapas de SP se diseña un perfil de corriente en función del tiempo de anodización, de acuerdo con los valores de porosidad y espesor de las capas de SP que uno desea diseñar. Este perfil de corriente define un perfil de porosidades en profundidad en la oblea de Si-c, este proceso es autolimitante, ya que la capa previamente formada no se ve afectada por el siguiente proceso de anodización. La fabricación de FM de SP fue lograda mediante

el uso de una PC que contiene un programa, que es empleado con el fin de diseñar los perfiles de corriente y que a la vez manipula la fuente con el propósito de entregar el diseño requerido de los FM a la oblea de Si-c.



Figura 3.2. Configuración experimental del proceso de anodización electroquímica para la obtención de SP.

En las **Figuras 3.3** y **3.4** se muestran los perfiles de corriente utilizados para llevar a cabo la fabricación de multicapas de SP. A cada densidad de corriente (mA/cm^2) le corresponde un tiempo de anodización. La **Figura 3.3** corresponde a un perfil de corriente para fabricar FBD.

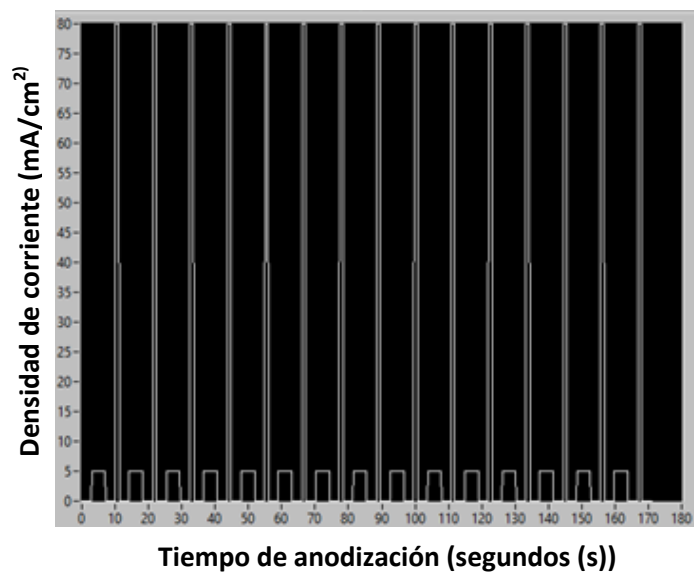


Figura 3.3. Perfil de corriente en función del tiempo de anodización para obtener un FBD.

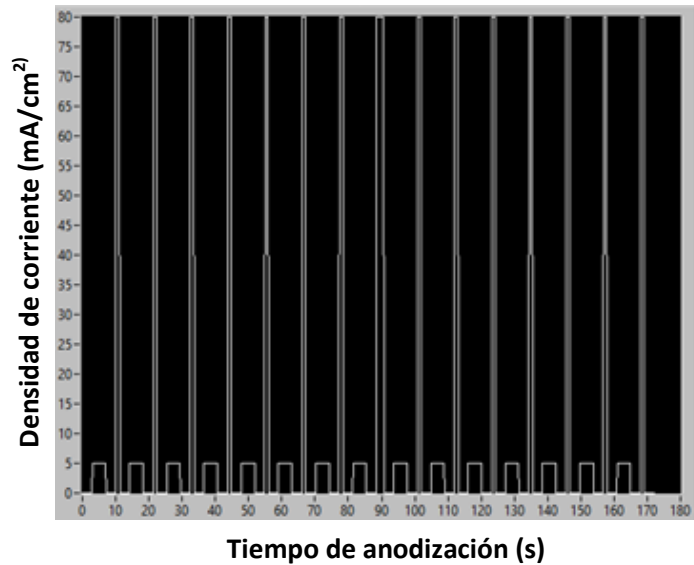


Figura 3.4. Perfil de corriente en función de tiempo de anodización para obtener un FM de SP. En el esquema se muestra el perfil de corriente de dos FBD y el defecto que conforman este FM.

El perfil de la **Figura 3.4** es empleado con el fin de fabricar FM de SP. Se puede observar en el perfil de corriente de la **Figura 3.3** y **3.4** que existen tiempos muertos, es decir, corrientes nulas durante un pulso de 3 segundos entre cada aplicación de corriente que nos permite generar el flujo del electrolito y evitar gradientes de porosidad.

3.3. Proceso de anodización de Filtros de Microcavidades.

Las obleas utilizadas vienen selladas y empacadas de fábrica, por lo tanto no es necesario usar el proceso de limpieza estándar en microelectrónica¹²⁴, por lo que solo se necesita remover una capa de óxido nativo en la superficie.

Para obtener Filtros de Microcavidades de SP se realizó lo siguiente:

Paso 1. Las obleas de Si-c, tipo p+ se cortaron en dimensiones de $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$, con el fin de cubrir completamente el área de ataque de 1 cm^2 de la celda de teflón, y de esta forma evitar fuga del electrolito.

Paso 2. Se eliminó el óxido nativo, la oblea de Si-c se colocó en un vaso de precipitado de plástico en una solución de HF y etanol en una relación de volumen 1:1, la cual fue agitada durante 5 minutos.

Paso 3. Se enjuagó la muestra con agua desionizada y se dejó secar a medio ambiente, para esto fueron colocadas en forma vertical.

Paso 4. Se colocó la muestra en la celda de teflón (esta cuenta con un área de ataque de 1 cm²), y enseguida se aseguró la celda para que el sistema quedara bien sellado, posteriormente se agregó un electrolito acuoso de 40% de HF y etanol a 99.7 % con una razón de volumen de 1:1 dentro de la celda de teflón (ver **Figura 3.5**).

Paso 5. Con el fin de aplicar el perfil de corriente, un electrodo de tungsteno en forma de anillo e inmerso en el electrolito fue utilizado como cátodo, en este se colocó la punta negativa de la fuente; una placa de aluminio que hace contacto con la parte no pulida de la oblea de Si tipo p+ fue utilizada como ánodo, en esta se colocó la punta positiva de la fuente.

Paso 6. El perfil de corriente de los FM de SP es programado mediante un software realizado en LabVIEW, la computadora se conecta a través de un cable USB a una fuente Keithley modelo 2460, la cual se manipula para entregar el perfil de corriente deseado.

El perfil de densidades de corriente consiste en una serie de 15 periodos, cada periodo está conformado por 2 pulsos de densidades de corriente diferentes, el primer pulso es de 5 mA/cm², que corresponde a una baja porosidad y a un índice de refracción alto, el tiempo de ataque es de 4.1 segundos (s); el segundo pulso de corriente es de 80 mA/cm² que corresponde a una alta porosidad y a un índice de refracción bajo con un tiempo de ataque de 1.1 s, un pulso de corriente de 80 mA/cm² es aplicado por 2.2 s, este fue utilizado para formar un defecto dentro de la estructura porosa.

Paso 7. Entre cada pulso de corriente se aplicó una pausa de 3 s para homogeneizar el flujo del electrolito y prevenir gradientes de porosidad.

Paso 8. Durante el proceso se utilizó una pipeta para mantener la solución en movimiento, homogénea y evitar la formación de burbujas.

Paso 9. Una vez que el proceso terminó, se removió la solución poco a poco añadiéndole etanol a la solución inicial, con el fin de eliminar la tensión superficial en las capas.

Paso 10. Se retiró la muestra de la celda, se enjuagó con etanol y se dejó expuesta al medio ambiente para su secado.

El proceso de secado se realiza inmediatamente después de que las muestras han sido anodizadas, sobre todo para altas porosidades (mayor a 70%) o capas muy gruesas (del orden de micras), ya que ha sido reportado, que se puede observar un agrietamiento en la superficie del SP, después que el etanol utilizado para enjuagar el electrolito residual sobre la muestra es evaporado dentro de los poros^{83, 125}. El origen de los agrietamientos es debido a los grandes esfuerzos de capilaridad asociados al tamaño nanométrico de los poros y a la evaporación del solvente⁸³.

Paso 11. Se limpiaron todas las piezas de la celda para así dar lugar al siguiente proceso.

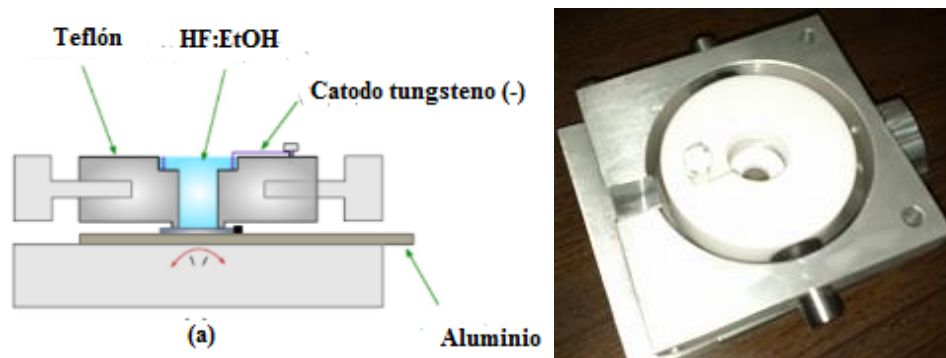


Figura 3.5. Esquema y fotografía de la celda utilizada para la obtención de microcavidades de SP.

3.4. Proceso de autosostenido.

Posteriormente a la obtención de FM sobre sustrato de Si-c tipo p+, estas son desprendidas y colocadas sobre sustratos de cuarzo con dimensiones de 1.6 cm × 1.6 cm. El proceso para desprender el FM de SP es el siguiente:

Paso 1. Una vez terminado el proceso de fabricación de FM, se utilizó el mismo electrolito a base de HF al 40% y etanol al 99.7 % con una razón de volumen de 1:1 inmerso en la celda de teflón.

- Paso 2.** Se aplicó un pulso de corriente de 450 mA/cm^2 por 2 s al sustrato de Si-c.
- Paso 3.** Se removió la solución poco a poco, de tal manera que se fue añadiendo etanol a la solución inicial.
- Paso 4.** Una vez que el FM fue autosostenido se procedió a colocarlo sobre un sustrato de cuarzo con dimensiones de $1.6 \text{ cm} \times 1.6 \text{ cm}$, después la muestra se enjuagó con etanol y fue secada al medio ambiente.

3.5. Método de oxidación de SP mediante oxidación seca.

Los FM fabricados sobre sustratos de Si tipo p+ y sobre sustratos de cuarzo son sometidos a dos pasos de oxidación seca, los elementos necesarios para llevar a cabo la oxidación fue la utilización de un horno thermo scientific Lindberg/Blue con dimensiones de $15''\text{H} \times 16''\text{W} \times 11''\text{D}$, alimentación de $120\text{V}/60\text{Hz}$, potencia de 800 Watts , que maneja temperaturas de 100 a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, donde fue colocado un tubo de cuarzo con $1''$ de diámetro y $25.59''$ de largo; el equipo cuenta con una zona de calentamiento de $12''$; se colocaron tapas de teflón a la entrada y salida del sistema para evitar la fuga de oxígeno, en la **Figura 3.6** se muestra la fotografía del equipo utilizado para la oxidación de FM.



Figura 3.6. Fotografía del equipo utilizado para llevar a cabo la oxidación térmica en ambiente de oxígeno.

El proceso de oxidación de FM de SP se lleva a cabo de la siguiente manera:

- Paso 1.** Se abrió la llave del tanque de oxígeno

Paso 2. Se colocó el tubo de cuarzo y una manguera junto con las tapas de teflón a la entrada y salida del oxígeno.

Paso 3. Se procedió a abrir el flujo de oxígeno.

Paso 4. Se colocó un vaso de precipitado con jabón a la salida de la manguera de oxígeno, con el fin de confirmar la existencia de flujo.

Paso 5. Se cerró el flujo de oxígeno.

Paso 6. Los FM se colocaron en la zona de calentamiento del thermo scientific Lindberg/Blueco con el propósito de llevar a cabo el proceso de oxidación.

Paso 7. Se encendió el horno y se programó con el objetivo de efectuar una pre-oxidación (350 °C) del FM durante 30 min. A lo largo de todo el proceso de oxidación la temperatura fue incrementando (cada grado); el tiempo que tarda el horno en llegar de 27-350 °C son 3 min.

Paso 8. Se abrió el flujo de oxígeno a fin de comenzar el proceso de oxidación, y se hizo pasar un flujo de oxígeno de 1.15 SLPM (litro estándar por minuto) a través del tubo de cuarzo.

Paso 9. Una vez que se cumple el tiempo de pre-oxidación, se programa el horno a una alta temperatura de oxidación (900 °C) con una variación del tiempo de oxidación de 30 a 210 min, el horno tarda 10 min en alcanzar la temperatura de oxidación de 350-900 °C.

Paso 10. Después de terminar el proceso de oxidación cerramos la válvula del flujo oxígeno y esperamos 1 hora para abrir el horno, hasta que el horno alcanzó la temperatura de 145 °C.

Paso 11. El FM fue removido del tubo de cuarzo, cuando el horno alcanzó la temperatura ambiente, esto se realiza con la finalidad de evitar el rompimiento o deformación de las capas que conforman el FM, que es ocasionado por un cambio brusco de temperatura.

Todos estos pasos mencionados anteriormente se deben seguir al pie de la letra, si en algún caso se llega a realizar una modificación en cualquiera de ellos, los resultados que esperamos no llegarán a ser los esperados.

El primer paso de este proceso de oxidación consiste en una pre-oxidación a baja temperatura (350 °C) por 30 min, la cual previene que las capas de SP se colapsen durante un proceso adicional a alta temperatura.

El segundo paso consiste en un proceso de oxidación a alta temperatura (900 °C), aplicado para crecer un óxido de mayor espesor, mayor al óxido nativo, crecido por la exposición del Si al medio ambiente. Con este último paso se termina el proceso de oxidación, formándose una capa de SiO₂ de buena calidad¹²³.

3.6. Segundo método de oxidación de microcavidades de SP.

El segundo método de oxidación consiste en variar el flujo de oxígeno. Los FM que fueron oxidados empleando una pre-oxidación a baja temperatura (350 °C) por 30 min y que después fueron oxidados a 900 °C por 1 hr., mostraron buenas características ópticas, por esta razón se optó en seguir el mismo método de oxidación, pero con un ligero cambio durante el proceso¹²¹.

El segundo método de oxidación de FM de SP se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Paso 1.** Se siguió a pie de la letra el paso 1 al 7 mencionados en el primer método de oxidación.
- Paso 2.** Se abrió el flujo de oxígeno para comenzar el proceso de oxidación, en este paso el flujo de oxígeno se varió de 1.15 a 4.52 SLPM con la idea de observar algún cambio en la respuesta óptica del FM.
- Paso 3.** Una vez que se cumplió el tiempo y temperatura de oxidación, mencionado en el paso 7 del primer método, se programó el horno a una alta temperatura de oxidación (900 °C) con tiempo de oxidación de 1 hr.
- Paso 4.** Finalmente se sigue al pie de la letra el paso 10 a 11 mencionados en el primer método de oxidación.

3.7. Caracterización mediante espectroscopía UV-VIS-NIR.

La forma más habitual de caracterizar ópticamente las películas delgadas es midiendo su reflectancia y transmitancia en función de la longitud de onda. En este caso, se fabrican cristales fotónicos (Filtros de Microcavidades) para una longitud de onda deseada basados en SP; esto nos permitirá comprobar si efectivamente se alcanza un mínimo de reflectancia o un máximo de transmitancia para la longitud de onda en la que se diseñó el FM. Los FM obtenidos se diseñaron para longitudes de onda en el visible (azul) y ultravioleta. La caracterización óptica de FM en la región del azul y ultravioleta se llevó a cabo por medio de un espectrómetro UV-VIS-NIR Varian (Agilent) a 0° y 20° de incidencia en el rango de 200 nm a 800 nm. El equipo utilizado para obtener las mediciones de reflectancia y transmitancia se muestra en la **Figura 3.7**.



Figura 3.7. Espectrofotómetro, Carry 5000 UV-VIS- NIR. Este equipo utiliza tres fuentes de radiación, para alcanzar un intervalo de trabajo desde los 200 hasta los 2500 nm.

El esquema de funcionamiento del instrumento de la **Figura 3.8**, en lo que se refiere a la reflectancia puede entenderse de la siguiente manera:

Básicamente mide la cantidad proporcional de luz reflejada por una superficie en relación con la incidencia inicial, como una función de la longitud de onda. La reflectancia experimental se define como el cociente entre la intensidad (o flujo) reflejada y la intensidad incidente, es decir

$R(\lambda) = \frac{I_r(\lambda)}{I_i(\lambda)}$. Lo más usual es que los datos se recojan en intervalos de longitudes de onda (los

cortes van de 1 nm). Esto se consigue haciendo pasar la luz a través de un monocromador que fracciona la luz en distintos intervalos de longitudes de onda¹²⁶.

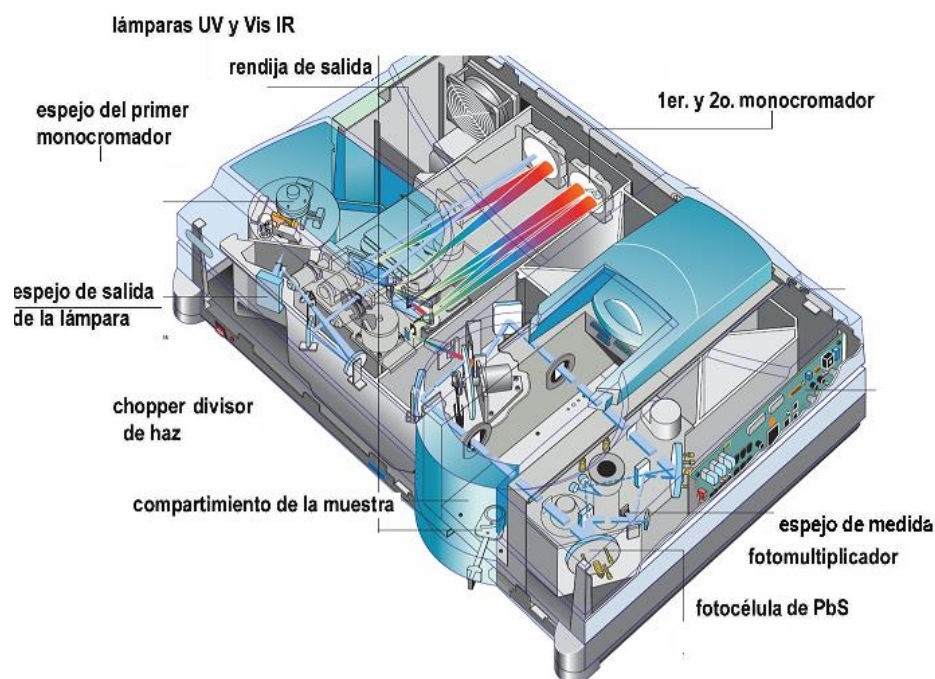


Figura 3.8. Esquema del diseño del espectrofotómetro Carry 5000.

La luz de la lámpara pasa por un doble monocromador que permite conocer la longitud de onda λ_0 incidente en cualquier momento. Después por un divisor de haz con el cual se transfiere una parte directa al sensor (referencia) y otra hacia la zona de la muestra (no se ha mostrado el aditamento para reflectancia por simplicidad) en la ventana de salida. La señal se recolecta en el fotomultiplicador y se compara con la referencia obtenida R en fracción o porcentaje.

3.8. Caracterización mediante espectrometría de reflectancia atenuada total.

La técnica de reflectancia atenuada total (ATR por sus siglas en inglés), conocida como espectroscopia de reflexión interna ha encontrado una gran variedad de aplicaciones para el análisis de una amplia variedad de muestras, y para una amplia gama de rangos espectrales. La técnica de ATR puede explorar la superficie de las muestras desde unas pocas decenas de nanómetros hasta

varios micrómetros. La composición química, la estructura de las capas, la difusión, la absorción, el monitoreo de la reacción química, orientación, y el estado físico de la superficie son algunos de los tipos de análisis cualitativos y cuantitativos que ATR puede realizar¹²⁷. ATR permite obtener espectros infrarrojos de muestras que presentan alguna dificultad, como sólidos de limitada solubilidad, películas, fibras, pastas, adhesivos y polvos.

Cuando un haz de radiación pasa de un medio denso a uno menos denso, hay reflexión. La fracción del haz incidente que se refleja es mayor a medida que aumenta el ángulo de incidencia; más allá de un cierto ángulo crítico, la reflexión es completa¹⁶. Teórica y experimentalmente está demostrado que, durante el proceso de reflexión, el haz penetra una cierta distancia en el medio menos denso antes de reflejarse. La profundidad de penetración (es la profundidad en un material a la cual la radiación electromagnética puede penetrar) puede variar desde una fracción de longitud de onda hasta varias longitudes de onda.

La absorbancia, aunque depende del ángulo de incidencia, es independiente del espesor de la muestra debido a que la radiación sólo penetra unos pocos micrómetros en ella. La profundidad de penetración efectiva (d_p) depende de la longitud de onda del haz, del índice de refracción (cristal y muestra) y del ángulo que forma el haz incidente con la interfaz. La profundidad de penetración se calcula con la siguiente fórmula:

$$d_p = \frac{\lambda_c}{2\pi \left[\text{sen}^2 \theta - \left(\frac{n_s}{n_c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.1)$$

Donde λ_c es la longitud de onda de la luz incidente en el cristal, dada por $\left(\frac{\lambda}{n_c} \right)$, θ es el ángulo de incidencia, n_s y n_c son los índices de refracción de la muestra y del cristal, respectivamente. La profundidad de penetración efectiva puede cambiar, si se cambia el material del cristal, el ángulo de incidencia o ambos.

La radiación que penetra se denomina onda evanescente. A longitudes de onda en las que el medio menos denso absorbe la radiación evanescente, ocurre atenuación del haz, lo cual se conoce como ATR¹²⁷. El espectro de ATR resultante se parece al espectro ordinario infrarrojo, aunque con algunas diferencias. Los espectros que se obtienen con los métodos de ATR difieren de los espectros de absorción en el infrarrojo, debido a las intensas distorsiones que ocurren cerca de

las bandas de absorción, donde el índice de refracción de la muestra cambia algunas veces con rapidez. Así mismo, la orientación de la muestra en el cristal de ATR influye en la forma de las bandas y en las intensidades relativas. No obstante, la intensidad de la banda de ATR por lo regular es proporcional a la concentración, de modo que se puede efectuar las mediciones cuantitativas. El espectro de ATR tiene una dependencia con la longitud de onda; por lo tanto, el espectro de ATR es menos intenso a longitudes de onda corta y más intenso a longitudes de onda largas en relación con los espectros de transmisión de materiales idénticos. La severidad de esta distorsión puede minimizarse usando un cristal que posee alto índice de refracción como germanio, y empleando ángulos de incidencia más altos, los cuales estén tan lejos del ángulo crítico como sea posible.

En la **Figura 3.9** se ilustra un accesorio para la medición de ATR. Como se puede apreciar en la **Figura 3.9a**, la muestra (un sólido) se coloca sobre las caras opuestas de un material cristalino transparente que posee un alto índice de refracción. Al efectuar un ajuste adecuado del ángulo incidente, la radiación experimenta múltiples reflexiones internas antes de pasar del cristal al detector. En cada una de esas reflexiones tiene lugar la absorción y la atenuación. Entre los materiales utilizados como cristales de ATR están: Bromiuro de Talio (KRS-5), Seleniuro de Zinc (ZnSe), Sulfuro de Zinc (ZnS), Teluro de Cadmio (CdTe), Ge (germanio), Si y los materiales Irtran y Cloruro de Plata (AgCl). Los más usados son KRS-5 y ZnS para profundidades de penetración más profundas y germanio para profundidades de penetración poco profundas.

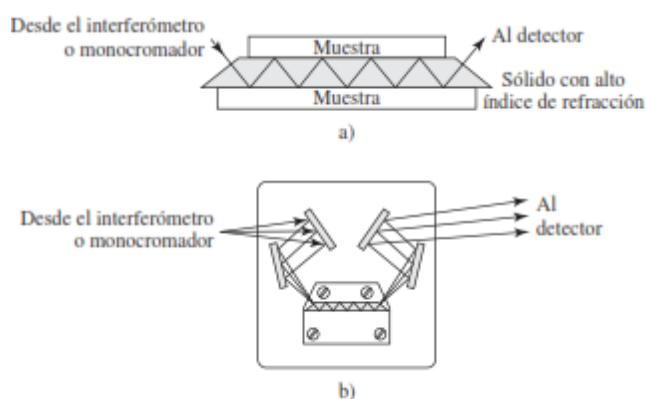


Figura 3.9. Esquema de la colocación de una muestra sólida sobre un cristal y el accesorio de ATR. En a) se ilustra una muestra sólida colocada sobre un cristal interno de reflexión con alto índice de refracción, las muestras sólidas se pueden someter a presión contra el cristal para lograr un contacto óptico. En b) se muestra un accesorio representativo para ATR. La placa de reflexión interna se puede colocar en el porta muestras con la finalidad de proporcionar varios ángulos de incidencia.

En la **Figura 3.9b** se muestra un esquema óptico de un adaptador que se instala en la mayor parte de los espectrómetros de infrarrojo dentro del área de la celda y permite medir la ATR a diferentes ángulos de incidencia. También hay celdas para muestra líquidas. En la **Figura 3.10** se ilustra un Varían 660 IR donde se llevó a cabo las mediciones de FTIR en modo de ATR en el rango de $390\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, el círculo rojo señala la posición donde se coloca el accesorio de ATR.



Figura 3.10. Varían 660 IR donde se llevaron a cabo las mediciones de FTIR en modo de reflectancia atenuada total en el rango de $390\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Una de las principales ventajas de la espectroscopía de ATR es que, con una mínima preparación de una gran variedad de tipos de muestras. Se pueden estudiar hilos, telas y fibras, comprimiendo las muestras sobre el cristal denso, de una manera semejante se puede manipular grasas, películas gruesas y delgadas, sólidos opacos, revestimientos superficiales, películas sobre substratos opacos, pastas, polvos o suspensiones¹²⁷. También se pueden analizar soluciones acuosas siempre que el cristal sea insoluble en agua. La espectroscopía atenuada total se aplica en muchas sustancias, como polímeros, cauchos y otros sólidos.

3.9. Caracterización morfológica mediante SEM.

El JEOL JSM7600F es un microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo que magnifica un millón de veces la visualización de imágenes de objetos de tamaño nanométrico¹²⁸. Proporciona herramientas óptimas, con el propósito de estudiar una variedad más amplia posible de

muestras de diferentes materiales¹²⁹. En la **Figura 3.11** se muestra el equipo utilizado para obtener las imágenes de SEM de diferentes FM.

Cuenta con:

- ❖ Corriente de sonda altamente estable
- ❖ Detectores de electrones secundarios superiores e inferiores (SEI y LEI)
- ❖ Detector retractable-retro dispersado “in lens” (LABe)
- ❖ Detector de retrodispersión de ángulo bajo
- ❖ Detector de electrones de transmisión de escaneo (STEM)

Características:

- Resolución: 2,5 nm a 1kV en modo SEM
- Amplificación: 1,000,000 X;
- Voltaje de aceleración: 0.1 – 30 KV;



Figura 3.11. JEOL JSM600F utilizado para obtener las imágenes de SEM de la sección transversal de diferentes FM.

Las imágenes obtenidas mediante SEM utilizando el JEOL JSM7600F, nos permiten examinar las características morfológicas de los FM. Todas las mediciones de los FM fueron tomadas antes y después del proceso de oxidación seca.

3.10. Modulación de la fotocorriente utilizando Filtros de Microcavidades de SP.

El fotodetector empleado para la modulación de la responsividad es un GVGR-T10GD de Nitruro de Galio-Indio con una rango de detección de 300 a 510 nm. En el proceso experimental fue utilizando un chopper (SR540) a una frecuencia de 287 Hz, que es empleado para cortar la luz proveniente de la lámpara de Xenón (6254), la cual está concentrada a la salida del monocromador. A la salida del chopper, un lente óptico fue colocado con el fin de enfocar la luz dirigida hacia el fotodetector. El FM fue colocado sobre el fotodetector, este se polarizo con un voltaje de 5 Volts utilizando una fuente Keithley (2460), la corriente a la salida del fotodetector fue recolectada y amplificada por un Look-in amplifier (SR-530)¹²¹. El filtrado de la fotocorriente en función de la longitud de onda de 276 a 536 nm fue visualizado mediante una PC. El esquema experimental del acoplamiento del sistema para obtener el filtrado de la fotocorriente de un fotodetector comercial (GVGR-T10GD) utilizando FM se muestra en la **Figura 3.12**.

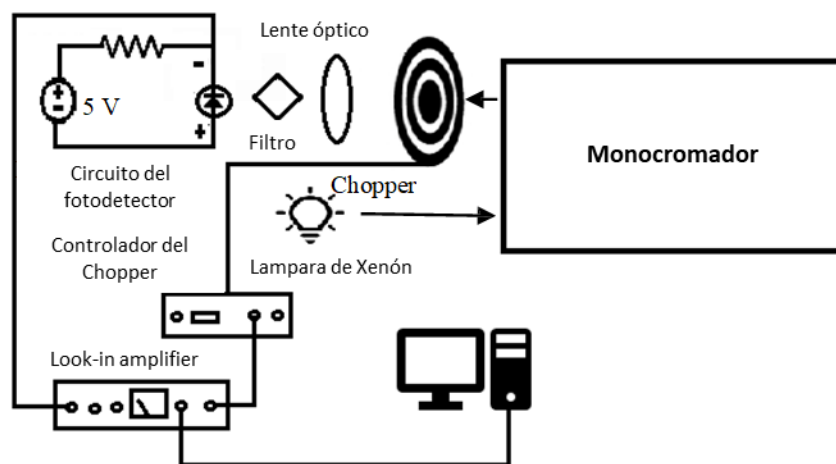


Figura 3.12. Esquema experimental empleado para obtener la responsividad de un fotodetector comercial utilizando diferentes FM de Si-SiO₂ poroso.

3.11. Censado de etanol de Filtros de Microcavidades de SP.

El censado de etanol se llevó a cabo como sigue: primero, se midió el espectro de transmisión del FM con el objetivo de tener un punto de referencia. Segundo, el FM fue sumergido en 5 ml (mililitros) de etanol al 70% por un minuto (el FM fue expuesto al etanol sin sumergir el sustrato de cuarzo). Una vez que el FM fue impregnado con etanol, el FM fue colocado sobre un espectrofotómetro de fibra óptica (Stellarnet, Tampa, FL, USA)¹³⁰, que está configurado para medir el espectro de transmisión. El espectro de transmisión de 350 a 900 nm se registró cada 10 ms (milisegundos) utilizando una aplicación de captura de pantalla. El espectro de transmisión del FM impregnado con etanol se desplazó hacia la región del rojo, después de 60 ms este regreso a su punto de referencia. Una vez que se registró la dinámica de todo el ancho de banda de longitudes de onda hasta un punto donde no se observaron cambios notables, el FM se retiró y se secó durante 5 min para comenzar un nuevo proceso de detección. El procesamiento se repitió tres veces. Se utilizó el mismo protocolo en un segundo experimento en el que sumergimos el FM en una solución 1:1 (etanol y agua destilada). Las mediciones fueron tomadas a 22 °C con una presión de 761.311 mmHg (milímetro de mercurio) y 31% de humedad.

Capítulo IV

4. Análisis y resultados teóricos y experimentales de Filtros de Microcavidades fabricados con SP y Si-SiO₂ poroso.

En este capítulo se presentan los resultados del análisis teórico y experimental del espectro de transmisión y reflexión de Filtros de microcavidades (FM) de SP y Si-SiO₂ poroso, se aplicaron diferentes modelos de la aproximación de medio efectivo con el objetivo de conocer el índice de refracción de cada capa de SP y Si-SiO₂ poroso. El índice de refracción de cada capa de SP y Si-SiO₂ poroso depende de la fracción de aire (porosidad) que existe en el material, los valores de porosidad se obtuvieron experimentalmente por mediciones de gravimetría y teóricamente aplicando la matriz de transferencia. Los FM se diseñaron para que muestren un modo localizado en la región del azul, después fueron sometidos a dos etapas de oxidación; la primera con la finalidad de evitar que la estructura se colapse, durante un proceso de oxidación adicional a alta temperatura y la segunda con el propósito de llegar a la consolidación de SiO₂ en la estructura porosa, una vez concluido el proceso de oxidación, el modo localizado del Filtro de microcavidad (FM) se desplazó 130 nm hacia el UV. Durante el desarrollo de este trabajo también se calculó la estructura de bandas de los FM en la región del azul y el UV, la posición del modo localizado utilizando un método variacional, la densidad de estados y el diámetro de los filamentos de SP y Si-SiO₂ poroso, así como la pérdida de fotones debido a la dispersión y absorción de la luz. Además, los FM se utilizaron para modular la responsividad de un fotodetector comercial de banda ancha, con el fin de hacerlo más selectivo.

4.1. Caracterización geométrica de Filtros de Microcavidades de SP y Si-SiO₂ poroso.

En la **Figura 4.1** se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de la sección transversal de tres Filtros de microcavidad (FM) que se encuentran sobre substrato de silicio (Si) tipo p+.

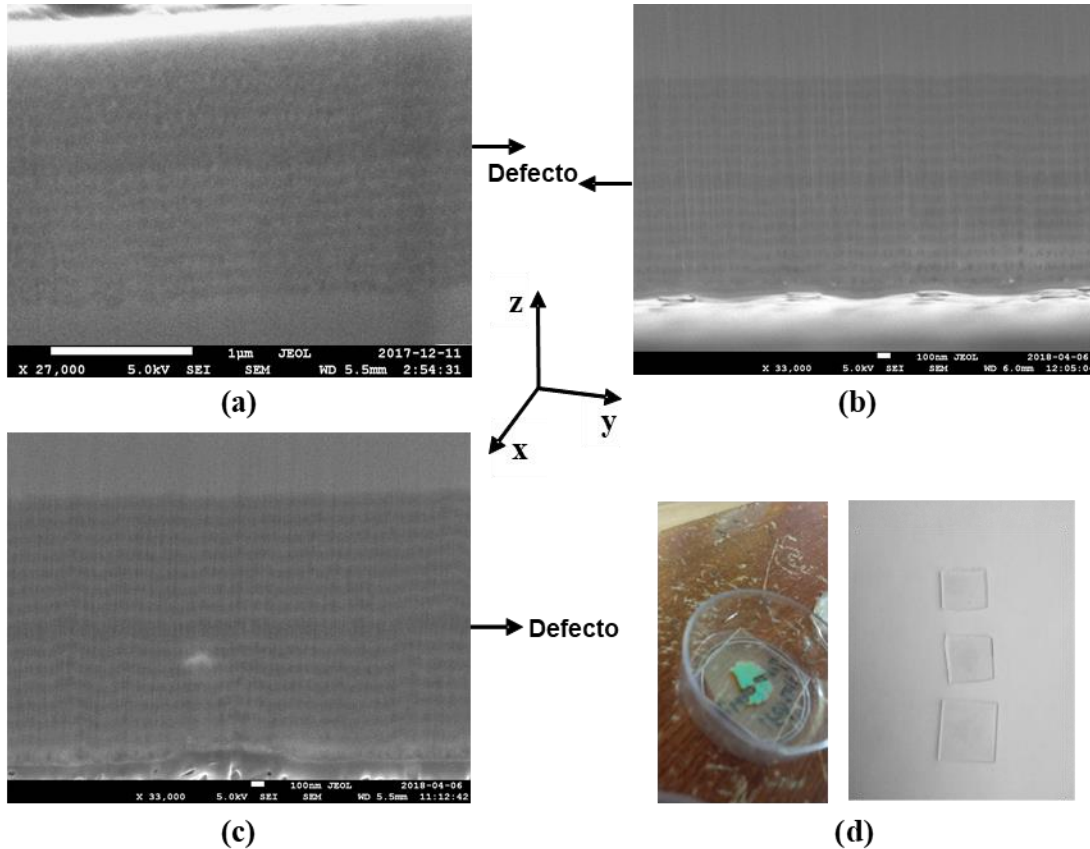


Figura 4.1. (a) Muestra la imagen de SEM de la sección transversal de un FM que se encuentra sobre substrato de Si tipo p+, la estructura cuenta con 31 capas sin oxidar. (b) Sección transversal de un FM oxidado a 350 °C durante 30 min, y a 900 °C durante una hora. (c) Sección transversal (SEM) de un FM oxidado a 350 °C durante 30 min y a 900 °C durante 2 horas. Todas las imágenes SEM muestran un defecto (flechas negras) entre dos FBD. Los FM oxidados tienen un total de 31 capas, y se muestra que el eje z es perpendicular a la estructura del FM. En (d-imagen a la izquierda) se muestra un FM sin oxidar sobre substrato de cuarzo. En (d-imagen a la derecha) se observan tres FM oxidados altamente transparentes.

Las capas con baja porosidad se muestran en color gris claro, y las capas que tiene alta porosidad se muestran en color gris oscuro, también se puede observar la existencia de una capa de defecto entre los dos Filtros de Bragg Dieléctricos (FBD), la cual tiene el doble de espesor de la capa

de alta porosidad. Las porosidades utilizadas para diseñar los FM en la región del azul son 39% y 74%, y los espesores de cada capa individual son $d_H=30.2$ nm y $d_L=64.6$ nm. Estos parámetros fueron obtenidos por mediciones de gravimetría¹³¹. De acuerdo a estos datos podemos decir que el FM sin oxidar tiene un espesor total de 1.5 μm , sin embargo mediante la medición de SEM estimamos un espesor total del FM sin oxidar de 1.6 μm , donde las capas individuales tienen espesores de $d_H=35$ nm y $d_L=68.75$ nm (ver **Figura 4.1a**). Estos valores están muy cercanos a los espesores obtenidos por gravimetría; sin embargo, existe una pequeña diferencia de 4.8 nm entre ambas estimaciones. Los valores encontrados por mediciones de SEM fueron utilizados en los cálculos teóricos.

En la **Figura 4.1 b, c**, se muestran las mediciones de SEM de dos FM oxidados. Estos fueron sometidos a dos etapas de oxidación seca; el primer FM (**Figura 4.1b**) fue oxidado a 350 °C durante 30 min y luego a 900 °C durante una hora; el segundo FM fue oxidado a 350 °C durante 30 min y después la temperatura de oxidación se incrementó a 900 °C durante dos horas. Las mediciones de SEM mostraron que el espesor total del primer FM oxidado (**Figura 4.1b**) es de aproximadamente 1.92 μm y los espesores de sus capas individuales son $d_H=48$ nm y $d_L=75$ nm, mientras que el espesor total del segundo FM oxidado (**Figura 4.1c**) es de aproximadamente 2.083 μm , las capas individuales tienen espesores de $d_H=50$ nm y $d_L=81.25$ nm. Otra forma de estimar el espesor de cada capa individual en el FM oxidado es empleando el método de la matriz de transferencia. En este método, los espectros experimentales de reflexión y transmisión se ajustan con su espectro teórico. Por medio de este método encontramos que el espesor de cada capa del FM oxidado tiene valores de: $d_H=47.42$ nm y $d_L=78.12$ nm. Estos valores corresponden al primer FM oxidado (**Figura 4.1b**), a partir de este método deducimos que el espesor total del FM oxidado es 1.96 μm . Para el segundo FM oxidado estimamos un espesor total de 2.017 μm con espesores individuales de $d_H=49.57$ nm y $d_L=79.57$ nm. Los valores obtenidos por mediciones de SEM y los valores teóricos obtenidos con el método de la matriz de transferencia, muestran una pequeña diferencia entre ellos.

4.2. Índice de refracción complejo de SP y Si-SiO₂ poroso.

Para calcular el índice de refracción y la porosidad de las capas de SP, aplicamos la teoría de medio efectivo de Maxwell-Garnett que toma en cuenta dos componentes: Si y aire¹⁰⁰. Esta

ecuación nos permite encontrar los valores teóricos del índice de refracción complejo, así como las fracciones volumétricas de aire y Si de cada capa de SP. El índice de refracción de cada capa es una función de su porosidad y longitud de onda¹³². Los valores teóricos obtenidos para la porosidad (p), la fracción de Si (f_{Si}) y el índice de refracción complejo de ocho FM sin oxidar se muestran en la

Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Valores teóricos de porosidad, índice de refracción complejo y fracción de Si de ocho diferentes FM, diseñados en la región del azul (específicamente en la longitud de onda del modo localizado).

Filtro	p (%)	Índice de refracción complejo	f_{Si} (%)
FM1 (d_H)	40	$n_H = 2.6449 - 0.039223i$	60
FM1 (d_L)	57	$n_L = 2.0858 - 0.025241i$	43
FM2 (d_H)	39	$n_H = 2.668 - 0.041632i$	61
FM2 (d_L)	56	$n_L = 2.109 - 0.026951i$	44
FM3 (d_H)	39	$n_H = 2.6711 - 0.042617i$	61
FM3 (d_L)	57	$n_L = 2.0792 - 0.026798i$	43
FM4 (d_H)	39	$n_H = 2.6744 - 0.0423i$	61
FM4 (d_L)	57	$n_L = 2.0817 - 0.026598i$	43
FM5 (d_H)	39	$n_H = 2.6504 - 0.035886i$	61
FM5 (d_L)	55	$n_L = 2.1267 - 0.023907i$	45
FM6 (d_H)	37	$n_H = 2.702 - 0.036619i$	63
FM6 (d_L)	55	$n_L = 2.1192 - 0.023308i$	45
FM7 (d_H)	32	$n_H = 2.8815 - 0.03878i$	68
FM7 (d_L)	55	$n_L = 2.1121 - 0.022102i$	45
FM8 (d_H)	39	$n_H = 2.6868 - 0.043492i$	61
FM8 (d_L)	59	$n_L = 2.0293 - 0.025762i$	41

Los FM de SP, luego del proceso de oxidación seca ya no son una mezcla de Si y aire; un tercer componente (SiO_2) se forma en la estructura del FM y de esta forma obtenemos silicio poroso oxidado (SPO). Para conocer la porosidad después de la oxidación (p_{ox}), la fracción de Si (f_{Si}) y la fracción de SiO_2 (f_{ox}), y el índice de refracción complejo de capas oxidadas, utilizamos la aproximación de medio efectivo para un sistema de tres componentes: Si, dióxido de silicio (SiO_2) y aire, el cual fue propuesto por JE Lugo¹⁰⁰.

La **Tabla 4.2** muestra los valores teóricos de porosidad (p_{ox}), índice de refracción complejo, fracción de Si (f_{Si}) y fracción de SiO_2 (f_{ox}), de capas de Si- SiO_2 . El índice de refracción complejo y la

porosidad del SPO disminuyen, cuando el SiO₂ está presente en las capas de la estructura porosa. Esta disminución se atribuye a la oxidación seca, donde una fracción de Si y una fracción de aire son ocupadas por SiO₂ después de la oxidación. El índice de refracción del SiO₂ es menor al Si pero ligeramente mayor al aire¹³².

La **Tabla 4.2** muestra los valores calculados del índice de refracción correspondientes a FM oxidados. El camino óptico es modificado durante el proceso de oxidación; este es definido como el camino que recorre la luz cuando viaja de un medio a otro, también conocido como espesor óptico; este decrece como una consecuencia de la disminución del índice de refracción. Esta disminución se muestra en la **Tabla 4.2** (columna tres).

Un estudio sobre la oxidación seca de una estructura antisimétrica (FBD) basada en SP con 20 períodos fue reportado por G. Amato. Los FBD mostraron un corrimiento de la longitud de onda hacia el azul, causado por un decremento en el valor del índice de refracción. El valor de n_L indica que las capas con espesores d_L fueron completamente oxidadas, mientras el valor de n_H indica que una porcentaje de SP no se óxido y permaneció en las capas d_H ; los autores emplearon mediciones de fotoluminiscencia para confirmar la presencia de SP en la estructura¹³³.

Tabla 4.2. Valores teóricos de porosidad, índice de refracción, fracción de Si y fracción de óxido de ocho FM oxidados, diseñados en la región del UV (exactamente en la longitud de onda del modo localizado).

Filtro	p_{ox} (%)	Índice refracción complejo	f_{ox} (%)	f_{Si} (%)
FM1 (d_H)	4.48	$n_H = 1.5904 - 0.069623i$	90.94	4.58
FM1 (d_L)	21.02	$n_L = 1.3749 - 0.0072241i$	78.49	0.49
FM2 (d_H)	3.85	$n_H = 1.5916 - 0.080589i$	91.2	4.95
FM2 (d_L)	19.44	$n_L = 1.3703 - 0.00036949i$	80.54	0.02
FM3 (d_H)	3.74	$n_H = 1.52 - 0.00084728i$	91.75	4.51
FM3 (d_L)	20.76	$n_L = 1.3509 - 2.2574E - 06i$	79.23	0.01
FM4 (d_H)	3.55	$n_H = 1.5538 - 0.05938i$	92.77	3.68
FM4 (d_L)	20.75	$n_L = 1.3631 - 3.2221E - 06i$	79.25	0
FM5 (d_H)	2.74	$n_H = 1.4603 - 1.0681E - 06i$	97.26	0
FM5 (d_L)	18.16	$n_L = 1.3775 - 0.00076155i$	81.79	0.05
FM6 (d_H)	1.93	$n_H = 1.51 - 0.0089762i$	96.54	1.53
FM6 (d_L)	18.13	$n_L = 1.3741 - 8.3445E - 06i$	81.87	0
FM7 (d_H)	0.24	$n_H = 1.5303 - 0.0050222i$	97.42	2.34
FM7 (d_L)	18.13	$n_L = 1.3721 - 3.0415E - 06i$	81.87	0

FM8 (d_H)	2.82	$n_H = 1.4718 - 0.0063777i$	96.77	0.41
FM8 (d_L)	23.78	$n_L = 1.3596 - 0.0074387i$	75.75	0.47

En este estudio encontramos resultados teóricos similares (ver **Tabla 4.2**), donde las capas con espesores d_L e índices de refracción (n_L) no contiene ninguna fracción de Si o la cantidad de Si es muy pequeña, y en las capas con espesores d_H e índices de refracción (n_H) las fracciones de Si son pequeñas; las fracciones de Si en ambas capas varían entre 0% y 4.95%. La completa oxidación de las capas de SP depende principalmente de la cantidad de Si en las capas de SP y del área superficial de los poros. Por lo tanto, las dos capas de SP que se utilizaron para formar FM de SP se oxidan de manera diferente.

4.3. Confirmación de SiO₂ en Filtros de Microcavidades.

La oxidación conduce a la aparición de modos de vibración de enlaces Si-O-Si en el FM de Si-SiO₂ poroso. El espectro de la **Figura 4.2** muestra las mediciones de FTIR de cinco FM de Si-SiO₂ poroso fabricados sobre substratos de Si, sometidos a diferentes tiempos de oxidación de 30 a 120 min; todos los FM de Si-SiO₂ poroso presentan el modo de vibración de flexión que corresponde a enlaces Si-O-Si (795 cm⁻¹)¹³⁴⁻¹³⁵ y el modo de vibración de tensión simétrica de enlaces Si-O-Si (1015 cm⁻¹)¹³⁴⁻¹³⁷. El pico posicionado en 2359 cm⁻¹ corresponde a enlaces CO₂¹³⁸, que siempre está presente en las mediciones.

A medida que el tiempo de oxidación aumenta de 30 a 120 min, hay un ligero aumento en la altura del pico de los modos de vibración; principalmente en el pico máximo del modo de vibración de tensión simétrica de los enlaces Si-O-Si. En la **Figura 4.3** se graficó la altura de los picos de los modos de vibración en función del tiempo de oxidación, se puede observar en esta gráfica que conforme el tiempo de oxidación incrementa, la altura en ambos picos correspondientes al modo tensión y flexión aumentan en intensidad.

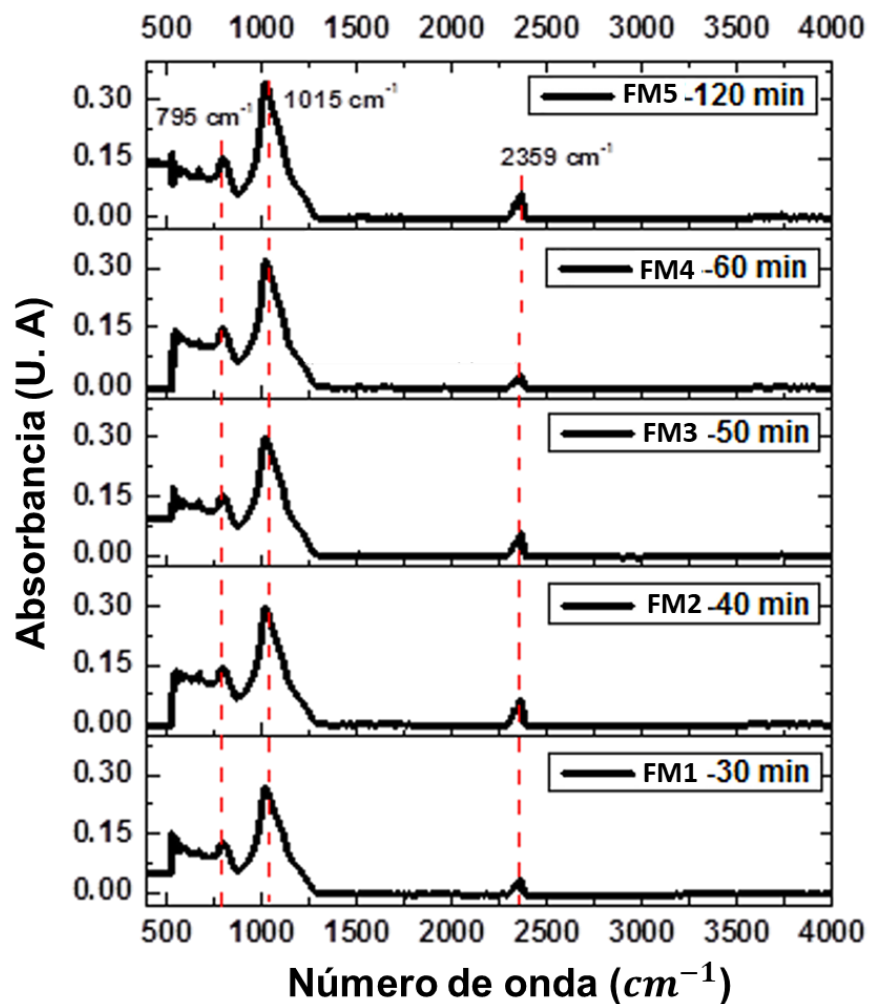


Figura 4.2. Espectros de FTIR de cinco FM oxidados aplicando diferentes tiempos de oxidación (30 a 120 min).

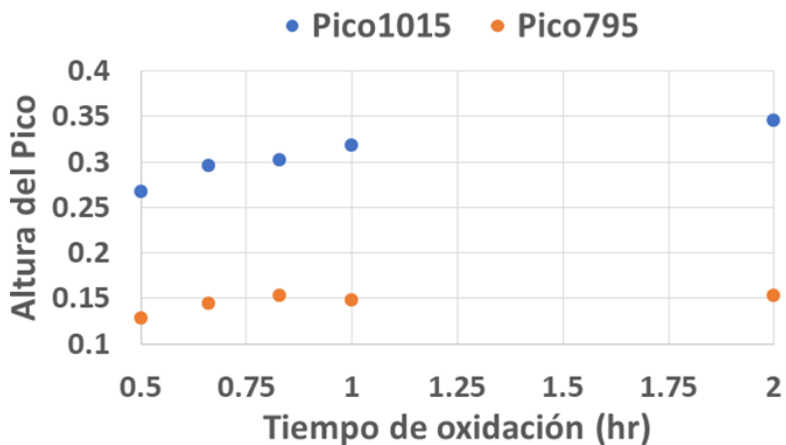


Figura 4.3. Altura de los modos de vibración tensión y flexión en función del tiempo de oxidación.

En la **Tabla 4.3** se presenta la posición exacta de los tipos de vibración que se encuentran en los FM, los cuales fueron oxidados aplicando diferentes tiempos de oxidación.

Tabla 4.3. Tipos de vibración de cinco FM oxidados aplicando diferentes tiempos de oxidación de 30 a 120 min.

Modo de vibración	Posición del pico principal
Si-O-Si flexión	795 cm^{-1}
Si-O-Si tensión simétrica	1015 cm^{-1}
CO_2 tensión antisimétrica	2359 cm^{-1}

Los resultados de las mediciones de FTIR respaldan el hecho de que el SP se transformó en SPO, cambiando de esta manera las propiedades ópticas del material.

4.4. Microcavidades de SP sobre substratos de Si y substratos de cuarzo.

En este trabajo se utilizó el método de la matriz de transferencia para calcular el espectro teórico de transmisión y reflexión de FM basados en SP y Si-SiO₂ poroso, este método es muy conocido¹⁶. Empleando la espectroscopía de transmisión y reflexión obtenemos el espectro experimental de FM basados en SP y Si-SiO₂ poroso, esto se logró utilizando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR que trabaja en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm.

El espectro de reflexión teórico y experimental de cinco FM sin oxidar se muestra en la **Figura 4.4 a, c**, respectivamente. El ajuste teórico de reflexión con el espectro experimental fue muy preciso. Los FM presentaron un modo localizado¹⁰³ con un mínimo pico de reflexión del 40%. Este se encuentra posicionado aproximadamente en 480 nm; en la **Figura 4.4b, d**, se muestra la brecha de banda prohibida fotónica (BPF) de los cinco FM mencionados anteriormente; el modo localizado de los FM sin oxidar se encuentra dentro de la BPF. La BPF se obtuvo aplicando la relación de dispersión, esta ecuación puede resolverse para K (número de onda de Bloch) dentro de la primera zona de Brillouin. Calculamos la BPF solo en una dimensión y comparamos nuestros cálculos teóricos con los resultados experimentales^{16, 100}.

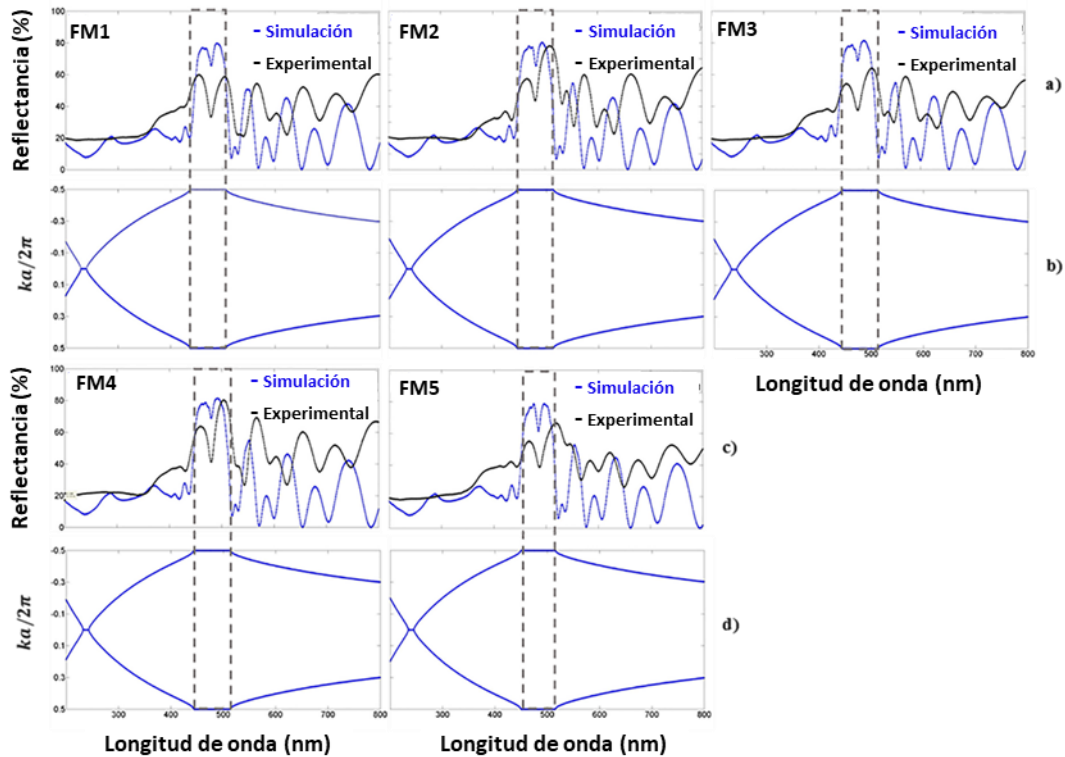


Figura 4.4. Comparación de los resultados teóricos y experimentales, (a) y (c) son los espectros de reflexión teóricos (gráfica azul) y experimentales (gráfica negra) de cinco FM sin oxidar, diseñados en el rango VIS; (b) y (d) son la brecha de BPF (rectángulo punteado) de los cinco FM mencionados anteriormente. Los FM muestran un modo localizado en 480 nm. Para calcular la BPF sacamos el valor absoluto del índice de refracción complejo y su promedio para todas las longitudes de onda de nuestro interés.

Todos los FM fueron diseñados para presentar un modo localizado en 420 nm. Sin embargo, en la **Figura 4.4** se puede apreciar claramente que el modo localizado del FM se encuentra alrededor de 480 nm, de acuerdo con este resultado, podemos decir que la posición del modo localizado del FM de SP presenta un corrimiento promedio de 60 nm hacia longitudes de onda largas (bajas energías).

Los resultados experimentales de tres FM colocados sobre sustrato de cuarzo se presentan en la **Figura 4.5a**. El modo localizado del FM muestra un 5% de transmisión debido a la pérdida de fotones. Esto se debe a que el SP exhibe una fuerte absorción en el rango VIS y UV¹³². Los FM correspondientes a la **Figura 4.4a, c**, y a la **Figura 4.5a** presentan una notable pérdida de fotones en el UV; en estos no se puede apreciar ningún modo extendido o modos electromagnéticos propagándose en el rango del espectro UV. Por lo tanto, la pérdida de fotones debido a la absorción

de luz no puede ser ignorada en el rango VIS y UV. En la simulación, la absorción que presenta el SP fue tomada en cuenta, conociendo su constante dieléctrica compleja (coeficiente de extinción e índice de refracción), este parámetro se introdujo en la matriz de transferencia para obtener los espectros de transmisión y reflexión teóricos de FM.

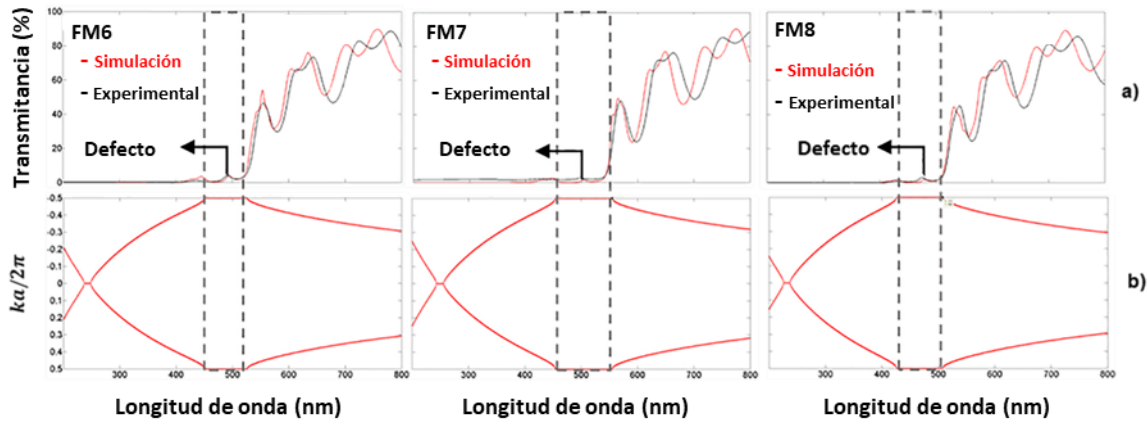


Figura 4.5. Espectro de transmisión teórico, experimental y la brecha de BPF de tres FM colocados sobre sustratos de cuarzo. (a) Espectro de transmisión teórico (gráfica roja) y experimental (gráfica negra) de tres FM obtenidos en el rango VIS; su modo localizado se encuentra en 480 nm (flecha negra); (b) Estructura de la BPF (rectángulo punteado) de los tres FM.

La comparación entre los espectros de transmisión teóricos y experimentales se muestran en la **Figura 4.5a**, donde se observa un buen ajuste entre ambos resultados. La **Figura 4.5b** presenta la BPF de tres FM colocados sobre sustrato de cuarzo; este resultado muestra que los modos localizados se encuentran dentro de la BPF.

En la **Figura 4.4a, c y 4.5a** se puede observar una pequeña variación de la posición del modo localizado de los ocho FM. Esta variación es causada por ciertos mecanismos de pérdida, como la dispersión de la luz que tiene lugar: en los poros, en la superficie de la estructura porosa y entre la interfaz de cada capa de SP⁸⁴.

Estos factores de pérdida dependen principalmente del tamaño de los poros, la rugosidad entre la interfaz de cada capa y del coeficiente de absorción intrínseca del Si⁹¹. Las estructuras de SP generalmente son oxidadas para reducir estas pérdidas ópticas. Algunos autores han reportado que la superficie de las estructuras de SP son rugosas cuando son obtenidas por el método de

anodización electroquímica; sin embargo cuando las estructuras de SP se oxidan mediante el proceso de oxidación seca, se puede observar una disminución de la rugosidad en la superficie, la cual es una función de la temperatura de oxidación^{91, 139}.

El objetivo principal de oxidar los FM mediante oxidación seca es obtener FM en el rango UV; además de estabilizar sus parámetros ópticos tal como el índice de refracción. En la **Figura 4.6a, c**, se presentan los espectros de reflexión teóricos y experimentales de cinco FM fabricados sobre sustrato de Si y que fueron oxidados para mostrar un mínimo de reflexión en la región del UV; exactamente en 363, 357, 355, 353 y 357 nm. Se puede apreciar que hay un cambio en la posición de la longitud de onda del modo localizado hacia longitudes de onda cortas (altas energías) de 131 nm. Este corrimiento es atribuido a la presencia de SiO₂, dentro de las capas de SP, el cual causa una disminución del índice de refracción y un incremento del espesor de las capas de SP. Por lo tanto, el crecimiento de SiO₂ en las capas de SP obedece la ley válida para una película de Si sin poros¹⁴⁰; por otra parte, la combinación de Si con oxígeno aumenta el volumen ocupado por la base sólida de la película de SPO. Esta expansión de volumen ocurre porque la densidad de SiO₂ es ligeramente menor que la de densidad del Si^{101, 141}.

En la **Figura 4.4a, c** los espectros de reflexión de FM no exhiben ningún modo localizado en el rango UV, mientras que en los espectros de reflexión mostrados en la **Figura 4.6a, c** se puede apreciar claramente la existencia de modos localizados en la banda UV-A.; también, se muestra una disminución del ancho de banda de la BPF, debido a que existe menos contraste entre los índices de refracción (n_H y n_L), los cuales constituyen el FM.

La amplitud del espectro de reflexión en los FM es conservada, a excepción de la muestra FM5, ya que exhibe una mayor amplitud en el rango UV, el incremento en la amplitud de reflexión es atribuido a una mayor cantidad de óxido en la estructura por aplicar un mayor tiempo de oxidación durante el proceso; en consecuencia, la presencia de óxido dentro de la estructura de SP, convirtió al FM más reflejante. La **Figura 4.6** se puede observar claramente que todos los FM muestran un modo localizado en el rango UV.

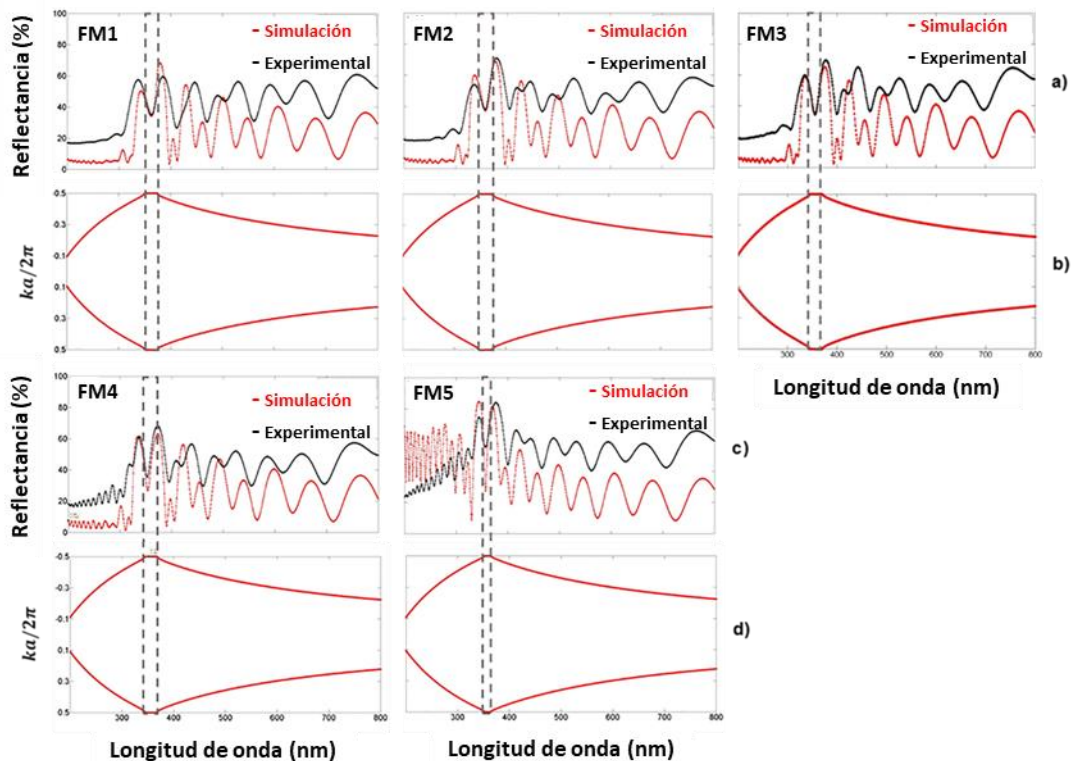


Figura 4.6. Comparación de los resultados teóricos y experimentales de cinco FM oxidados que fueron diseñados en la región del UV a longitudes de onda de 363, 357, 355, 353 y 357 nm, estos fueron colocados sobre sustratos de Si, (a) y (c) son los espectros de reflexión teóricos (gráfica roja) y experimentales (gráfica negra) de cinco FM, (b) y (d) son las estructuras de la BPF (rectángulo negro con líneas punteadas) de los mismos cinco FM oxidados; todos los FM tienen un modo localizado en la banda UV.

En la **Tabla 4.4** se presenta la posición exacta del modo localizado de cinco FM, antes y después de someterlos al proceso de oxidación seca. En esta tabla también se indica la temperatura y el tiempo de oxidación utilizado para diseñar FM sobre sustratos de Si en el rango UV.

Tabla 4.4. Posición del modo localizado de cinco FM sobre sustrato de Si antes y después de la oxidación.

Filtro	Modo localizado en el VIS	Modo localizado en el UV	Corrimiento	Oxidación seca	
				350 ° C	900 ° C
FM1	478 nm	363 nm	115 nm	30 min.	30 min.
FM2	481 nm	357 nm	124 nm	30 min.	40 min.
FM3	480 nm	355 nm	125 nm	30 min.	50 min.
FM4	480 nm	353 nm	127 nm	30 min.	60 min.
FM5	488 nm	357 nm	131 nm	30 min.	120 min.

En la **Figura 4.7a** se presenta el espectro de transmisión teórico (gráfica azul) y experimental (gráfica negra) de tres FM colocados sobre substratos de cuarzo; ambos resultados muestran un excelente ajuste entre ellos, la BPF de los tres FM, se muestra en la **Figura 4.7b**. Se observa claramente que los FM son más transparentes en la región del UV-VIS comparados a los FM sin oxidar que se muestran en la **Figura 4.5**, también se puede distinguir que el modo localizado del FM oxidado transmite el 67% de la luz en la región del UV. La posición del modo localizado del primer FM (FM6) se encuentra a una longitud de onda de 378 nm; mientras que el segundo FM (FM7) contiene un modo localizado a una longitud de onda de 389 nm, el tiempo y temperatura de oxidación empleados para obtener estos FM fueron 350 °C durante 30 min y 900 °C durante 60 min. La temperatura y el tiempo de oxidación aplicados para obtener el FM8 fue un poco diferente. En este caso, la primera etapa de oxidación fue la misma, pero en la segunda etapa de oxidación se aplicó una temperatura de 900 °C durante 120 min. Por lo tanto, a causa de que el proceso de oxidación fue más largo se puede observar un corrimiento de la longitud de onda más significativo (131 nm), hacia longitudes de onda más cortas. Este corrimiento es atribuido a que el FM contiene una mayor cantidad de óxido en sus capas. El último FM tiene un modo localizado posicionado a una longitud de onda de 345 nm.

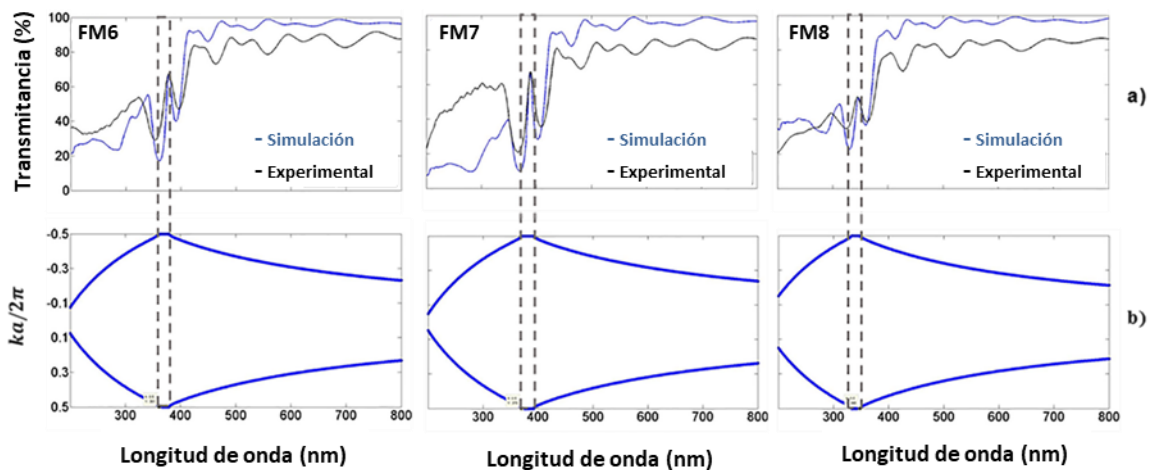


Figura 4.7. Comparación de los resultados teóricos y experimentales de tres FM en el rango UV sobre substratos de cuarzo. (a) Muestra los espectros de transmisión teóricos (gráfica azul) y experimentales (gráfica negra) de los FM obtenidos en el rango UV, sus modos localizados se presentan a una longitud de onda de 378 nm (FM6), 389 nm (FM7) y 345 nm (FM8); En (b) se presenta las estructuras de BPF (rectángulo punteado) de los mismos tres FM.

El intervalo de BPF de ocho diferentes FM diseñados en el rango UV-VIS se presentan en la **Tabla 4.5**, los datos que se muestran en la parte superior de la tabla pertenecen a la BPF de filtros sin oxidar, y los datos que se muestran en la parte inferior de esta misma corresponden a la BPF de filtros oxidados; se puede observar que el ancho de la BPF de los FM en el rango UV (**Figura 4.6 y 4.7**) es inferior al ancho de BPF de los FM en el rango VIS (**Figura 4.4 y 4.5**). La disminución del ancho de banda de la BPF se debe al cambio de camino óptico y al decremento en el contraste de los índices de refracción. El óxido dentro de las capas de SP induce a un decremento en el índice de refracción complejo y un incremento del espesor físico, a causa de la expansión de red que ocurre en la estructura porosa.

Tabla 4.5. Intervalo de la BPF de ocho FM en el rango VIS y UV.

Filtro	FM1 (nm)	FM2 (nm)	FM3 (nm)	FM4 (nm)	FM5 (nm)	FM6 (nm)	FM7 (nm)	FM8 (nm)
BPF en el VIS	437-506	444-513	444-513	444-513	450-515	451-526	455-555	426-508
BPF en el UV	351-375	348-373	349-371	345-368	352-364	361-379	370-392	333-348

Los efectos de oxidación seca en FBD han sido ampliamente estudiados dentro del rango VIS-NIR^{100, 133, 142}, en estos estudios los autores han reportado que el índice de refracción disminuye debido al crecimiento de SiO₂ dentro de la matriz de Si. Otros autores han fabricado FBD en la región del VIS, utilizando una mezcla de SPO y dióxido de titanio (TiO₂) con el fin de crear estructuras transparentes, el proceso de oxidación es utilizado con el objetivo de eliminar las pérdidas ópticas²⁰. Así mismo, se han reportado algunos estudios basados en la obtención de FBD en el rango UV utilizando diferentes tipos de sustratos de Si y aplicando dos diferentes procesos de oxidación^{9, 53, 131}. En estos trabajos de investigación, la oxidación se empleó para estabilizar el índice de refracción; sin embargo, los autores no realizaron la comparación entre sus resultados experimentales y teóricos, solo respaldan sus resultados por mantener la misma amplitud en el espectro de reflexión del FBD en el rango VIS y UV (antes y después del proceso de oxidación), y de esta forma confirman una disminución de la absorción de luz.

Por otra parte varios estudios de FM autosostenidos y FM acoplados en la región del infrarrojo cercano (por sus siglas en inglés NIR) han sido ampliamente estudiados dado que el Si se

considera un material transparente a estas longitudes de onda^{84, 143-144}; el modo localizado del FM se desplaza ligeramente hacia el rango azul a medida que pasa el tiempo, este es el resultado del envejecimiento del FM. También se puede esperar un cambio en la posición del modo localizado producido por la inhomogeneidad del dopaje de las obleas de Si⁸⁴. Si se desea emplear un modelo teórico confiable para simular los FM, las pérdidas de absorción a longitudes de onda cortas deben tomarse en cuenta, ya que tales pérdidas usualmente incrementan en este rango de longitudes de onda.

Un estudio basado en FM en la región del NIR ha sido reportado; los autores en este trabajo mencionan que la absorción del SP no se tomó en cuenta en la simulación, ya que el coeficiente de extinción es muy pequeño. Sin embargo, el espectro de reflexión experimental comparado con su espectro de reflexión teórico no muestra un buen ajuste. Los FM fueron oxidados aplicando diferentes temperaturas de oxidación durante 5 min y se observó un desplazamiento de la longitud de onda hacia altas energías¹⁴⁵.

En este trabajo comparamos el espectro de transmisión experimental de la muestra FM6 con su contraparte teórica, este fue obtenido aplicando la aproximación de medio efectivo de Bruggeman, Lugo y Looyenga (**Figura 4.8**).

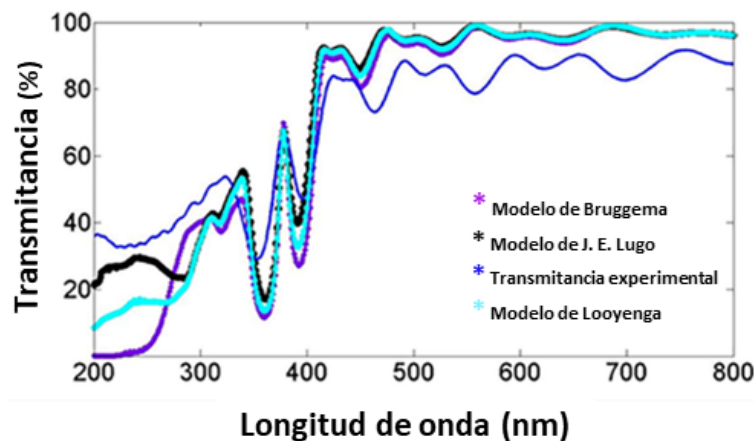


Figura 4.8. Comparación del espectro de transmisión experimental (gráfica azul) del FM6 y su contraparte teórica. Se utilizaron tres aproximaciones de medio efectivo (Bruggeman (gráfica violeta), Lugo (gráfica negra) y Looyenga (gráfica azul claro)) con el fin de modelar el espectro de transmisión.

Para obtener el espectro teórico del FM consideramos tres medios, dado que los FM están constituidos de Si, SiO₂ y aire. Los resultados mostraron que el modelo propuesto por J. E. Lugo (gráfica de color negro) se ajusta muy bien al espectro de transmisión experimental (gráfica de color azul rey) del FM6, justamente en todo el intervalo de longitudes de onda explorado.

Los otros dos modelos predicen una mayor absorción de luz en el rango UV; esto quiere decir, que los modelos de Bruggeman y Looyenga sobreestiman la cantidad de Si que existe en las capas de SPO; sin embargo, las tres aproximaciones de medio efectivo pronosticaron resultados similares en todo el rango VIS-NIR, tanto en el espectro de transmisión experimental y teórico. En la simulación de la BPF y en el cálculo teórico del espectro de transmisión de FM sobre substrato de cuarzo, consideramos que la luz incide perpendicularmente a las multicapas. Para la simulación de la BPF y para el cálculo del espectro de reflexión teórico de FM sobre substratos de Si, consideramos que la luz incide a un ángulo de 20 grados respecto a las multicapas. Los cálculos teóricos de la estructura de banda prohibida, y los espectros de transmisión y reflexión se aproximan muy bien a los resultados experimentales. En este trabajo tomamos en cuenta el valor absoluto del índice de refracción y su promedio en todo el rango de longitud de onda de nuestro interés, para el cálculo de la estructura de bandas; esto es necesario porque la teoría no es aplicable a materiales que presentan fuerte absorción.

4.5. Posición del modo de defecto en Filtros de Microcavidades en el rango VIS y UV.

Un FM exhibe muchos modos fotónicos en su espectro de transmisión; algunos de ellos se conocen como modos localizados o modos de defecto y otros como modos extendidos. La frecuencia del modo localizado siempre se encuentra dentro de la BPF. En este trabajo, los FM fueron diseñados para exhibir un modo localizado dentro del rango UV-VIS. La **Figura 4.9b, d** muestra la ubicación teórica del modo localizado de 5 FM obtenidos en la región VIS y que fueron fabricados en substrato de Si, la estructura del FM fue diseñada de forma antisimétrica. El espectro de reflexión correspondiente a estos FM se presenta en la **Figura 4.9a, c**. Los modos localizados se muestran como un mínimo de reflexión a una longitud de onda específica, precisamente entre los bordes de la BPF. Para calcular la posición del modo localizado se utilizó un método variacional

junto con el método de la matriz de transferencia¹⁰³. El método variacional predijo teóricamente que la posición del modo localizado se encuentra desplazado 16 nm con respecto a su resultado experimental; mientras que el método de la matriz de transferencia y el resultado experimental pronosticaron la misma posición del modo localizado.

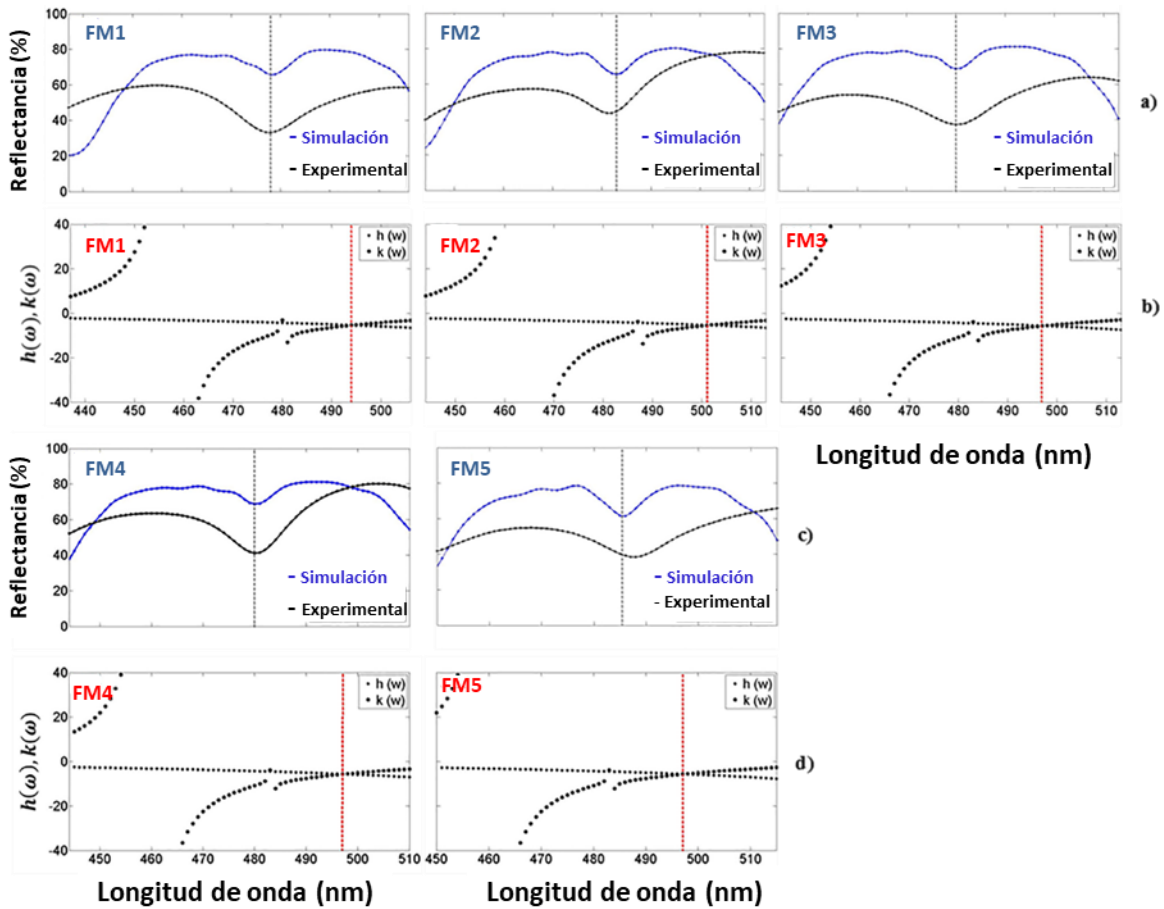


Figura 4.9. Comparación de la posición del modo localizado experimental con su resultado teórico en el rango VIS; (a) y (c) muestran el espectro de reflexión teórico (gráfica azul) y experimental (gráfica negra) de cinco FM sobre sustratos de Si en el rango VIS; (b) y (d) muestran la posición del modo localizado teórico de los mismos FM, los datos fueron obtenidos utilizando el método variacional.

La longitud de onda del modo localizado depende del valor del índice de refracción de la capa de defecto; el ancho de los picos puede ser más estrecho, y la pendiente de la curva de transmisión puede aumentar al extender la longitud del segmento del defecto o al aumentar el número de períodos de los FBD¹⁰³.

En la **Figura 4.10a, c** se presenta la comparación entre el espectro de reflexión teórico y experimental de cinco FM diseñados dentro del rango UV, la longitud de onda a la que fueron

diseñados estos filtros (colocados sobre substratos de Si) se presenta en la **Tabla 4.4** (columna 3), la posición teórica del modo localizado fue calculada empleando el método variacional, el resultado se expone en la **Figura 4.10b, d**. En la **Tabla 4.4** se muestra la posición exacta de la longitud de onda del modo localizado en el rango UV. La posición del modo localizado se puede apreciar entre los bordes de la BPF (ver **Figuras 4.4-4.7**). En la **Figura 4.10** se puede apreciar que hay un buen ajuste entre la posición del modo localizado predicha con el método de la matriz de transferencia y el resultado experimental; mientras que el método variacional pronosticó que la posición del modo localizado se encuentra 3 nm desfasado con respecto a la posición del modo localizado experimental.

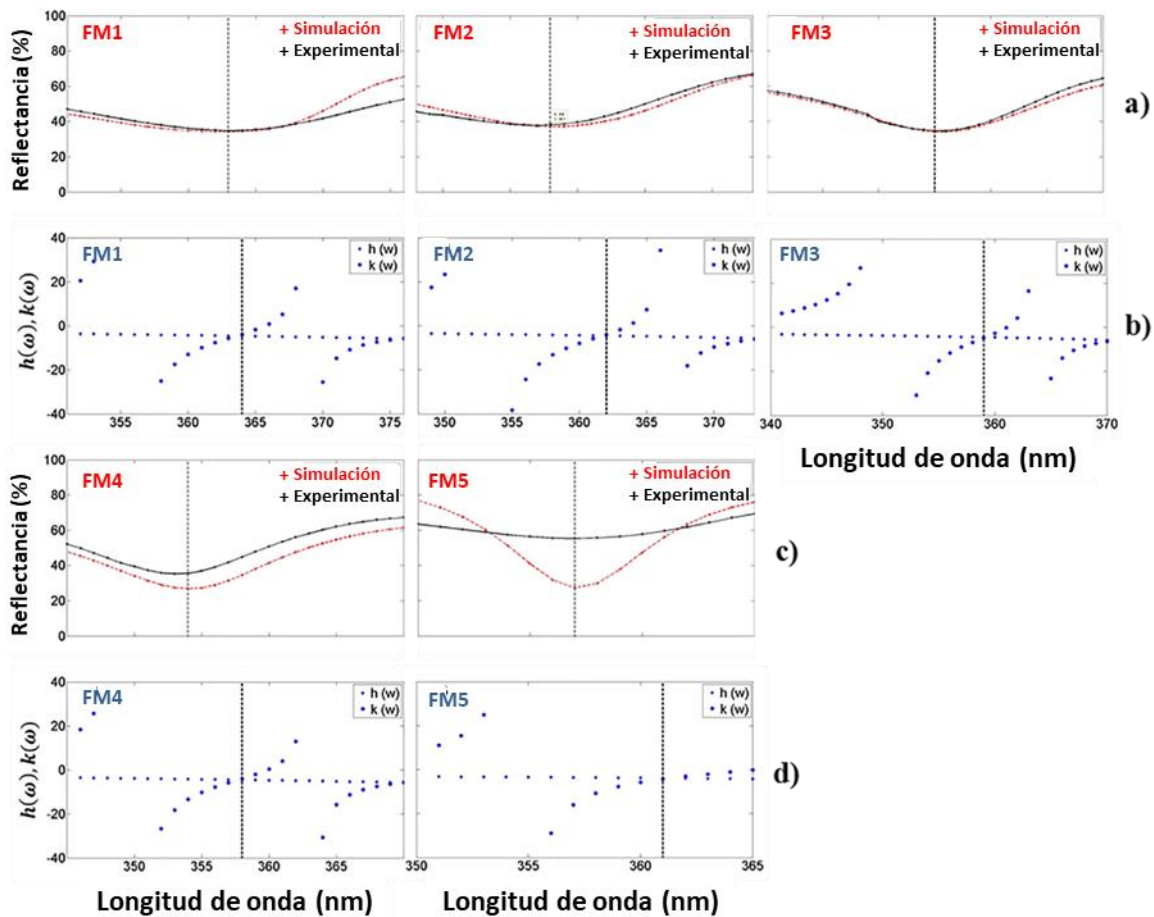


Figura 4.10. Comparación de la posición del modo localizado teórico y experimental en el rango UV; (a) y (c) muestran el espectro de reflexión teórica (gráfica roja) y experimental (gráfica negra) de cinco FM sobre substratos de Si en el rango UV; (b) y (d) representan la posición del modo localizado teórico de las mismas cinco FM, calculados utilizando el método variacional.

Los modos localizados también se pueden hallar en el espectro de transmisión. En la **Figura 4.11a, c** se presentan los espectros de transmisión de tres FM colocados sobre sustratos de cuarzo; la posición teórica del modo localizado se calculó utilizando el método variacional, los resultados se presentan en la **Figura 4.11b, d**. En el rango VIS, el modo localizado del FM exhibe un máximo de transmisión de menos del 10 % (ver el inserto de la **Figura 4.11a**), esto es producido principalmente por las pérdidas de fotones, probablemente causadas por la absorción de luz; mientras que el espectro de transmisión del FM en el rango UV presenta una mayor amplitud en el modo localizado, y por lo tanto, una menor pérdida de fotones y en consecuencia una menor absorción de luz.

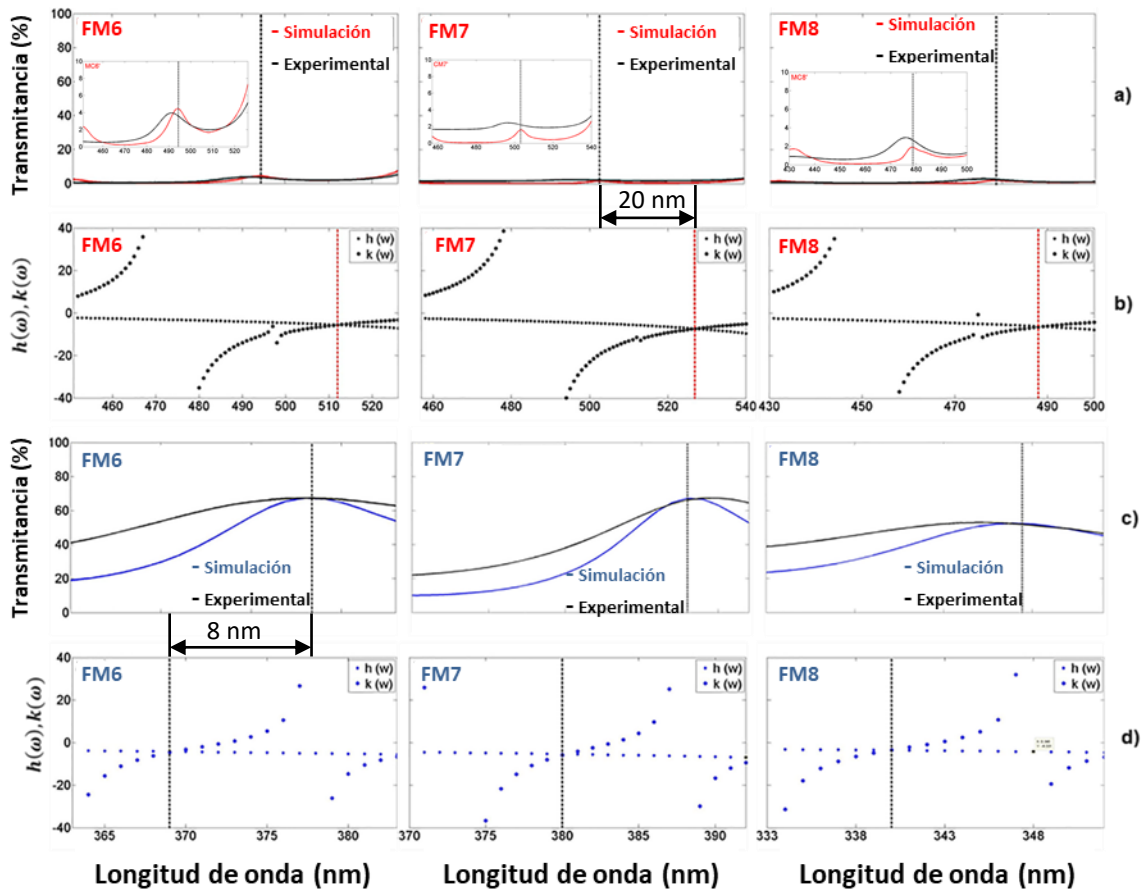


Figura 4.11. Comparación de la posición del modo localizado teórico y experimental de tres FM sobre sustratos de cuarzo, en el rango VIS y UV; (a) muestra el espectro de transmisión teórico (gráfica roja) y experimental (gráfica negra) en el rango VIS; y (c) muestra el espectro de transmisión teórico (gráfica azul) y experimental (gráfica negra) en el rango UV; (b) y (d) muestran la posición del modo localizado teórico de los mismos FM, los cuales fueron calculados utilizando el método variacional.

Los resultados del cálculo de los modos localizados se muestran en la **Figura 4.11b, d**, estos se encuentran confinados dentro de la BPF; además están desplazados con respecto a su posición experimental; mientras que los resultados obtenidos aplicando el método de la matriz de transferencia pronosticaron casi la misma posición del modo localizado con respecto a su resultado experimental. La diferencia de la posición del modo localizado comparando el resultado teórico (método variacional) y experimental fue de 20 nm en la región VIS y 8 nm en la región UV.

Los modos localizados son utilizados para aplicaciones de censado³⁸. Por esta razón, las estructuras fotónicas que contienen modos localizados han sido expuestas a varios tipos de solventes como: alcohol (etanol, isopropanol, metanol), vino y agua desionizada; estos compuestos afectan la región del defecto de tal forma que modifican el índice de refracción como consecuencia de la absorción de moléculas dentro de los poros. Comúnmente, los picos del modo localizado se desplazan hacia bajas frecuencias (longitudes de onda largas) debido a que los solventes utilizados poseen un índice de refracción mayor al aire.

4.6. Espectro promedio de transmitancia y reflectancia de diferentes Filtros de Microcavidades autosostenidos diseñados en el rango azul.

Se presentan en la **Figura 4.12a** el espectro promedio teórico (gráficas de color rojo) y experimental (gráficas de color negro) de reflexión (gráfica roja discontinua y gráfica negra punteada) y transmisión (gráfica sólida roja y negra) de 4 FM autosostenidos de SP (fabricados con la finalidad de emplear el segundo método de oxidación que se mencionó en el capítulo III), en esta figura solo se presenta un solo espectro de transmisión y reflexión experimental, debido a que solo se tomó en cuenta el promedio de las mediciones de los 4 FM. Los cuatro FM fueron diseñados para tener un modo localizado en 480 nm. Las mediciones experimentales de transmisión y reflexión de los FM se midieron empleando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm. El espectro de transmisión fue medido a incidencia normal y el espectro de reflexión a 20°. Por otra parte, el espectro de transmisión y reflexión teórico se obtuvo empleando el método de la matriz de transferencia. Este método es muy conocido (**ver capítulo II**), con la finalidad de obtener los espectros teóricos consideramos el ángulo de incidencia de la luz, en el que fueron adquiridas las mediciones.

El espectro de reflexión teórico del FM autosostenido, predice un mayor porcentaje de reflexión en el rango UV que su contraparte experimental; mientras que el espectro de transmisión teórica y experimental coincide muy bien. Sin embargo, la transmisión de luz fue muy baja en el rango UV-VIS, como consecuencia de la fuerte absorción que presenta el Si. El modo localizado del FM autosostenido se halló en 480 nm y exhibió un máximo pico de transmisión del 4%; mientras que en el rango visible de 555 a 800 nm mostró una alta transmisión de luz. Este resultado es atribuido a que el SP presenta menor pérdida de absorción en este rango del espectro electromagnético, donde la principal pérdida de fotones es debido a la dispersión de luz. Cuando el espectro de reflexión del FM autosostenido fue medido a 20°, la posición del modo localizado se desplazó hacia altas energías (472 nm). Este cambio también se observó en el espectro de reflexión teórico. La **Figura 4.12b** muestra el promedio de la BPF de los FM autosostenidos sin oxidar. Este se obtuvo aplicando la relación de dispersión solo considerando la primera zona de Broullin. Realizamos el cálculo de la BPF únicamente en una sola dimensión y en este método tomamos en cuenta ambos ángulos de medición, los cuales fueron mencionados anteriormente.

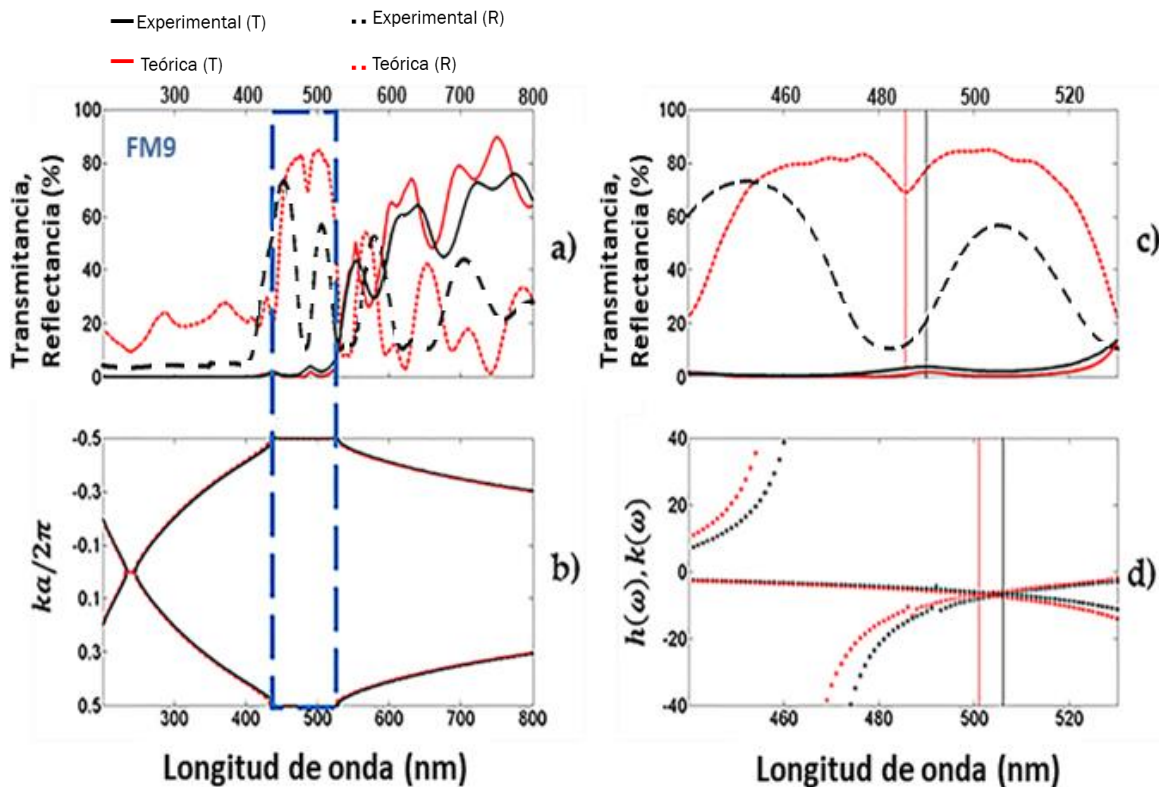


Figura 4.12. Espectro promedio de transmisión y reflexión teórico y experimental de 4 FM autosostenidos. (a) Es el espectro promedio de reflexión y transmisión teórico (gráficas rojas) y experimental (gráficas negras) de

los 4 FM autosostenidos sin oxidar, obtenidos en el rango azul; (b) es el promedio de la estructura de bandas de los mismos FM autosostenidos. (c, d) Es la comparación promedio de la posición del modo de defecto teórico y experimental, en (c) se muestra el espectro promedio de reflexión y transmisión teórico (gráficas rojas) y experimental (gráficas negras) de los 4 FM. Para el cálculo teórico de la posición del modo localizado en (d) se tomó en cuenta dos ángulos de incidencia de la luz (0 y 20 grados).

Como se mencionó anteriormente, la frecuencia del modo de defecto se puede encontrar utilizando una combinación del método de la matriz de transferencia y el método variacional. Los modos de defecto en los FM se observan como un máximo pico de transmisión^{103, 146}. Cuando la simetría de la estructura fotónica se rompe por una capa de defecto, es posible tener un estado confinado, donde los fotones quedan atrapados y no pueden salir, permaneciendo de esta forma dentro de la brecha de banda prohibida. Calculamos la frecuencia del modo de defecto para un estado antisimétrico dado que nuestras estructuras fotónicas se construyeron de la siguiente manera:

$$(HL)_8L(HL)_7$$

Las estructuras fotónicas antisimétricas basadas en SP y Si-SiO₂ poroso consisten de 31 capas, alternadas con índices de refracción altos y bajos, que posee una capa de defecto con índice de refracción bajo, y la estructura fotónica está rodeada de aire.

La posición de la frecuencia promedio del modo de defecto teórico se muestra en la **Figura 4.12d**, este se compara con el espectro promedio de transmisión y reflexión (**Figura 4.12c**). El modo de defecto se muestra como un máximo de transmisión o como un mínimo de reflexión a una longitud de onda específica, y se encuentra entre los bordes de la BPF. La posición del modo de defecto obtenido utilizando el método variacional muestra un desplazamiento de 18 nm, con respecto al resultado experimental, el cual fue obtenido empleando mediciones de reflexión a 20 grados. En este caso, la posición del modo de defecto se representa en la **Figura 4.12d** (gráfica roja discontinua). Por otra parte, utilizando el mismo método variacional, encontramos que la posición del modo de defecto esta 16 nm desplazado con respecto a la posición del modo de defecto que muestra el espectro de transmisión experimental, el cual se midió a incidencia normal. El modo localizado se muestra en la **Figura 4.12d** (gráfica negra discontinua). El método de la matriz de transferencia predijo la misma posición del modo localizado que el resultado experimental. Ambos métodos teóricos mostraran buena concordancia con los resultados experimentales.

4.7. Filtros de Si-SiO₂ poroso obtenidos en el rango UV por la variación del flujo de oxígeno.

Los espectros de transmisión (gráficas sólidas) y reflexión (gráficas discontinuas) de dos FM de Si-SiO₂ poroso autosostenidos sobre sustratos de cuarzo se muestran en la **Figura 4.13a**, se midió el espectro de reflexión y transmisión de cada filtro (FM10 y FM11). La comparación entre el espectro teórico (gráficas rojas) y el espectro experimental (gráficas negras) muestra un buen ajuste. Los espectros teóricos se obtuvieron aplicando el método de la matriz de transferencia (**ver capítulo II**), donde se consideraron ambos ángulos de medición, uno a 0°, el cual corresponde a las mediciones de transmisión, y el otro a 20°, el cual pertenece a las mediciones de reflexión. El FM que se muestra a la izquierda (**Figura 4.13a**) se oxidó aplicando una temperatura de 350 °C durante 30 min y posteriormente una mayor temperatura de oxidación a 900 °C durante 1 hora fue utilizada, el flujo de oxígeno empleado en este caso fue 1.15 SLPM. El FM que se muestra a la derecha se oxidó utilizando la misma temperatura y tiempo de oxidación mencionados anteriormente. Pero en este caso, para continuar con el proceso de oxidación, se utilizó un flujo de oxígeno de 2.21 SLPM. El FM10 exhibe una máxima amplitud de transmisión del 70%, y el FM11 muestra una máxima amplitud de transmisión del 57% en la longitud de onda del modo localizado, lo que indica que el FM11 presenta mayor pérdida de absorción que el FM10. Los FM de Si-SiO₂ poroso que se presentan en la **Figura 4.13a** muestran un máximo pico de transmisión (356 y 364 nm) y un mínimo pico de reflexión (349 nm) en el rango UV, los espectros de transmisión y reflexión que se muestran en la **Figura 4.13a** de la izquierda corresponden a un solo filtro (FM10) y los de la derecha al filtro FM11. Observamos un desajuste en la posición del modo localizado del FM entre su espectro de reflexión y transmisión, esto es debido a que las mediciones se tomaron a diferentes ángulos de incidencia.

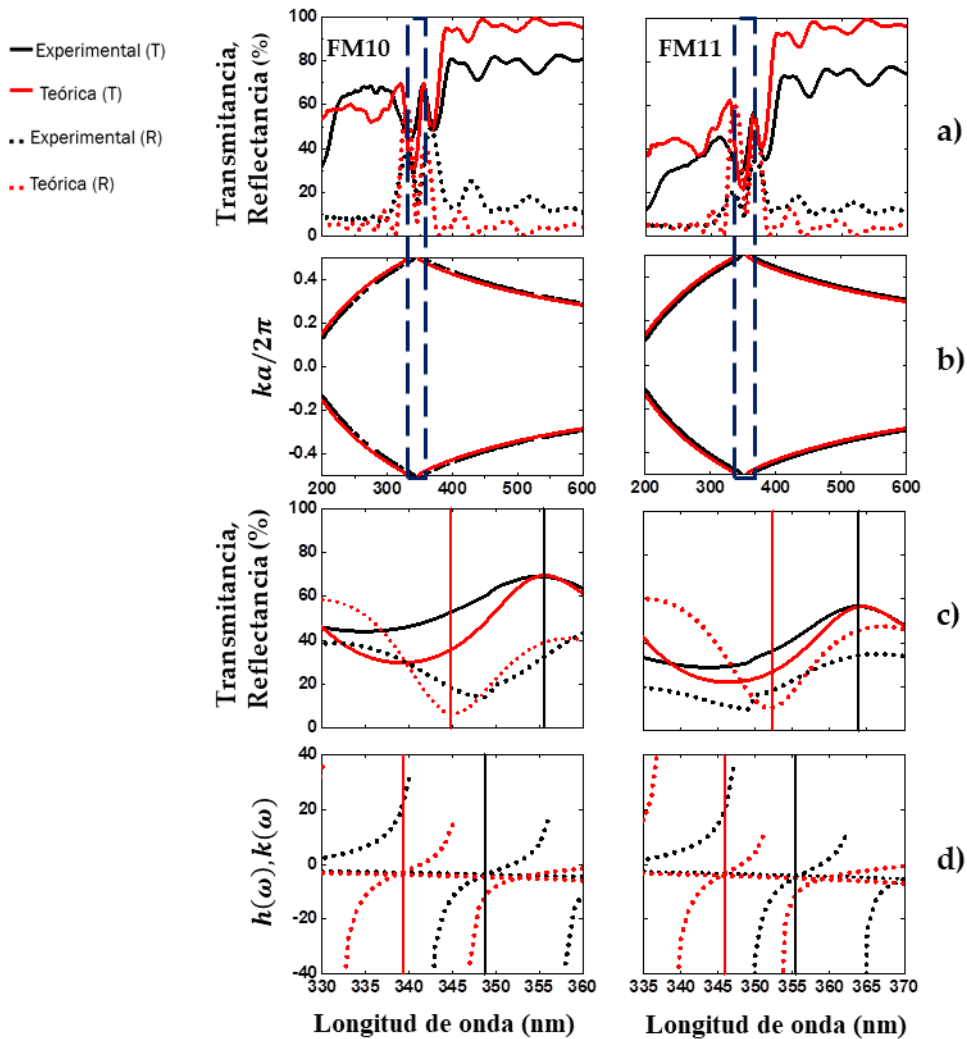


Figura 4.13. Espectros de transmisión y reflexión teóricos (gráficas rojas) y experimentales (gráficas negras) de dos FM autosostenidos en el UV, también se muestra su estructura de BPF y la posición del modo de defecto. (a) Espectros de transmisión (gráfica sólida roja y negra) y reflexión (gráfica discontinua roja y negra) teóricos (gráficas rojas) y experimentales (gráficas negras) de dos FM oxidados, diseñados en el rango UV; (b) Corresponde a la BPF (rectángulo punteado) de los dos FM. (c, d) Presentan la comparación entre la posición del modo de defecto teórico (método variacional) y experimental utilizando los espectros de transmisión (gráficas sólidas) y reflexión (gráficas discontinuas) de cada FM. En (d), se tomó en cuenta el ángulo de incidencia correspondiente a las mediciones de transmisión y reflexión (0 y 20 grados).

En la **Figura 4.13c** se muestra la comparación del espectro de transmisión y reflexión de FM de Si-SiO₂ autosostenidos en el UV, y la posición del modo de defecto, obtenido con el método variacional (**Figura 4.13d**). La posición del modo de defecto correspondiente al espectro de reflexión esta 4 nm desplazado de la posición del modo de defecto obtenido con el método variacional, el resultado se muestra en la **Figura 4.13d** (gráfica roja discontinua). En comparación con lo que se

predijo utilizando el método de matriz de transferencia, la posición del modo de defecto obtenido con el método variacional (gráfica negra discontinua, **Figura 4.13d**) esta 9 nm desplazado, respecto al espectro de transmisión experimental.

En la **Figura 4.14a** se representan los espectros de transmisión (gráficas sólidas) y reflexión (gráficas discontinuas) teóricos (gráficas rojas) y experimentales (gráficas negras) de dos FM oxidados. En este caso, el FM autosostenido de Si-SiO₂ (FM12) muestra un máximo pico de transmisión (368 nm) en el rango UV, con una amplitud del 42%. Mientras el filtro FM13 muestra un máximo pico de transmisión en 369 nm, con una amplitud del 21% (gráfica sólida roja y negra). También se muestra un mínimo pico de reflexión (349 nm) en ambos FM autosostenidos (gráfica discontinua roja y negra). Los máximos picos de los modos localizados correspondientes al espectro de transmisión son menos intensos que los FM autosostenidos mostrados en la **Figura 4.13a**. Se empleó la misma temperatura y tiempo de oxidación, para obtener los filtros en el UV que se mostraron en la **Figura 4.13a**, pero en este caso el flujo de oxígeno que se aplicó para la muestra FM12 fue de 3.39 SLPM, mientras que para la muestra FM13, fue 4.52 SLPM. El flujo de oxígeno fue incrementado gradualmente.

La **Figura 4.14c** muestra los espectros de reflexión (gráficas discontinuas) y transmisión (gráficas sólidas) teóricos (gráfica roja discontinua y sólida) y experimentales (gráfica negra discontinua y sólida), en estos se puede observar que la posición del modo localizado obtenido con el método de la matriz de transferencia está muy cercana a la posición del modo de defecto obtenido con el método variacional (**Figura 4.14d**). El método variacional se utilizó con el fin de encontrar la posición del modo de defecto entre los bordes de la BPF. Las gráficas rojas discontinuas (**Figura 4.14d**) corresponden a la posición del modo de defecto de los FM autosostenidos medidos a 20°. La posición del modo de defecto de los FM autosostenidos medidos a incidencia normal se muestran mediante las gráficas de color negro discontinuas (ver **Figura 4.14d**). Se puede observar un desajuste entre la posición del modo de defecto calculado empleando la matriz de transferencia y el método variacional (ver la línea vertical sólida de color negro y rojo que intersecta con las gráficas de la **Figura 4.14c** y **4.14d**), la línea sólida negra en ambas gráficas corresponde al cálculo de la posición exacta del modo localizado, donde se considera que las mediciones de transmisión se tomaron a 0°, mientras que la línea sólida roja corresponde al resultado del cálculo de la posición del modo de defecto de filtros medidos a 20°.

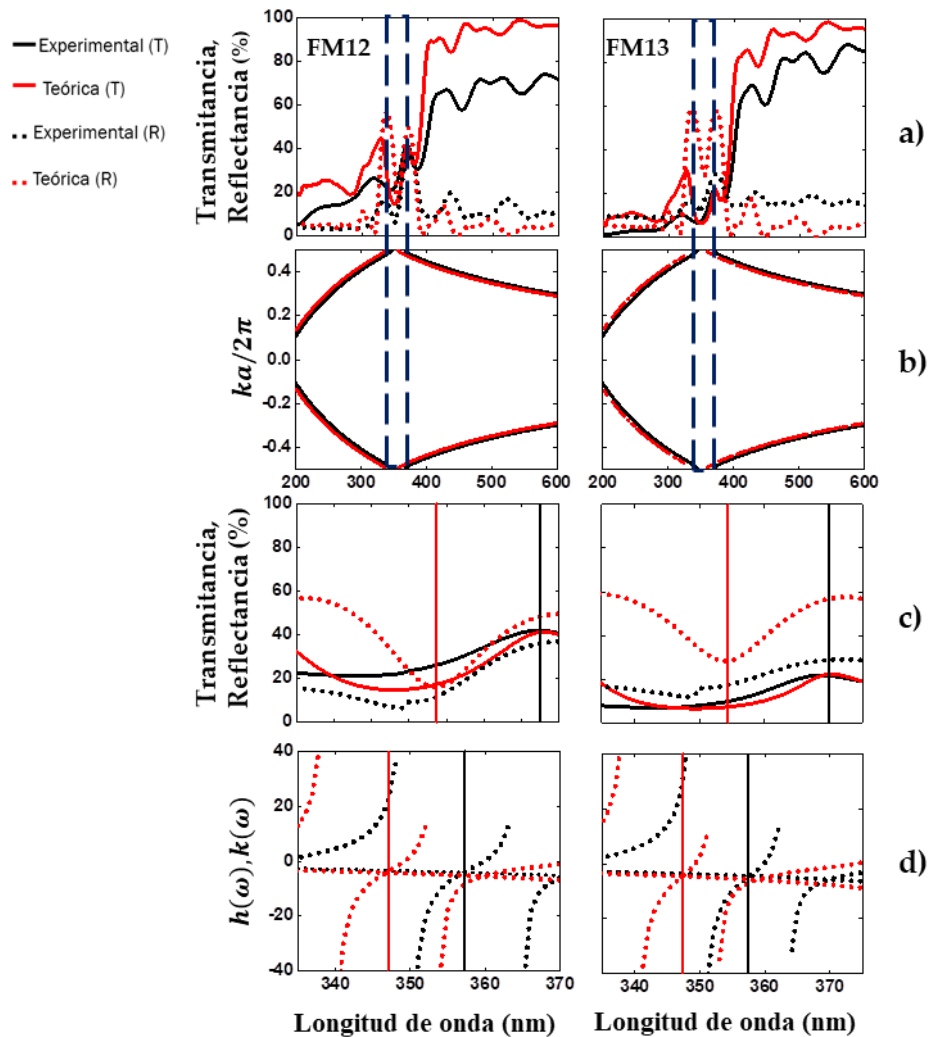


Figura 4.14. Espectro de reflexión y transmisión teórico y experimental de dos FM autosostenidos en la región del UV. Además, se muestra el intervalo de banda fotónica y la posición del modo de defecto. (a) Representa los espectros teóricos (gráficas rojas) y experimentales (gráficas negras) de reflexión (gráficas discontinuas) y transmisión (gráficas sólidas) de FM oxidados, obtenidos en el rango UV; (b) es la BPF (rectángulo punteado) de los FM autosostenidos. (c, d) Muestran la comparación entre la posición del modo de defecto teórico y experimental. Para el cálculo de la posición del modo localizado en (d), se tomó en cuenta dos ángulos de incidencia (0 y 20 grados).

4.8. Gráfica del índice de refracción de SP y Si-SiO₂ poroso.

El índice de refracción complejo (índice de refracción y coeficiente de extinción) del SP se obtuvo resolviendo la aproximación de medio efectivo de Maxwell-Garnett. En el caso del Si-SiO₂ poroso empleamos un modelo de tres componentes, el cual fue desarrollado por J.E. Lugo. La **Figura 4.15a, b** muestra los valores del índice de refracción, y la **Figura 4.15c, d** representa los

valores del coeficiente de extinción del SP y Si-SiO₂ poroso en función de la longitud de onda, obtenidos aplicando ambos modelos, respectivamente. Las gráficas sólidas de la **Figura 4.15a** corresponden al valor del índice de refracción alto (gráfica roja) y bajo (gráfica azul) del SP; por otro lado, el valor del coeficiente de extinción se muestra en la **Figura 4.15c** con las gráficas punteadas (roja y azul), estos valores se utilizaron para fabricar FM autosostenidos de SP en el rango azul. Las gráficas de diferentes colores que se muestran en la **Figura 4.15b** tienen valores del índice de refracción arriba de 1.45 y la gráfica sólida de color verde con valor del índice de refracción de bajo de 1.45, representan los índices de refracción altos y bajos de las capas individuales de Si-SiO₂ poroso (ver **Figura 4.15b**). El valor del coeficiente de extinción de las capas individuales de Si-SiO₂ poroso se muestra en la **Figura 4.15d**, el cual está por debajo de 0.1 (gráficas punteadas). Las líneas verticales punteadas de color negro que intersectan con los valores del índice de refracción complejo (**Figura 4.15**) indican los valores exactos para diseñar FM en el rango del espectro electromagnético azul y UV.

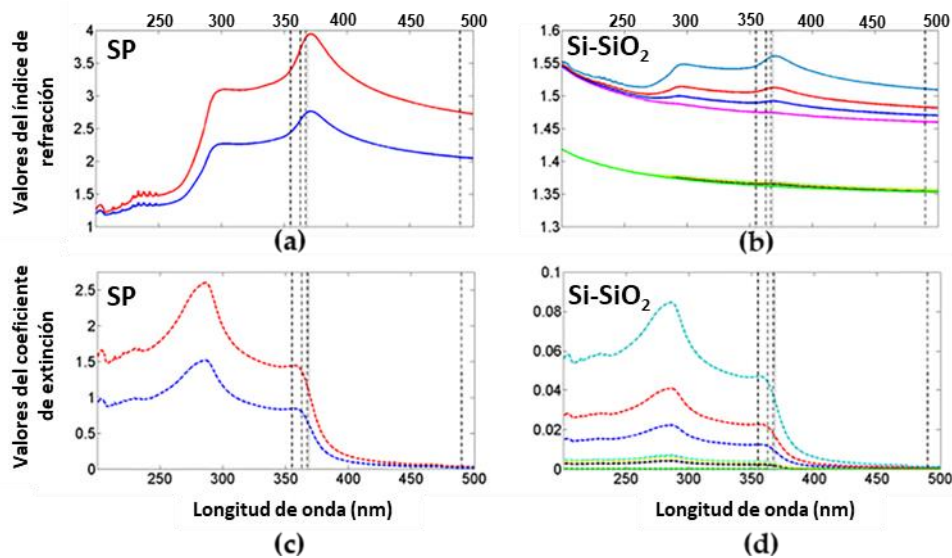


Figura 4.15. Valores teóricos del índice de refracción complejo pertenecientes a las capas individuales de SP y Si-SiO₂ poroso. (a), (b) Muestran los valores del índice de refracción para SP y Si-SiO₂ poroso, y (c), (d) representan los valores del coeficiente de extinción del SP y Si-SiO₂ poroso, respectivamente, obtenidos aplicando el modelo de Maxwell-Garnett y J. E. Lugo.

En la **Figura 4.15** se puede distinguir claramente que el valor del índice de refracción y del coeficiente de extinción correspondiente al SP sin oxidar es mayor que el valor del índice de refracción complejo del Si-SiO₂ poroso. El valor del índice de refracción y del coeficiente de extinción

disminuye, cuando el SiO₂ comienza a crecer dentro de las capas de SP. Además, como ya se había mencionado anteriormente, durante el proceso de oxidación de las capas de SP, una fracción de aire y Si es reemplazada por SiO₂, provocando una expansión de red y un decremento en la porosidad de las capas de SP, los valores teóricos calculados se muestran en la **Tabla 4.6**.

Tabla 4.6. Valores teóricos de porosidad, espesor de las capas, fracción de Si (f_{Si}) y fracción de óxido (f_{ox}) de cinco FM antes y después de someterlas al proceso de oxidación seca.

Filtro	ρ (%)	p_{ox} (%)	f_{Si} (%)	f_{ox} (%)	Espesor (nm)
FM9 (d_H)	36	-----	64	-----	$d_H = 35$
FM9 (d_L)	57	-----	43	-----	$d_L = 68.7$
FM10 (d_H)	-----	1.27	0.23	98.51	$d_H = 46.5$
FM10 (d_L)	-----	20.89	0.25	78.86	$d_L = 78.0$
FM11 (d_H)	-----	1.34	0.78	97.88	$d_H = 47.9$
FM11(d_L)	-----	20.83	0.15	79.02	$d_L = 78.8$
FM12 (d_H)	-----	1.44	1.42	97.14	$d_H = 47.7$
FM12 (d_L)	-----	20.87	0.22	78.91	$d_L = 78.8$
FM13 (d_H)	-----	1.67	2.92	95.41	$d_H = 47.5$
FM13 (d_L)	-----	20.76	0.01	79.23	$d_H = 78.1$

Conociendo el valor del índice de refracción de las capas individuales del FM autosostenido, es posible estimar su espesor teórico, ajustando el espectro de transmisión y reflexión experimental con su espectro teórico (utilizando el método de la matriz de transferencia). Los valores del espesor que se presentan en la **Tabla 4.6** corresponden al espesor teórico de diferentes FM. Por otro lado, un aumento en el espesor de los FM oxidados (FM10, FM11, FM12 y FM13) es presentado después de que la estructura de SP se sometió a un proceso de oxidación seca (modificando el flujo oxígeno).

Además, el espesor del FM oxidado (FM10) se obtuvo empleando mediciones de SEM (ver **Figura 4.1b**). El espesor que se obtuvo aplicando el método de la matriz de transferencia y mediciones de SEM muestra una diferencia de algunos pocos nanómetros, ambos resultados dan un valor aproximado del espesor de cada capa individual, las cuales conforman el FM oxidado.

Asimismo, el camino óptico se modificó como consecuencia de la disminución del índice de refracción y al crecimiento del espesor físico.

4.9. Análisis de pérdida de fotones de los FM, diseñados en el rango azul y UV.

Los FM centrados en la región del infrarrojo y visible, donde el SP es casi transparente han sido extensamente estudiados. Las pérdidas de absorción en este rango del espectro electromagnético juega un papel mucho menos importante que otros mecanismos de pérdida, tales como la dispersión de la luz en los poros y en la interfaz entre cada capa^{84, 147}; sin embargo, en el rango UV-VIS ambos mecanismos de pérdida deben considerarse. Hemos estudiado las pérdidas por absorción y por dispersión Rayleigh en los FM centrados en el UV. Con el objetivo de realizar este estudio, calculamos el espectro de absorbancia teórico y experimental en el rango UV-VIS aplicando la ley de Beer-Lambert. La **Figura 4.16** representa el espectro de absorbancia de tres FM autosostenidos sobre substratos de cuarzo antes y después del proceso de oxidación seca (variando el tiempo de oxidación). La gráfica de color rojo representa la absorbancia teórica, y la gráfica de color negro muestra la absorbancia experimental correspondiente a los FM autosostenidos, fabricados en la región del VIS (**Figura 4.16a**). Los espectros de absorbancia de los FM fabricados en la región UV se muestran en la **Figura 4.16b**; la gráfica de color azul corresponde al espectro de absorbancia teórico, mientras que la gráfica de color negro pertenece al espectro de absorbancia experimental; los espectros de absorbancia tanto teóricos como experimentales presentan el mismo orden de magnitud. Se puede observar claramente una disminución de la absorción en el FM oxidado, atribuido a la presencia de dióxido de silicio (SiO_2) dentro de las capas de SP, esto es porque el SiO_2 se le considera un material transparente en este rango de longitudes de onda; además, no posee coeficiente de extinción en esta región del espectro electromagnético.

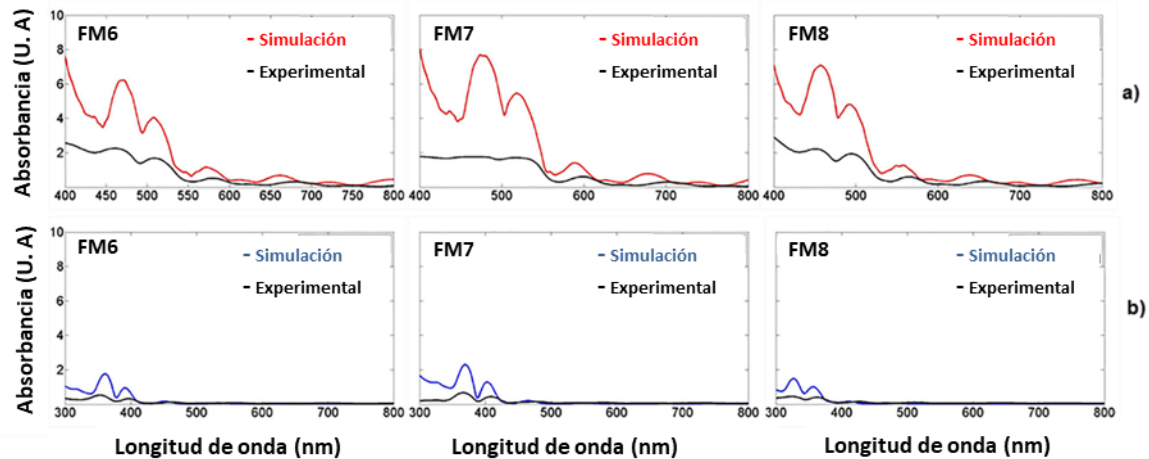


Figura 4.16. Comparación de los espectros de absorbancia teóricos y experimentales de tres FM sobre sustrato de cuarzo. (a) Representa los espectros de absorbancia teóricos (gráfica roja) y experimentales (gráfica negra) en el rango VIS y (b) muestra los espectros de absorbancia teóricos (línea azul) y experimentales (línea negra) de los mismos FM, pero en el rango UV.

Las pérdidas ópticas del SP en el rango VIS y UV son principalmente atribuidas a la absorción de luz. Estas pérdidas impiden la fabricación de filtros de SP en el rango UV, las pérdidas por absorción se pueden disminuir, si la estructura de SP se oxida térmicamente en ambiente de oxígeno^{9, 54}. La **Figura 4.17** muestra el espectro de absorbancia teórico (a) y experimental (b) de diferentes FM autosostenidos, fabricados en el rango VIS y UV. En esta figura se observa el espectro promedio de absorción teórico y experimental, correspondiente a 4 FM diseñados en el VIS (FM9), claramente se distingue que la absorción es dominante en el rango VIS y UV, mientras que, en el rango infrarrojo, las pérdidas por absorción no juegan un papel importante. Algunos autores han reportado que las pérdidas ópticas en la región del infrarrojo se deben principalmente a la dispersión de la luz^{84, 147}.

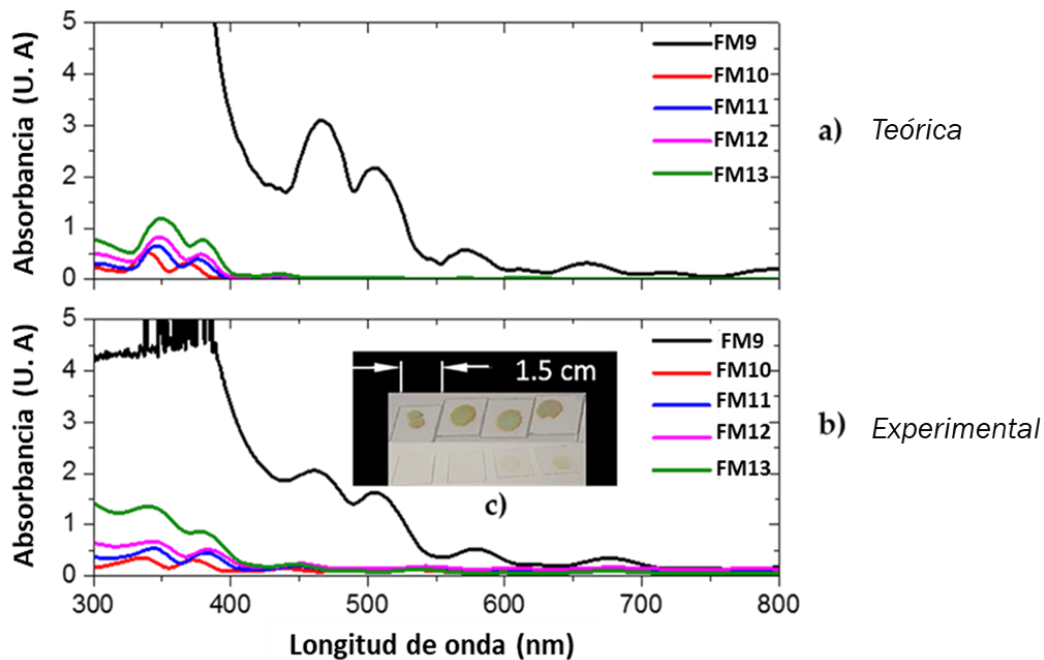


Figura 4.17. Espectros de absorbancia teóricos y experimentales de FM autosostenidos en el rango UV y azul. a) Corresponde al espectro de absorbancia teórica de FM fabricados en el rango UV (gráfica verde, rosa, azul y roja) y azul (gráfica negra), mientras que b) representa los espectros de absorbancia experimentales en el rango UV (gráfica verde, rosa, azul, y roja) y azul (gráfica negra). En la parte superior del inserto c) se presentan 4 FM sin oxidar sobre sustrato de cuarzo y en la parte inferior se muestran 4 FM de Si-SiO₂ poroso.

En la **Figura 4.17a** (Muestras FM10-FM13) se muestran los espectros de absorción teóricos de cuatro FM oxidados, y en la **Figura 4.17b** se presenta el espectro de absorción experimental de los mismos cuatro FM oxidados, los cuales fueron obtenidos aplicando diferentes flujos de oxígeno durante el proceso de oxidación. Se observa claramente en estas gráficas que cuando el flujo de oxígeno es incrementado, los FM exhiben un incremento en la absorción. El espectro de absorbancia de los FM oxidados muestra menor pérdida óptica atribuida a la absorción. Se puede observar claramente que la amplitud de la absorción disminuyó más del 70% en el rango UV y casi desapareció por completo en el rango VIS, después de la oxidación seca. Se obtuvo un buen ajuste de los espectros de absorción teóricos y experimentales en el rango VIS y UV.

Como mencionamos anteriormente, el modo de defecto de los FM de SP presenta un desplazamiento de la longitud de onda (131 nm) hacia altas frecuencias, puesto que los FM de SP se sometieron a un proceso de oxidación seca en ambiente de oxígeno. Pero también, se presenta

un desplazamiento de la longitud de onda (13 nm) hacia bajas frecuencias, en el momento en que un mayor flujo de oxígeno de 4.52 SLPM es aplicado durante el proceso de oxidación. Además, los FM de Si-SiO₂ poroso exhiben menos amplitud en su espectro de transmisión y reflexión dentro del rango UV. En consecuencia, un mayor flujo de oxígeno no permite que las partículas de oxígeno se incorporen en la estructura de SP. Por lo tanto, hay una menor formación de SiO₂ en la estructura del FM, y como resultado se puede apreciar claramente un aumento de la absorción óptica.

En este trabajo también se realizó el análisis teórico de las pérdidas por absorción y dispersión de Rayleigh, en la longitud de onda del modo localizado, para realizar este análisis utilizamos la ecuación de Breit-Wigner, la cual fue modificada por Miller, esta ecuación nos permite obtener el tiempo de vida de los fotones y a su vez las pérdidas por fotones, específicamente en la posición del modo localizado¹⁰⁴⁻¹⁰⁵. La ecuación de Breit-Wigner modificada por Miller se utilizó con el fin de ajustar una lorentziana (gráfica verde) al espectro de transmisión experimental del modo localizado (gráfica azul) como una función de la energía (ver **Figura 4.18**). El proceso de oxidación seca modificó la posición del modo localizado y también agudizó el ancho de banda de la longitud de onda resonante del FM, esto se puede observar claramente en la **Figura 4.18**. En la **Tabla 4.7** se encuentran los valores del tiempo de vida de los fotones, y la pérdida de fotones en la longitud de onda del modo localizado de los tres FM fabricados en el rango VIS y UV.

Tabla 4.7. Tiempo de vida de los fotones en el rango VIS y UV.

Filtro	Tiempo de vida de los fotones en el VIS (ps)	Tiempo de vida de los fotones en el UV (ps)	Pérdida de fotones en el VIS (cm⁻¹)	Pérdida de fotones en el UV (cm⁻¹)
FM6	0.016	0.0355	2083	939
FM7	0.014	0.0434	2381	768
FM8	0.016	0.031	2083	1075

De acuerdo con los datos mostrados en la **Tabla 4.7** descubrimos que el tiempo de vida de los fotones en el rango VIS es menor que el tiempo de vida de los fotones en el rango UV. Esto conlleva a que las pérdidas de fotones en el rango UV disminuyen más del 50% en comparación con las pérdidas de fotones en el rango VIS.

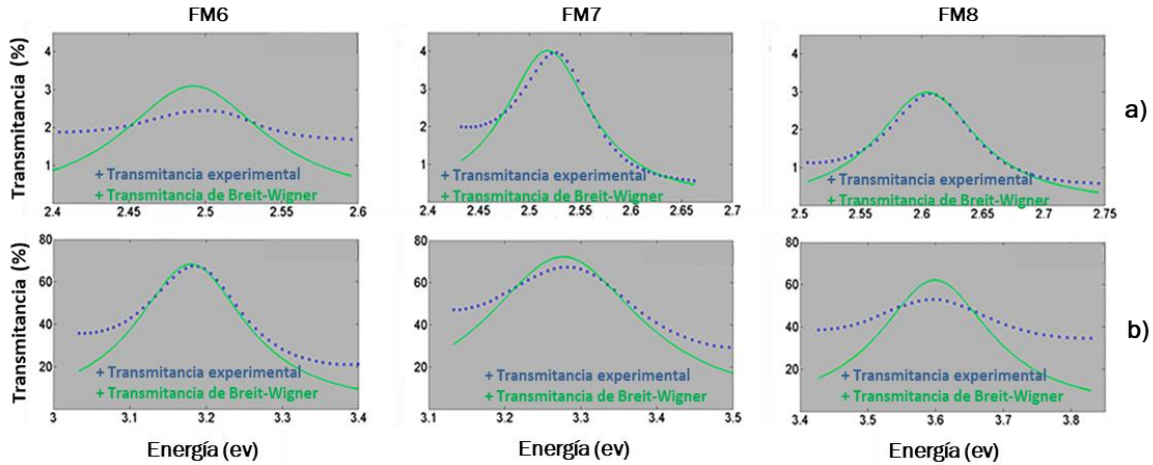


Figura 4.18. Comparación del espectro de transmisión del modo localizado experimental (gráfica azul) con su espectro de transmisión calculado por medio de la ecuación de Breit-Wigner modificada por Miller (gráfica verde) para tres FM que se encuentran sobre sustratos de cuarzo. (a) Representa el espectro de transmisión del modo localizado para el rango VIS y (b) muestra el espectro de transmisión del modo localizado en el rango UV.

A medida que incrementa la relación entre el tamaño de la estructura porosa y la longitud de onda, la dispersión de luz debería ser más notable en el rango UV. De este modo, la dispersión podría limitar el rendimiento máximo de los componentes en el UV, que se diseñen con el enfoque propuesto en este trabajo.

Para estimar las pérdidas de fotones ocasionadas por la dispersión Rayleigh antes y después de la oxidación de FM aplicamos un modelo de dispersión mecánico cuántico que toma en cuenta el desorden de la estructura porosa, el cual permite estimar la tasa total de dispersión Rayleigh del modo fundamental del FM¹⁰⁴. Este modelo trata las características de la estructura de SP como una conglomeración de hilos de Si-c con un radio típico de a_{\perp} y longitud típica de a_{\parallel} , donde los hilos comienzan a tener fluctuaciones y se alejan de una forma cilíndrica. Debido a estas fluctuaciones en la constante dieléctrica, la dispersión Rayleigh es un parámetro importante como un mecanismo de pérdida de energía. En este modelo, los parámetros $a_{\perp\parallel}$ deben ser más pequeños que el período de los FBD, es decir $a_{\perp\parallel} < d_H, d_L$ (vea el capítulo II para obtener más detalles).

La estimación de la dispersión de Rayleigh en el rango UV es sencilla. Dado que, la fracción de Si-c es inferior al 1% en las muestras FM6, FM7 y FM8; por lo tanto, podemos inferir que todas las pérdidas ópticas (α) en el rango UV se deben solo a la dispersión de Rayleigh. Después de

emplear el modelo mecánico cuántico, los niveles de dispersión Rayleigh en promedio son más bajos en el rango UV que en el rango VIS por un 20%. Las pérdidas ópticas por dispersión Rayleigh en promedio contribuyen hasta un 55% en el rango VIS. Todos los resultados obtenidos se resumen en las **Tablas 4.8 y 4.9**.

Tabla 4.8. Parámetros para obtener las pérdidas por dispersión Rayleigh en el rango UV

Filtro	p	$1 - p$	$a_{\perp}(m)$	$a_{\parallel}(m)$	$\langle(\delta\varepsilon)^2\rangle_V(m^3)$	ε^*	$\omega_0\left(\frac{1}{s}\right)$	$D(\omega_0)\left(\frac{s}{m^3}\right)$	$\alpha_{RSL}\left(\frac{1}{cm}\right)$
FM6	0.10	0.9	5.5E-9	6.3E-08	2.3E-23	2.0	5.5E15	3.3E05	939
FM7	0.09	0.91	5.5E-9	9.0E-08	3.1E-23	2.1	4.8E15	2.6E05	768
FM8	0.13	0.87	5.5E-9	7.9E-08	3.7E-23	2.0	5E15	2.6E05	1075

Tabla 4.9. Parámetros para obtener las pérdidas por dispersión Rayleigh en el rango VIS.

Filtro	p	$1 - p$	$a_{\perp}(m)$	$a_{\parallel}(m)$	$\langle(\delta\varepsilon)^2\rangle_V(m^3)$	ε^*	$\omega_0\left(\frac{1}{s}\right)$	$D(\omega_0)\left(\frac{s}{m^3}\right)$	$\alpha_{RSL}\left(\frac{1}{cm}\right)$
FM6	0.46	0.54	2.5E-9	4.9E-08	1.5E-22	5.4	3.9E15	7.3E05	974
FM7	0.44	0.56	2.5E-9	7.1E-08	2.1E-22	5.8	3.9E15	8E05	1347
FM8	0.49	0.51	2.5E-9	6.3E-08	1.9E-22	5.3	3.9E15	6.8E05	1277

La razón por la cual la dispersión Rayleigh es menor después de la oxidación se debe principalmente a que el promedio aritmético de las fluctuaciones promedio en el volumen de la constante dieléctrica del SiO₂ poroso es 1/6 del SP; lo mismo ocurre con la densidad de estados cuyo valor promedio disminuye 2/5 (**ver capítulo II**). Los otros dos factores en la ecuación 19 (**capítulo II**) que aumentan después de la oxidación son ω_0^2 y ε^{*-2} , el primero incrementa por un factor de 1.7 y el segundo contribuye a un aumento de 7.3. Por lo tanto, en promedio debemos esperar que las pérdidas por dispersión de Rayleigh después de la oxidación disminuyan en un factor de $1 - 1.7 \times 7.3 \times 2/30 \approx 0.20$. Incluso, si consideramos que las pérdidas de absorción son cero en el rango UV, el mismo resultado se cumple, es decir, hay más pérdidas por dispersión Rayleigh en el rango visible que en el UV.

A partir de estos resultados, podemos concluir que la oxidación seca ayuda a reducir las pérdidas por absorción y por dispersión en la región UV; formando SiO₂ en la superficie de los filamentos de Si, a lo largo de la estructura porosa, de esta forma el óxido se introduce perfectamente en los poros; esto es posible, puesto que el tamaño de la partícula de oxígeno es de

276 pm. Los filamentos de Si se engruesan debido a que parte de Si es convertido en SiO₂ y el espesor físico de cada capa de SP crece. La cantidad de SiO₂ crecido en los filamentos de SP depende de la temperatura y el tiempo de oxidación empleado.

El SiO₂ se considera un material transparente a longitudes de onda larga y corta; por esta razón, el coeficiente de extinción es casi insignificante. El cambio del índice de refracción de estructuras de SP oxidadas es el resultado de la formación de SiO₂ dentro de la matriz de Si; el Si que posee un índice de refracción de alrededor de 3.5 es consumido para formar SPO y a la vez parte del aire con un índice de refracción igual a 1 es reemplazado por SiO₂, reduciendo de esta forma el tamaño de poro. Los valores del índice de refracción de Si y SiO₂ son reportados en la literatura¹³².

4.10. Mecanismo teórico para sintonizar la responsividad de un fotodetector de banda ancha en el rango UV con Filtros de Microcavidades de Si-SiO₂ poroso.

La capacidad de respuesta en un fotodetector ideal es proporcional a la potencia de luz a la entrada, siendo el factor proporcional: la denominada eficiencia cuántica (η), la cual es una función de la reflexión de la luz (R) en la superficie, la fracción de pares electrón-hueco que contribuyen efectivamente a la fotocorriente (ζ), la absorción de luz (α) en el bulto del material, la profundidad (d) del fotodetector y la longitud de onda de la luz.

En este trabajo propusimos sintonizar la responsividad de un fotodetector comercial cambiando R . Esto se lleva a cabo colocando un FM sobre un fotodetector comercial, donde en la superficie, la respuesta de la reflexión espectral del FM modifica completamente la respuesta espectral de la reflexión original del fotodetector comercial. La reflexión del FM depende de los valores del índice de refracción (n_H y n_L) y de los espesores (d_H y d_L), así como de los valores del índice de refracción y del espesor de la capa del defecto. Inicialmente, los FM fueron fabricados de SP con la finalidad de filtrar la luz azul. Esto significa que los valores del índice de refracción de las capas fueron controlados por las porosidades y en estas permanecen nanoestructuras de Si-c; estos parámetros son elegidos con el propósito de que los FM respondan a una región particular del espectro de luz. Sin embargo, nuestro objetivo principal era lograr la sintonización de la

responsividad en la región UV utilizando un filtro basado solo en Si. Sin embargo, no es posible utilizar los FM sensibles a la luz azul para este propósito, ya que las nanoestructuras de Si-c absorben fuertemente la luz en la región UV y azul. Este fenómeno de absorción es equivalente a tener una reflexión del 100% en la superficie del fotodetector. Por lo tanto, la eficiencia cuántica y, en consecuencia, la responsividad, tiende a cero. El proceso de oxidación ayuda a evitar este problema de dos maneras: primero, dado que hay un cambio de fase, de Si-c a SiO₂, los valores del índice de refracción de las capas disminuyen, desplazando la respuesta del filtro hacia la región UV. En segundo lugar, existe mucho menos absorción de luz en la banda UV del filtro. Por otra parte, el valor del flujo de oxígeno determina la concentración de SiO₂, los valores del índice de refracción de las capas y, en consecuencia, la respuesta espectral del filtro. La respuesta espectral de los filtros contiene solo un estado fotónico, conocido como estado localizado representado como un pico resonante en el espectro de reflexión o transmisión. Este es un estado que modifica drásticamente la responsividad. En consecuencia la concentración de SiO₂ determina la posición final del estado localizado y su amplitud de reflexión y transmisión.

4.11. Sintonizado óptico de la fotocorriente y responsividad de un fotodetector comercial con Filtros de Microcavidad.

Se diseñaron filtros de Si-SiO₂ poroso en el UV con la finalidad de sintonizar la fotocorriente de un fotodetector comercial de banda ancha (GVGR-T10GD) que posee un rango de detección de 300 a 510 nm. La **Figura 4.19** presenta la medición de la fotocorriente del fotodetector comercial sin (gráfica verde) y con filtros (gráfica de color amarillo, naranja, gris, negra, roja, azul y rosa). Los filtros modifican la fotocorriente del fotodetector mostrando solo un máximo de fotocorriente en el rango UV-A, este máximo corresponde al modo localizado de los filtros de Si-SiO₂ poroso que se encuentran posicionados entre 345 y 389 nm. Los filtros de Si-SiO₂ poroso cortan el rango de fotocorriente de 300 a 340 nm, y de 300 a 370 nm, también de 300 a 380 nm para el caso de la fotocorriente sintonizada que se llevó a cabo con los filtros FM6, FM7, FM8, los resultados se muestran en la **Figura 4.19a** (filtros obtenidos por la variación del tiempo de oxidación); por otro lado la sintonización de la fotocorriente que se llevó a cabo con los filtros FM10, FM11, FM12, FM13 cortan el rango de fotodetección del fotodetector de 300 a 350 nm (ver **Figura 4.19c**). Por lo tanto,

en el rango de longitudes de onda corta, los fotones son absorbidos y no contribuyen a la fotocorriente de salida, mientras que en el rango VIS, los fotones que tiene luz de longitud de onda aproximadamente de 400 a 510 nm son detectados por el fotodetector y por lo consiguiente contribuyen a la fotocorriente de salida. Además, la modulación de la fotocorriente del fotodetector comercial con filtros de Si-SiO₂ poroso mostró un decaimiento en el rango UV, que se atribuye a la amplitud de transmisión que posee el FM, esta amplitud disminuye conforme aumenta el flujo de oxígeno (ver **Figura 4.19c**).

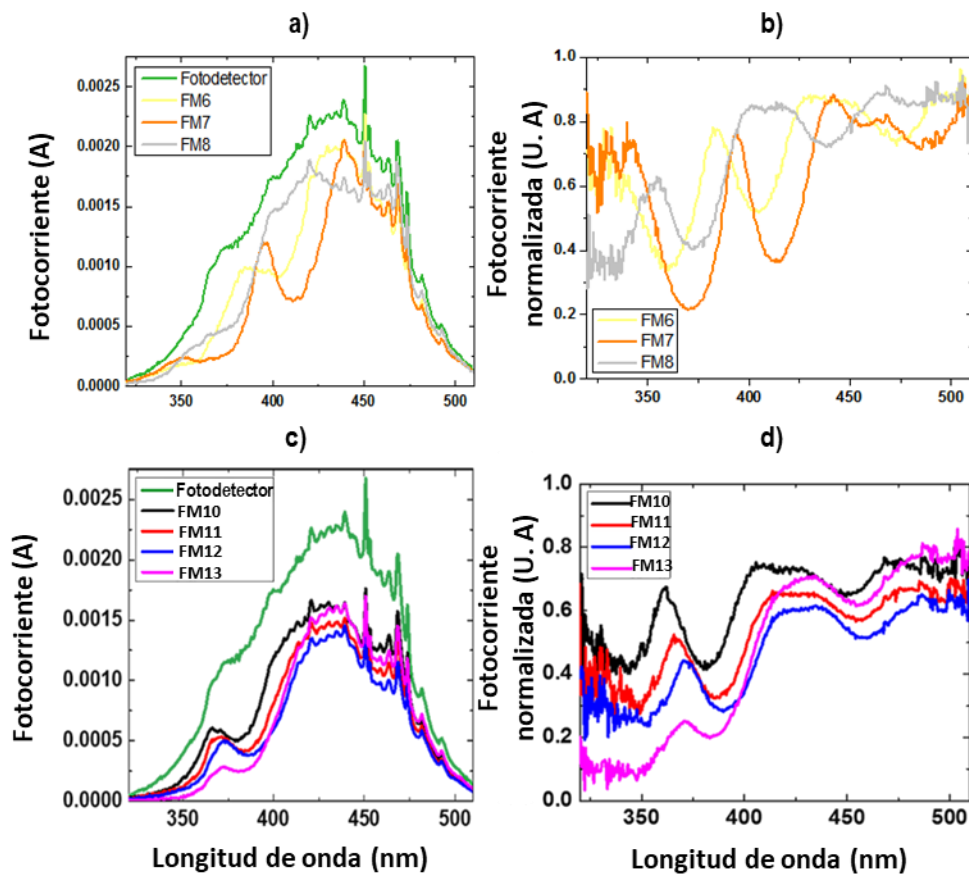


Figura 4.19. Espectros de fotocorriente de un fotodetector comercial con y sin filtros de Si-SiO₂ porosos. (a) y (b) Muestran el espectro de la fotocorriente de un fotodetector comercial (gráfica de color verde) y su fotocorriente modulada con filtros de Si-SiO₂ poroso (gráfica de color amarillo, naranja, gris, negra, roja, azul y rosa), (b) y (d) representan la fotocorriente normalizada de diferentes filtros de Si-SiO₂.

La **Figura 4.19b, d** muestra la fotocorriente normalizada de un fotodetector comercial modulado con filtros de Si-SiO₂ poroso. Se puede observar en la **Figura 4.19d**, que el máximo pico

de la fotocorriente en la región del UV va disminuyendo, por una disminución de la amplitud en el modo localizado del filtro. Por otra parte, la **Figura 4.19b** muestra que el filtro FM6 y FM7 tienen la misma amplitud en la fotocorriente, sin embargo el filtro FM8 presenta un decaimiento en la fotocorriente en la banda UV-A, dado que el fotodetector tiene un rango de detección limitado en esta zona, no es posible apreciar claramente el máximo de fotodetección (ver **Figura 4.19a**).

Los espectros de responsividad se obtuvieron utilizando una lámpara de xenón de 150 W como fuente de luz, un monocromador con un rango de longitudes de onda de luz de 300 a 510 nm y una fuente Keithley (2460) con la finalidad de polarizar el fotodetector comercial con 5V. La responsividad se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{inc}}$$

Donde R representa la responsividad del fotodetector sintonizada con filtros de Si-SiO₂ porosos, I_{ph} es la fotocorriente en amperios y P_{inc} es la potencia de la lámpara de Xenón en Watts. La responsividad del fotodetector sin y con filtros Si-SiO₂ poroso se obtuvieron en el rango de 300 a 510 nm. El resultado se muestra en la **Figura 4.20**.

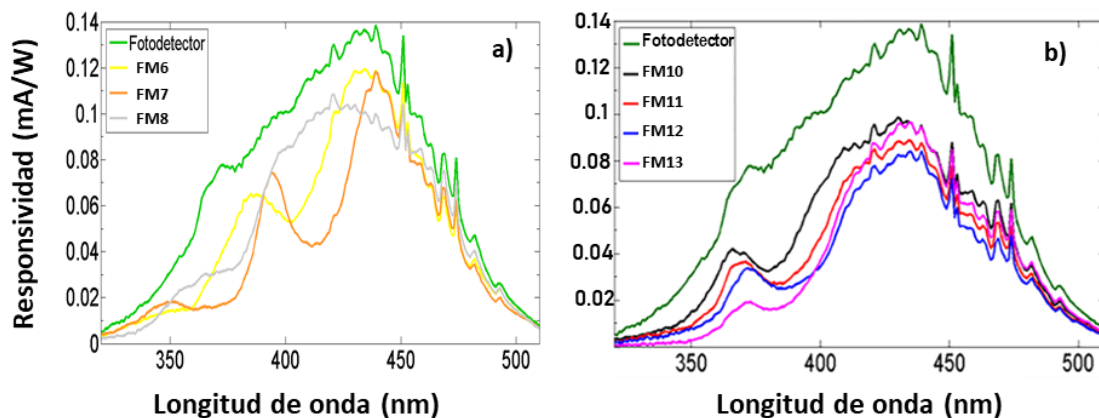


Figura 4.20. Comparación del espectro de responsividad de un fotodetector comercial sin y con filtros de Si-SiO₂ poroso fabricados utilizando diferentes tiempos de oxidación y flujos de oxígeno. (a) Representa el espectro de responsividad de un fotodetector sin (gráfica verde) y con filtros de Si-SiO₂ (gráfica amarilla, naranja y gris), en donde el tiempo de oxidación empleada para fabricarlos fue de 1 hora (gráfica naranja y amarilla) y dos horas (gráfica gris) de oxidación. (b) Muestra el espectro de responsividad del fotodetector comercial sin (gráfica verde) y con filtros (gráfica negra, roja, azul y rosa), en estos filtros se aplicaron diferentes flujos de oxígeno, con el fin de que mostrarán una máxima respuesta en el UV.

La responsividad del fotodetector comercial se modificó utilizando diferentes filtros de Si-SiO₂ poroso. El espectro de responsividad disminuye cuando se colocaron filtros de Si-SiO₂ poroso sobre el fotodetector comercial, los cuales poseen una baja transmisión en la banda UV. Sin embargo, se observó un máximo pico de detección en el rango UV-A que corresponde al modo localizado del FM. Adicionalmente, en el rango VIS, se observó un aumento de la responsividad cuando se utiliza el filtro FM13. Esto es atribuido al aumento de la transmisión del filtro en ese rango de longitudes de onda. Nos dimos cuenta que la forma de la responsividad es la misma que el de la fotocorriente. Asimismo, observamos que la sensibilidad del fotodetector con filtro es menor que el fotodetector sin filtro. Además, se puede observar claramente que el fotodetector comercial se vuelve más selectivo a longitudes de onda corta cuando se utilizan filtros de Si-SiO₂ poroso para el filtrado de la luz de diferentes longitudes de onda (300 a 510 nm), estos filtros estrechan el ancho de banda de responsividad del fotodetector comercial, mostrando solo un máximo de responsividad correspondiente al modo localizado de la microcavidad dentro del rango UV-A.

La máxima transmisión que presenta el modo localizado de la microcavidad fue dominante en el rango UV-A, permitiendo que los fotones con alta energía sean colectados por el fotodetector provocando un máximo de responsividad en la banda UV.

Conclusiones

En este trabajo, los filtros interferenciales dieléctricos en el UV se lograron mediante anodización electroquímica, seguido de dos etapas de oxidación seca. El método empleado para obtener filtros en el UV es fácil, barato y muy rápido comparado con otros métodos. El espesor de cada capa individual que constituye el FM dieléctrico en el UV es preciso y uniforme, y el tiempo de fabricación de estos filtros dieléctricos es mucho más corto que otros métodos. Además, la infraestructura que se utiliza para obtener filtros en el UV con el sistema de depósito físico en fase vapor es costosa, y la técnica de depósito asistida por iones es costosa y lenta. Por otra parte, las películas de óxido obtenidas con estos métodos no muestran suficiente estabilidad térmica, ya que la estructura de las películas de óxido se convierte fácilmente de amorfa a policristalina y reacciona con el substrato de Si. A continuación, se enlistan las siguientes conclusiones de este trabajo:

❖ Se diseñaron y fabricaron FM de Si-SiO₂ poroso sobre substratos de cuarzo (como membranas autosostenidas) y sobre substratos de Si en el rango UV, todos los FM se fabricaron inicialmente a base de SP^{54, 123}.

❖ La estructura de bandas de los filtros fueron medidas utilizando espectroscopía de reflectancia y transmitancia. El modelado teórico se llevó a cabo empleando el método de la matriz de transferencia, mediante un programa realizado en Matlab, el ajuste entre los resultados teóricos y experimentales fue bastante bueno.

❖ A partir de los espectros experimentales de reflexión y transmisión, se puede observar un modo localizado dentro de la BPF en la región azul y UV. Las mediciones de SEM muestran claramente, la existencia espacial de una capa de defecto. Teóricamente confirmamos la naturaleza misma de este modo y damos por hecho que los modos localizados se encuentran en los FM.

❖ Existe un desplazamiento óptico de la posición del modo localizado hacia longitudes de onda corta (región UV), después de la oxidación seca. Además del desplazamiento de la longitud de onda del modo localizado, encontramos un aumento en la amplitud del espectro de transmisión en el rango UV, el desplazamiento de la longitud de onda y el aumento de la amplitud de la transmisión es atribuido a la presencia de SiO₂ en el FM.

❖ Las dos etapas de oxidación seca presentadas en este trabajo han demostrado ser muy efectivas para obtener estructuras fotónicas complejas, como FM en la región UV. La importancia de la etapa de pre-oxidación en el proceso de oxidación seca es la estrategia del crecimiento térmico de óxidos de buena calidad en Si. Por otra parte, la estabilidad mecánica de las capas oxidadas se conservó, aun después de la segunda etapa de oxidación, esto fue evidente en las mediciones de SEM.

❖ La disminución del índice de refracción es el origen del desplazamiento de la posición del modo localizado, mientras que el decremento del coeficiente de extinción está relacionado con una disminución severa de la absorción de luz, lo que conlleva a tener menos pérdidas ópticas.

❖ Se demostró que las pérdidas por dispersión Rayleigh antes de la oxidación son mayores que después de la oxidación. Este resultado implica que el proceso de oxidación no solo ayuda a disminuir las pérdidas de absorción sino también las pérdidas por dispersión.

❖ La posición y la amplitud del modo localizado del FM se pueden manipular y ajustar en el rango UV, aplicando diferentes flujos de oxígeno y tiempos de oxidación durante el proceso de oxidación seca, estos dos parámetros determinan la razón de crecimiento del SiO₂. Se logró modular la responsividad de un fotodetector, obteniendo una respuesta espectral que coincide con el espectro de transmisión del filtro UV. Por lo tanto, es posible modificar la respuesta del fotodetector y hacerlo más selectivo en el rango UV-A mediante el uso de filtros de Si-SiO₂ poroso en el UV, esta modificación consiste en un cambio en la responsividad, la cual encaja con el modo localizado del FM en el UV-A.

Una contribución significativa en este trabajo es que los FM están basadas únicamente en Si. Esta contribución es muy importante, ya que los fotodiodos de Si y las celdas solares, ahora pueden trabajar solo en la región UV.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación hemos dado un ejemplo específico sobre cómo podemos beneficiarnos del estrecho contraste que existe en el índice de refracción de los FM de Si-SiO₂ poroso, con la finalidad de reducir la responsividad de un fotodetector de banda ancha en la región UV. Además, como se describió anteriormente, se han propuesto enfoques similares para modular la responsividad de un fotodetector. Sin embargo, según nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se realiza la modulación de los fotodetectores dentro del rango UV.

Trabajo a futuro

Como trabajo a futuro, la modulación de la responsividad podría ser mejorada utilizando filtros Rugate, estos filtros podrían ser implementados o integrados en fotodetectores basados en Si para lograr una mejor sensibilidad a la luz UV. Los filtros Rugate podrían exhibir un único y máximo pico en todo el rango de detección del fotodetector en el UV, ya que se ha reportado que los filtros Rugate tienen una BPF estrecha y las oscilaciones laterales en cada lado de estos filtros son más pequeñas que otros tipos de filtros⁴⁸.

Otras posibles aplicaciones de los FM son introducir puntos cuánticos dentro de los filtros de Si-SiO₂ poroso, con el propósito de que sus espectros de emisión coincidan con el modo localizado del FM. De esta manera, mejoraríamos y modularíamos la fotoluminiscencia en el rango de UV, ajustando experimentalmente el modo localizado del FM. Por otro lado los filtros de Si-SiO₂ poroso pueden emplearse como recubrimientos antirreflejantes^{28, 148}, con el fin de mejorar la eficiencia y la fotocorriente de celdas solares. La disminución de la reflexión y el aumento de la transmisión en los filtros UV podrían aumentar la eficiencia de celdas solares en el rango de altas energías. Esto podría lograrse si el filtro UV alcanza una alta transmisión, muy cercana al 100%.

Se sabe que los fotodetectores de Si tienen una amplia respuesta, por esta razón los FM de Si-SiO₂ podrían implementarse con el fin de hacerlos más selectivos. Con el paso del tiempo, la integración de estos filtros UV en fotodetectores de SP puede ser una realidad, así como dispositivos emisores de luz UV basados solo con tecnología de Si y SiO₂.

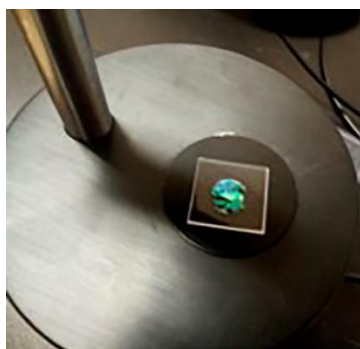
En el futuro, sería posible utilizar este método de oxidación para fabricar guías de onda, filtros de Fibonacci, microcavidades múltiples y filtros Rugate; adicionalmente, los FM podrían utilizarse como sensores de vibración debido las propiedades piezoeléctricas que posee el SiO₂. La obtención de FM en el UV expande el campo de la investigación sobre estructuras fotónicas basadas en Si.

Para concluir, los filtros de Si-SiO₂ poroso en el UV (FM6, FM7, FM8, FM10, FM11 y FM12) podrían aplicarse como UV hot mirrors o UV bandpass filters, ya que estos exhiben más del 70% de la luz transmitida en la banda UV-VIS. Mientras tanto, el filtro FM13 se puede utilizar como un UV blocking filter, puesto que corta la mayor parte de la luz UV, y muestra una amplitud de transmisión máxima del 80% en el rango VIS-IR.

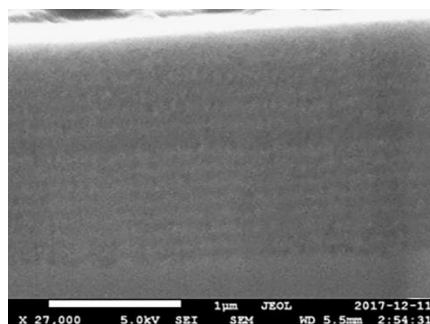
ANEXO

Anexo A. Fabricación de una microcavidad de SP para el censado de etanol.

En la **Figura 1** se muestra un Filtro de microcavidad (FM) autosostenido sobre substrato de cuarzo con dimensiones de 1.6 cm x 1.6 cm (centímetros), este cuenta con un área de 1 cm². La **Figura 1b** muestra una imagen de SEM de alta resolución de la sección transversal del FM que se encuentra sobre substrato de Si tipo p⁺, esta imagen también se mostró anteriormente en la **Figura 4.1a**. Las capas de baja porosidad se muestran en color gris, y las capas que tiene alta porosidad se muestran en color gris oscuro, también se puede observar un defecto que se encuentra entre dos FBD. Las porosidades utilizadas para diseñar los FM en la región del azul son 39% y 74 %, y los espesores para cada capa fueron $d_H=30.2$ nm (nanómetros) y $d_L=64.6$ nm. Estos parámetros fueron obtenidos por mediciones de gravimetría. De acuerdo a estos valores, el FM tiene un espesor total de 1.5 μ m (micrómetros), sin embargo mediante SEM obtenemos como resultado que el espesor total del FM es de 1.6 μ m con espesores de las capas de $d_H=35$ nm y $d_L=68.75$ nm. Estos valores encontrados son del mismo orden de magnitud que los que se obtuvieron por gravimetría con una diferencia en los espesores de las capas de 4.8 nm. Los valores encontrados mediante mediciones de SEM fueron utilizados en los cálculos teóricos.



(a)



(b)

Figura 1. Esta figura muestra la membrana de un FM que se encuentra sobre substrato de cuarzo y la medición de SEM de la sección transversal del FM sobre substrato de Si tipo p⁺. En (a) se observa la membrana de un FM sobre substrato de cuarzo, la cual es utilizada para mediciones de censado; y en (b) se observa la sección transversal de un FM que se encuentra sobre substrato de Si tipo p⁺ que posee en total 31

capas. Se observa claramente la existencia un FM y el contraste que existe entre los índices de refracción. La membrana cuenta con un área de 1 cm².

Anexo B. Índice de refracción de SP utilizando la ecuación de Bruggeman.

Los valores teóricos y experimentales de los espesores y porosidades se muestran en la **Tabla 1**. Los valores experimentales fueron obtenidos aplicando el método de gravimetría, estos valores fueron utilizados para calcular el índice de refracción utilizando la aproximación de medio efectivo de Bruggeman. En este caso el índice de refracción se empleó como un parámetro libre con el fin de fijar el espectro de transmisión experimental y de esta manera encontrar los valores teóricos del índice de refracción. Una vez que se logra un buen ajuste, utilizamos los valores del índice de refracción y la ecuación de medio efectivo de Bruggeman para determinar la porosidad.

Tabla 1. Comparación teórica y experimental de los valores de porosidad para dos diferentes capas dieléctricas.

Teórico		Experimental	
Porosidad (%)	Índice de refracción	Porosidad (%)	Índice de refracción
50	2.06342 - 0.049064i	39%	3.4
66	1.9903 - 0.025293i	74%	1.62

Anexo C. Estructura de bandas de una microcavidad de SP.

La estructura de bandas fue determinada por medio de mediciones de transmitancia de los FM de SP utilizando un espectrómetro de fibra óptica (Stellarnet), con una resolución de 0.5 nm. La **Figura 2a** (vista superior) muestra la comparación teórica y experimental del espectro de transmisión del FM. En general, el ajuste que se realizó fue muy bueno, y en ambos casos, observamos que la absorción del SP a longitudes de onda cortas es muy notable; sin embargo, incluso con la fuerte absorción que presenta el SP en este rango del espectro electromagnético, es posible distinguir un modo localizado en 472 nm (gráfica discontinua) y un modo extendido en 750 nm (gráfica sólida). En la **Figura 2a** (vista inferior) se muestra la estructura de bandas teórica del FM. Aquí observamos la existencia de una brecha de banda prohibida fotónica dentro de la primera zona de Brillouin, donde la luz no puede propagarse. Los bordes de la brecha de banda prohibida fotónica teórica y experimental se encuentran entre 423 nm y 498 nm (rectángulo color morado). Experimentalmente, el modo localizado se encuentra entre estos bordes, exactamente en 472 nm. La **Figura 2b** (vista superior) muestra el intervalo de la brecha de banda prohibida fotónica de 450 nm a 500 nm. El

modo localizado teórico está posicionado en 482 nm, y este valor es calculado utilizando una combinación de un método variacional y el método de la matriz de transferencia. La **Figura 2b** (inferior) muestra el espectro teórico y experimental que fue obtenido anteriormente, pero en este caso el espectro de transmisión se obtuvo en un rango estrecho. El espectro teórico fue graficado en el rango de 450 nm a 500 nm. En esta gráfica, se puede observar la posición del modo localizado, el cual fue teóricamente calculado con el método variacional, el resultado se muestra en la **Figura 2b** (vista superior)¹⁰³ y este es comparado con la posición del modo localizado obtenido utilizando la matriz de transferencia (**Figura 2b** inferior)¹⁶. El método de la matriz de transferencia predice que la posición del modo localizado está desplazada 2 nm con respecto a la posición del modo localizado obtenido experimentalmente, mientras el método variacional empleado pronostica que la posición del modo localizado esta desplazado 10 nanómetros de la posición del modo localizado experimental.

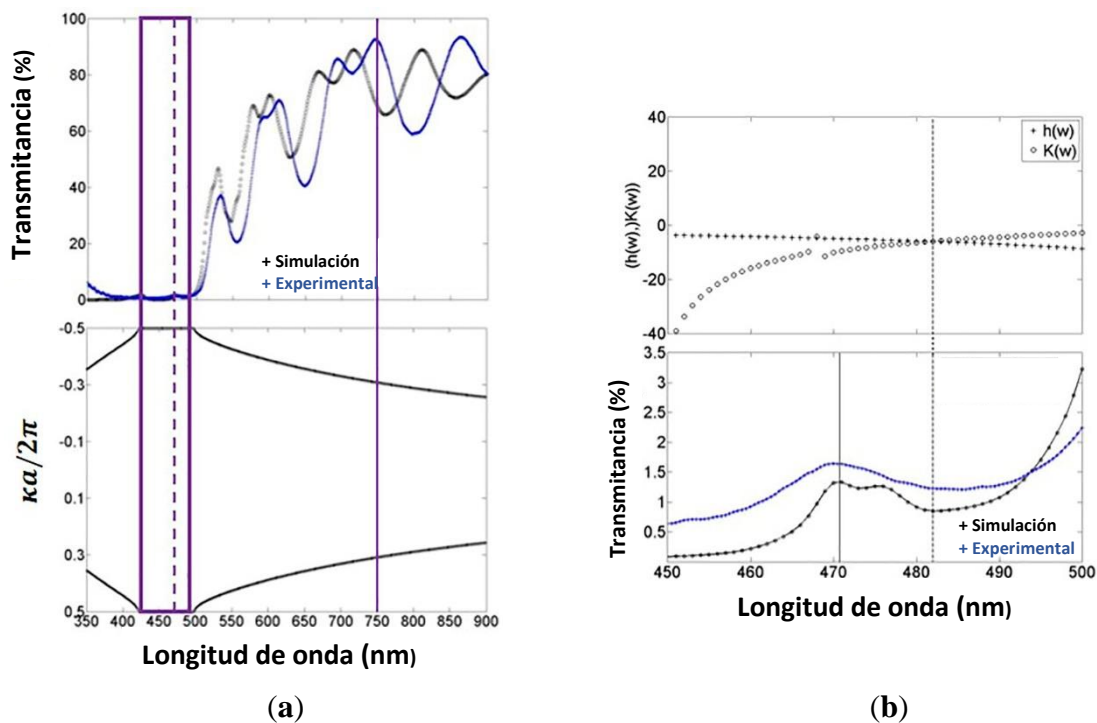


Figura 2. Comparación de la estructura de bandas con la posición del modo localizado calculado teóricamente. En (a) se muestra el espectro de transmisión teórico y experimental de un FM obtenido en la región del visible e infrarrojo, su modo localizado se encuentra en 472 nm (gráfica discontinua) y la banda fotónica prohibida (rectángulo color morado); y (b) comparación de ambos valores de la posición del modo localizado teórico y su valor experimental, el cual fue obtenido con el espectro de transmisión. Para el cálculo de la brecha de banda prohibida (**Figura 2a** inferior) y el modo localizado (**Figura 2b** superior), utilizamos el promedio del índice de refracción complejo y su valor absoluto dentro de todo el rango de longitudes de onda de nuestro interés.

Anexo D. Censado de etanol en un FM de SP.

Hemos seguido la evaporación de etanol empleando un espectrómetro de fibra óptica y una aplicación de captura de pantalla con una resolución de 10 ms (milisegundos), las mediciones fueron obtenidas de 350 nm a 900 nm. La **Figura 3** muestra los resultados de las mediciones de censado para dos concentraciones de etanol diferentes una a 70% y la otra a 35%. Se realizó un promedio de las tres mediciones de censado para cada concentración de etanol. El promedio correspondiente de cada concentración se comparará en dos paneles separados. (a) Este panel pertenece a 0 ms (etanol líquido) y (b) para 60 ms (etanol evaporado). Podemos ver que los promedios de las mediciones al principio (0 ms) y al final (60 ms) son estadísticamente iguales. El error estándar (marcado con la franja color negro) engloba ambos promedios. Podemos hipotetizar que la posición inicial y final de la membrana es causada por el estrés mecánico, durante la infiltración de líquidos como la desorción de etanol, estas son la principal razón de las fluctuaciones en la amplitud de transmisión y en la posición de la longitud de onda, esto se puede observar en la **Figura 3a, b**.

La **Figura 3c** muestra el resultado del censado de alcohol al 70%, desde 0 ms hasta 60 ms (milisegundos). Se puede observar un desplazamiento hacia la región del infrarrojo de aproximadamente 17 nm y 43 nm para el modo localizado (i) y el modo extendido (ii), respectivamente, estos modos inicialmente se posicionan en 472 nm y 750 nm. Una vez que los picos del modo se desplazan de su posición inicial; después de unos segundos, ambos modos regresan a sus posiciones iniciales y recuperan sus valores iniciales.

En la **Figura 3d**, presentamos las mediciones de censado de etanol al 35% con la misma ventana de tiempo. Se observa un corrimiento en el espectro de transmisión del FM hacia longitudes de onda largas. En ambos casos, el modo localizado y el modo extendido se desplazan primero hacia longitudes de onda largas (infiltración de etanol líquido) y luego hacia longitudes de onda cortas (evaporación de etanol).

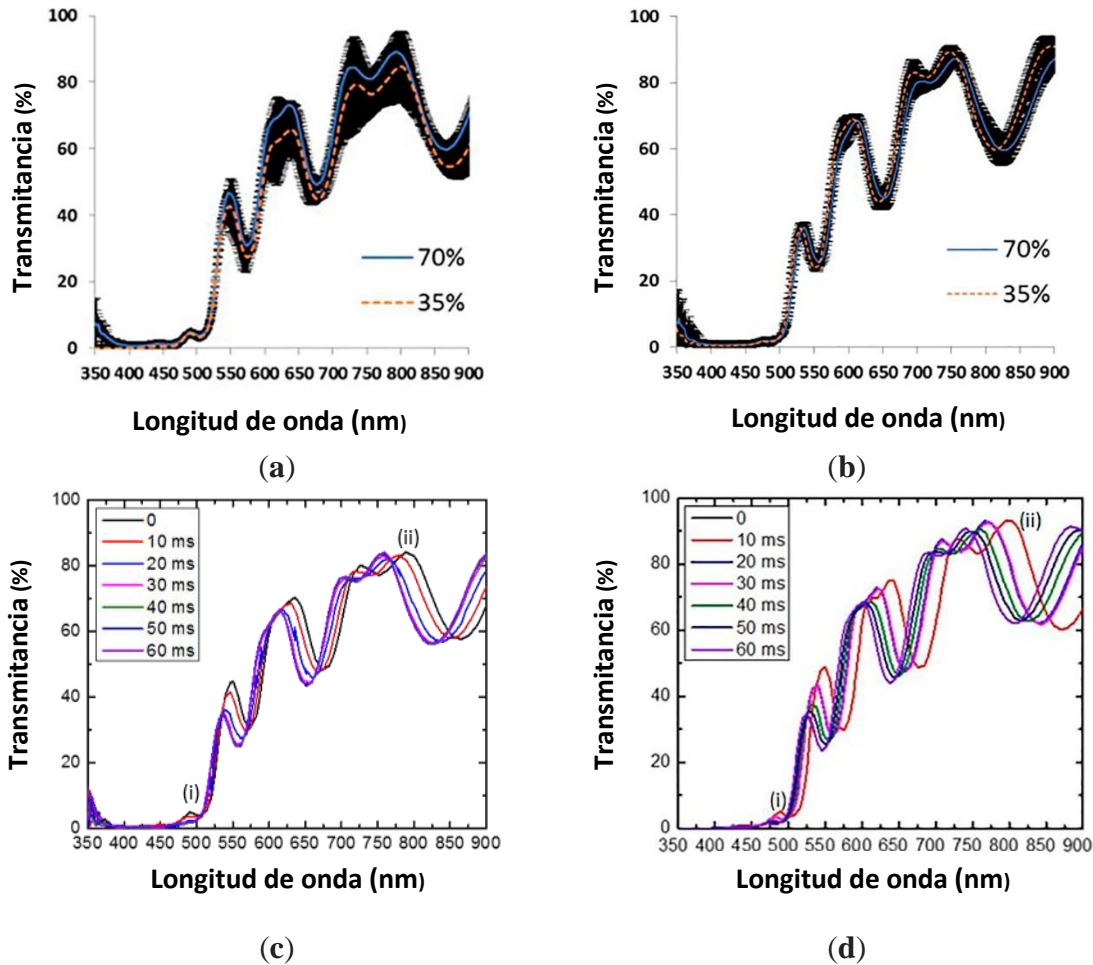


Figura 3. Resultados de las mediciones de censado para dos diferentes concentraciones de etanol (70% y 35%). (a) Espectro de transmisión promedio (tres mediciones para cada concentración) a 0 ms. (b) Espectros de transmisión promedio (tres mediciones para cada concentración) a 60 ms. La zona de color negro representa el error estándar de las mediciones. En ambos casos, el promedio de las mediciones de transmitancia se encuentra dentro de la banda de error, lo que significa que ambos picos del modo comienzan y terminan en la misma posición de longitud de onda. (c) Mediciones de censado de etanol con concentraciones de 70 %, en esta se puede observar un corrimiento de la longitud de onda hacia bajas frecuencias; (d) Lo mismo que (c) pero con una concentración de alcohol del 35%.

En la **Figura 4a**, presentamos las mediciones de censado de espectroscopia resuelta en tiempo de evaporación de etanol con concentraciones de 70% y 35%. Se puede observar que el cambio de fase tiene lugar durante 60 ms. La primera etapa es la fase líquida, donde los poros se encuentran llenos de etanol, y un desplazamiento del modo localizado hacia el infrarrojo es observado. Después comienza la evaporación de etanol y en consecuencia la posición de la longitud de onda del modo localizado cambia hacia el azul. El acrónimo C1 que se muestra en la **Figura 4** representa la fase vapor-líquido con una concentración de etanol al 70%; la evaporación tiene un comportamiento más lineal con el tiempo, que en el caso de la concentración de etanol al 35%

(acrónimo C2), la cual posee una respuesta no lineal. Cuando finaliza la evaporación del etanol los poros vuelven a estar llenos de aire, por lo que el modo localizado vuelve a la banda azul en ambos casos. La comparación de la cinética de la evaporación de etanol para el modo extendido se muestra en la **Figura 4b**, como antes se mencionó esta tiene un comportamiento más lineal para una concentración de etanol al 70% (acrónimo C1) y un comportamiento no lineal para el etanol al 35% (acrónimo C2). En la respuesta no lineal del etanol al 35% pueden influir tres posibles mecanismos. Uno puede ser el aire húmedo de la atmósfera. Dado que el experimento se realizó en el laboratorio en condiciones atmosféricas, así que la evaporación del alcohol induce a una caída de temperatura local (en el sustrato) que puede originar la condensación de agua (del aire). Otro parámetro crítico es la alta densidad superficial volumétrica del SP que, cuando se combina con el cambio de fase, podría mejorar el efecto refrigerante y, finalmente, la presencia local del azeótropo de etanol y agua (tensión superficial no lineal). Las principales diferencias entre ambos resultados son que el proceso de evaporación de etanol al 70% tiene lugar en 60 ms. Mientras que para una concentración de etanol baja, el proceso de velocidad de desplazamiento de longitud de onda hacia el azul es más lento durante los primeros 30 ms y entonces iguala la velocidad de desplazamiento de la longitud de onda hacia el azul para una alta concentración de etanol. En este caso en particular, el agua agregada se evapora junto con el etanol dentro una ventana de tiempo de 30 ms. En el caso del modo extendido, el desplazamiento de la longitud de onda es mayor, aproximadamente 43 nm, en este rango de longitudes de onda, un pequeño cambio en el índice de refracción hace una gran diferencia en el desplazamiento de la longitud de onda.

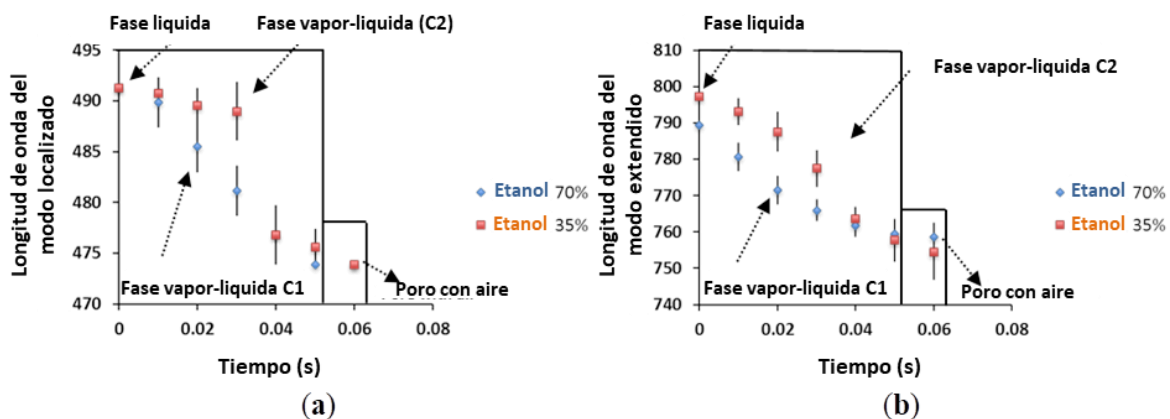


Figura 4. Comparación de la evaporación de etanol de un modo localizado y un modo extendido con concentraciones de 70% y 35% en función del tiempo. (a) Muestra el desplazamiento del modo localizado como una función del tiempo atribuido a la evaporación de etanol para concentraciones de 70% y 35%. (b)

Desplazamiento del modo extendido hacia su posición inicial en función del tiempo causado por el cambio de fase de líquido a vapor con concentraciones de etanol 70% y 35%.

Las diferencias de presión de vapor entre el agua y el etanol tienen lugar en la cinética de evaporación, esto se muestra en la **Figura 4a, b**. El comportamiento del proceso de desorción se describe mediante una isoterma de desorción, donde la influencia de la presión de vapor en la velocidad de desorción es muy notable. Este comportamiento se observa en la **Figura 4a, b**, donde se puede observar una pérdida de la linealidad al final del proceso; este mecanismo es característico de las isotermas de adsorción y desorción.

La presión de vapor de la mezcla de agua y etanol se exhibe en la **Figura 5**, este diagrama se obtuvo aplicando la ley de Raoult. El gráfico muestra que un aumento en la fracción molar del etanol incrementa la presión de vapor en la mezcla. Por lo tanto, es natural que la velocidad de desorción aumente para la mezcla de etanol al 70%. Este aumento de la desorción se puede ver en la **Figura 4a, b** (acrónimo C1), donde la evaporación de etanol es más rápida que la concentración de etanol al 35% (acrónimo C2). En el último caso, la desorción es más notable en los primeros 30 ms que en los últimos 30 ms.

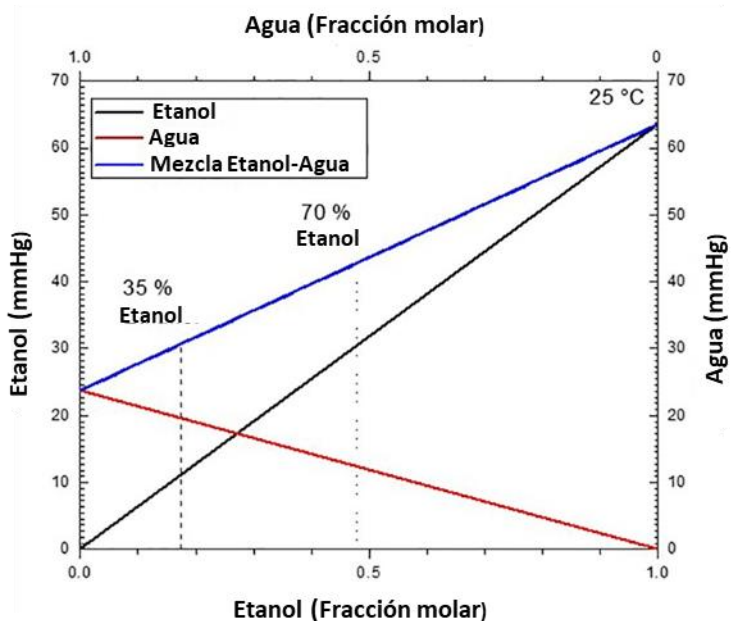


Figura 5. Presiones de vapor en función de la fracción molar para etanol (línea negra), agua (línea roja) y la mezcla de agua y etanol (línea azul) a 25 °C. La presión de vapor de la mezcla para concentraciones de etanol al 35% y 70% están indicados con las líneas punteadas.

Anexo E. Discusiones y conclusiones.

Diseñamos y fabricamos la membrana de un FM basado en silicio poroso (SP). La estructura de bandas se obtuvo por medio del espectro de transmisión y teóricamente utilizando el método de la transferencia de matriz, el espectro teórico ajustó muy bien los experimentos. En el espectro de transmisión se puede observar la banda fotónica prohibida y un estado localizado. Para asegurarnos de que esto sea cierto, calculamos la banda fotónica prohibida del FM y la posición teórica del estado localizado. El cálculo teórico dio como resultado que la posición del modo localizado tiene una diferencia de 10 nm con respecto al valor obtenido experimentalmente (472 nm). La concordancia entre los intervalos de banda prohibida teórica y experimental también fue muy buena. El análisis teórico es muy necesario para asegurarse de que efectivamente se ha creado un modo localizado dentro de la banda fotónica. La mayoría de los estudios de sensado que emplean modos localizados como referencia, con el fin de censar diferentes soluciones son estudios completamente experimentales o en determinados casos solo calculan el espectro de transmisión, lo cual no es suficiente para llevar a cabo un estudio profundo de sensado. Por otro lado los modos superficiales también aparecen dentro de la banda fotónica, estos se pueden observar como picos agudos en el espectro de transmisión. Un ejemplo de este tipo de sensor se describe en la referencia ¹⁴⁹, la cual también es una membrana de SP. No obstante, el mecanismo para excitar el estado de superficie requiere el uso de la técnica ATR (attenuated total reflection) que convierte el mecanismo de sensado más complicado. Otro tipo de sensor es mencionado en la referencia¹⁵⁰, donde un FM, de SP que se encuentra sobre sustrato de Si fue utilizado como sensor. Este sensor fue empleado con el objetivo de detectar etanol y acetona en fase vapor en diferentes concentraciones. El desplazamiento de la longitud de onda para diferentes niveles de etanol en fase vapor fue pequeño comparado con nuestros resultados. Un estudio del sensado de etanol y tolueno en fase vapor colocados sobre un filtro Rugate ha sido reportado. Los autores reportan que es posible monitorear el espectro de reflectancia en dos diferentes regiones del filtro, para llevar a cabo este proceso el filtro fue químicamente estampado por APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) y PFPS (pentafluorophenyl dimethylchlorosilane), las mediciones muestran dos picos máximos en el espectro de reflectancia en 623 nm y 795 nm para cada filtro Rugate, uno corresponde al PFPS y el otro al APTES. La posición del pico de reflectancia en la región del APTES se mantiene constante y actual como una referencia interna hacia el máximo pico de reflectancia del PFPS; en el proceso, el espectro de reflectancia fue monitoreado en función del tiempo.

En este trabajo se presenta un método de censado, el cual nos permite observar la evaporación de etanol con diferentes concentraciones. La técnica utiliza un espectrómetro de fibra óptica con una resolución de longitud de onda de 0,5 nm y una aplicación de captura de pantalla con una velocidad de muestreo de 10 ms. La infiltración de etanol produce un desplazamiento de la longitud de onda hacia el infrarrojo en todo el espectro de transmisión, después un desplazamiento de la longitud de onda hacia el azul tiene lugar, una vez que la evaporación de etanol comienza. Monitoreamos el desplazamiento de dos longitudes de onda particulares (modo localizado y extendido) posicionadas en 472 nm y 750 nm.

También hemos demostrado que el uso de un estado localizado no es obligatorio en esta técnica de detección. Un modo extendido puede llevar a cabo el mismo trabajo. Esto es porque el espectrómetro de fibra óptica nos proporciona todo el espectro de transmisión con una resolución de 0,5 nm. Actualmente, los espectrómetros de fibra óptica se han vuelto muy pequeños y accesibles, lo que abre la posibilidad de integrarlos con FM u otros tipos de estructuras fotónicas.

Otro punto importante a destacar es que casi todos los dispositivos de detección basados en FM tienen un modo localizado dentro de la región del infrarrojo cercano¹⁵¹⁻¹⁵⁴. Esto es debido a que las nanoestructuras de SP no absorben la luz en estas longitudes de onda. Sin embargo, al entrar en la región visible, la absorción de luz comienza a desempeñar un papel importante, disminuye el ancho de la banda fotónica prohibida y la longitud resonante del modo localizado. Esto se manifiesta claramente en nuestros experimentos. Teóricamente y por mediciones de SEM sabemos que hemos logrado un modo localizado, donde la amplitud y ancho de banda son pequeños. Esto es porque el modo localizado está posicionado en la banda azul (472 nm) donde la absorción de luz no puede ser despreciada. Sin embargo, esto es suficiente para mostrar nuestro esquema de detección. Decidimos hacer experimentos en esta región de alta absorción de luz para demostrar que es posible expandir el ancho de banda de trabajo óptico de FM basados en SP. En el futuro, mejoraremos las características ópticas (amplitud y ancho de banda) del modo localizado en la región azul y probablemente en la región UV, pero manipulando cuidadosamente la oxidación de las nanoestructuras de SP. La vida útil del material que se consideró para este desarrollo potencial (incluso en unas pocas horas) es suficiente para un filtro desechable (pero preciso). Será un dispositivo de bajo costo que puede ser fácilmente adaptado a algún otro dispositivo óptico o

eléctrico para desarrollar un transductor en todo el rango de longitudes desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano.

En conclusión, presentamos las mediciones de censado de espectroscopía resuelta en tiempo de evaporación de etanol con concentraciones de 70% y 35%. Se mostró que el cambio de fase dura alrededor de 60 ms. La primera etapa es la fase líquida, donde los poros están llenos de etanol. Por consiguiente la longitud de onda del modo localizado cambia de posición con el tiempo, después de que el etanol se comienza a evaporar como consecuencia de un decremento del índice de refracción. En particular, seguimos un modo localizado (472 nm) y un modo extendido (750 nm) del FM y observamos que ambos modos presentan un cambio en su posición hacia el rojo, cuando el etanol se infiltra en el FM y cuando comienza la evaporación del etanol, se revierte la dirección del corrimiento de la longitud de onda. Estos resultados demuestran que estas estructuras fotónicas, más la técnica espectroscópica pueden usarse como una técnica de censado con suficiente sensibilidad y selectividad. El trabajo a futuro estará dirigido a mejorar la resolución temporal de esta técnica con la idea de rastrear la cinética de evaporación del agente sensor.

Referencias

1. Uhlir Jr, A., Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal* **1956**, 35 (2), 333-347.
2. Canham, L. T., Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied physics letters* **1990**, 57 (10), 1046-1048.
3. Vincent, G., Optical properties of porous silicon superlattices. *Applied Physics Letters* **1994**, 64 (18), 2367-2369.
4. Ho, K.; Chan, C. T.; Soukoulis, C. M., Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures. *Physical Review Letters* **1990**, 65 (25), 3152.
5. Meade, R. D.; Brommer, K. D.; Rappe, A. M.; Joannopoulos, J., Existence of a photonic band gap in two dimensions. *Applied Physics Letters* **1992**, 61 (4), 495-497.
6. Joannopoulos, J.; Johnson, S.; Winn, J.; Meade, R., *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. Princeton Univ Press. Princeton: 2008.
7. Striemer, C.; Fauchet, P., Dynamic etching of silicon for broadband antireflection applications. *Applied physics letters* **2002**, 81 (16), 2980-2982.
8. Berger, M.; Arens-Fischer, R.; Thönissen, M.; Krüger, M.; Billat, S.; Lüth, H.; Hilbrich, S.; Theiss, W.; Grosse, P., Dielectric filters made of PS: advanced performance by oxidation and new layer structures. *Thin Solid Films* **1997**, 297 (1-2), 237-240.
9. Morales, F.; García, G.; Luna, A.; López, R.; Rosendo, E.; Díaz, T.; Juárez, H., UV distributed Bragg reflectors build from porous silicon multilayers. *Journal of the European Optical Society-Rapid publications* **2015**, 10.

10. Reece, P.; Léron del, G.; Zheng, W.; Gal, M., Optical microcavities with subnanometer linewidths based on porous silicon. *Applied physics letters* **2002**, *81* (26), 4895-4897.
11. Do, T. C.; Bui, H.; Van Nguyen, T.; Nguyen, T. H., A microcavity based on a porous silicon multilayer. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, *2* (3), 035001.
12. Torres-Costa, V.; Martín-Palma, R.; Martínez-Duart, J., Optical characterization of porous silicon films and multilayer filters. *Applied Physics A* **2004**, *79* (8), 1919-1923.
13. Mescheder, U.; Khazi, I.; Kovacs, A.; Ivanov, A., Tunable optical filters with wide wavelength range based on porous multilayers. *Nanoscale research letters* **2014**, *9* (1), 427.
14. Charrier, J.; Le Gorju, E.; Haji, L.; Guendouz, M., Optical waveguides fabricated from oxidised porous silicon. *Journal of Porous Materials* **2000**, *7* (1-3), 243-246.
15. Xifré-Pérez, E.; Marsal, L.; Ferré-Borrull, J.; Pallarès, J., Porous silicon omnidirectional mirrors and distributed Bragg reflectors for planar waveguide applications. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102* (6), 063111.
16. Yeh, P., *Optical waves in layered media*. Wiley Online Library: 1988; Vol. 95.
17. Hetch, E.; Zajac, A., *Optica*. Argentina. Addison-Wesley Iberoamericana: 1986.
18. Pavesi, L., Porous silicon dielectric multilayers and microcavities. *La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999)* **1997**, *20* (10), 1.
19. Zhang, X.; Collins, S.; Smith, R., Porous silicon formation and electropolishing of silicon by anodic polarization in HF solution. *Journal of the electrochemical society* **1989**, *136* (5), 1561.
20. Ocier, C. R.; Krueger, N. A.; Zhou, W.; Braun, P. V., Tunable visibly transparent optics derived from porous silicon. *ACS Photonics* **2017**, *4* (4), 909-914.
21. Ramizy, A.; Aziz, W. J.; Hassan, Z.; Omar, K.; Ibrahim, K., Improved performance of solar cell based on porous silicon surfaces. *Optik* **2011**, *122* (23), 2075-2077.
22. Torres-Costa, V.; Martín-Palma, R., Application of nanostructured porous silicon in the field of optics. A review. *Journal of materials science* **2010**, *45* (11), 2823-2838.
23. Van Nguyen, T.; Bui, H., Nano porous silicon microcavity sensor for determination organic solvents and pesticide in water. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2014**, *5* (4), 045003.
24. Acquaroli, L. N.; Kuchel, T.; Voelcker, N. H., Towards implantable porous silicon biosensors. *RSC Advances* **2014**, *4* (66), 34768-34773.
25. Rodriguez, G. A.; Hu, S.; Weiss, S. M., Porous silicon ring resonator for compact, high sensitivity biosensing applications. *Optics express* **2015**, *23* (6), 7111-7119.
26. Ismail, R. A.; Alwan, A. M.; Ahmed, A. S., Preparation and characteristics study of nano-porous silicon UV photodetector. *Applied Nanoscience* **2017**, *7* (1-2), 9-15.
27. Maier-Flaig, F.; Rinck, J.; Stephan, M.; Bocksrocker, T.; Bruns, M.; Kübel, C.; Powell, A. K.; Ozin, G. A.; Lemmer, U., Multicolor silicon light-emitting diodes (SiLEDs). *Nano letters* **2013**, *13* (2), 475-480.
28. Osorio, E.; Urteaga, R.; Acquaroli, L. N.; García-Salgado, G.; Juárez, H.; Koropecski, R. R., Optimization of porous silicon multilayer as antireflection coatings for solar cells. *Solar energy materials and solar cells* **2011**, *95* (11), 3069-3073.
29. Aziz, W. J.; Ramizy, A.; Ibrahim, K.; Hassan, Z.; Omar, K., The effect of anti-reflection coating of porous silicon on solar cells efficiency. *Optik* **2011**, *122* (16), 1462-1465.

30. Raut, H. K.; Nair, A. S.; Dinachali, S. S.; Ganesh, V. A.; Walsh, T. M.; Ramakrishna, S., Porous SiO₂ anti-reflective coatings on large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules. *Solar energy materials and solar cells* **2013**, *111*, 9-15.
31. Welser, R. E.; Sood, A. W.; Pethuraja, G. G.; Sood, A. K.; Yan, X.; Poxson, D. J.; Cho, J.; Schubert, E. F.; Harvey, J. L. In *Broadband nanostructured antireflection coating on glass for photovoltaic applications*, 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE: 2012; pp 003339-003342.
32. Zhong, F.; Wu, Z.; Guo, J.; Jia, D., Porous silicon photonic crystals coated with Ag nanoparticles as efficient substrates for detecting trace explosives using SERS. *Nanomaterials* **2018**, *8* (11), 872.
33. McInnes, S. J.; Macdonald, T. J.; Parkin, I. P.; Nann, T.; Voelcker, N. H., Electrospun composites of polycaprolactone and porous silicon nanoparticles for the tunable delivery of small therapeutic molecules. *Nanomaterials* **2018**, *8* (4), 205.
34. Ksenofontova, O.; Vasin, A.; Egorov, V.; Soldatenkov, F. Y.; Terukov, E.; Ulin, V.; Ulin, N.; Kiselev, O., Porous silicon and its applications in biology and medicine. *Technical Physics* **2014**, *59* (1), 66-77.
35. Krüger, M.; Marso, M.; Berger, M.; Thönissen, M.; Billat, S.; Loo, R.; Reetz, W.; Lüth, H.; Hilbrich, S.; Arens-Fischer, R., Color-sensitive photodetector based on porous silicon superlattices. *Thin Solid Films* **1997**, *297* (1-2), 241-244.
36. Hunkel, D.; Marso, M.; Butz, R.; Arens-Fischer, R.; Lüth, H., Integrated photometer with porous silicon interference filters. *Materials Science and Engineering: B* **2000**, *69*, 100-103.
37. Kochergin, V.; Foell, H., Commercial applications of porous Si: optical filters and components. *physica status solidi c* **2007**, *4* (6), 1933-1940.
38. Vivanco, J.; Del Rayo, M.; García, G.; Doti, R.; Faubert, J.; Lugo Arce, J. E., Time-resolved spectroscopy of ethanol evaporation on free-standing Porous Silicon photonic microcavities. *Materials* **2018**, *11* (6), 894.
39. Kochergin, V.; Sanghavi, M.; Swinehart, P. R. In *Porous silicon filters for low-temperature far IR applications*, Infrared Spaceborne Remote Sensing 2005, International Society for Optics and Photonics: 2005; p 58830T.
40. Morales-Morales, F.; Palacios-Huerta, L.; Cabañas-Tay, S.; Coyopol, A.; Morales-Sánchez, A., Luminescent Si quantum dots in flexible and semitransparent membranes for photon down converting material. *Optical Materials* **2019**, *90*, 220-226.
41. Dovzhenko, D.; Osipov, E.; Martynov, I.; Samokhvalov, P.; Eremin, I.; Kotkovskii, G.; Chistyakov, A., Porous silicon microcavity modulates the photoluminescence spectra of organic polymers and quantum dots. *Materials Today: Proceedings* **2016**, *3* (2), 485-490.
42. Zhao, Y.; Gaur, G.; Retterer, S. T.; Laibinis, P. E.; Weiss, S. M., Flow-through porous silicon membranes for real-time label-free biosensing. *Analytical chemistry* **2016**, *88* (22), 10940-10948.
43. Weiss, S. M.; Ouyang, H.; Zhang, J.; Fauchet, P. M., Electrical and thermal modulation of silicon photonic bandgap microcavities containing liquid crystals. *Optics Express* **2005**, *13* (4), 1090-1097.
44. Zhao, C.; Wada, T.; De Andrade, V.; Gürsoy, D.; Kato, H.; Chen-Wiegart, Y.-c. K., Imaging of 3D morphological evolution of nanoporous silicon anode in lithium ion battery by X-ray nano-tomography. *Nano energy* **2018**, *52*, 381-390.

45. Chen, X.; Bi, Q.; Sajjad, M.; Wang, X.; Ren, Y.; Zhou, X.; Xu, W.; Liu, Z., One-dimensional porous silicon nanowires with large surface area for fast charge–discharge lithium-ion batteries. *Nanomaterials* **2018**, *8* (5), 285.
46. Torres-Costa, V.; Mäkilä, E.; Granroth, S.; Kukk, E.; Salonen, J., Synaptic and Fast Switching Memristance in Porous Silicon-Based Structures. *Nanomaterials* **2019**, *9* (6), 825.
47. Ishikura, N.; Fujii, M.; Nishida, K.; Hayashi, S.; Diener, J., Porous silicon based extended-bandwidth rugate filters for mid-infrared application. *Infrared physics & technology* **2010**, *53* (4), 292-294.
48. Ilyas, S.; Böcking, T.; Kilian, K.; Reece, P.; Gooding, J.; Gaus, K.; Gal, M., Porous silicon based narrow line-width rugate filters. *Optical Materials* **2007**, *29* (6), 619-622.
49. Pérez, K. S.; Estevez, J. O.; Méndez-Blas, A.; Arriaga, J.; Palestino, G.; Mora-Ramos, M. E., Tunable resonance transmission modes in hybrid heterostructures based on porous silicon. *Nanoscale research letters* **2012**, *7* (1), 1-8.
50. Thanissen, M.; Berger, M.; Kruger, M.; Billat, S.; Loni, A.; Arens-Fischer, R.; Luth, H.; Theib, W. In *Microoptical applications of porous silicon superlattices*, Digest IEEE/Leos 1996 Summer Topical Meeting. Advanced Applications of Lasers in Materials and Processing, IEEE: 1996; pp 47-48.
51. Massad-Ivanir, N.; Bhunia, S. K.; Jelinek, R.; Segal, E., Porous Silicon Bragg Reflector/Carbon Dot Hybrids: Synthesis, Nanostructure, and Optical Properties. *Frontiers in chemistry* **2018**, *6*, 574.
52. Huang, J.; Li, S.; Chen, Q.; Cai, L., Optical characteristics and environmental pollutants detection of porous silicon microcavities. *Science China Chemistry* **2011**, *54* (8), 1348.
53. Gelloz, B.; Koshida, N., Stabilization and operation of porous silicon photonic structures from near-ultraviolet to near-infrared using high-pressure water vapor annealing. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (12), 3276-3279.
54. Vivanco, M. d. R. J.; Salgado, G. G.; López, J. C.; Agarwal, V.; Caballero, G. N.; Becerril, T. F. D.; Andrés, E. R.; Solís, A. C.; Isasmendi, R. G.; Trujillo, R. R. In *Porous silicon-based UV microcavities (Conference Presentation)*, Nanophotonic Materials XV, International Society for Optics and Photonics: 2018; p 1072005.
55. Torres-Costa, V.; Martín-Palma, R.; Martínez-Duart, J., All-silicon color-sensitive photodetectors in the visible. *Materials Science and Engineering: C* **2007**, *27* (5-8), 954-956.
56. Xu, Z.; Chen, G.; Abou-Galala, F.; Leonardi, M. In *Experimental performance evaluation of non-line-of-sight ultraviolet communication systems*, Free-Space Laser Communications VII, International Society for Optics and Photonics: 2007; p 67090Y.
57. Canham, L. T., Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques. *Advanced Materials* **1995**, *7* (12), 1033-1037.
58. Amato, G.; Delerue, C.; VonBardleben, H., *Structural and optical properties of porous silicon nanostructures*. CRC Press: 1998; Vol. 5.
59. Theiß, W., Optical properties of porous silicon. *Surface Science Reports* **1997**, *29* (3-4), 91-192.
60. Koropeccki, R.; Spies, C.; Arce, R.; Schmidt, J., Cristales fotónicos de silicio poroso nanoestructurado. **2006**.

61. Hirschman, K.; Tsybeskov, L.; Duttagupta, S.; Fauchet, P., Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits. *Nature* **1996**, *384* (6607), 338-341.
62. Costa, V. T. Dispositivos interferenciales basados en silicio nanoestructurado para aplicaciones optoelectrónicas. Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
63. Bisi, O., Stefano Ossicini, L. Pavesi. *Surf. Sci. Rep* **2000**, *38*.
64. Lehmann, V., Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications. *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*, by Volker Lehmann, pp. 286. ISBN 3-527-29321-3. Wiley-VCH, April 2002. **2002**, 286.
65. Föll, H.; Christophersen, M.; Carstensen, J.; Hasse, G., Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2002**, *39* (4), 93-141.
66. Halimaoui, A., Determination of the specific surface area of porous silicon from its etch rate in HF solutions. *Surface science* **1994**, *306* (1-2), L550-L554.
67. Nalwa, H. S., *Silicon-based material and devices, two-volume set: materials and processing, Properties and Devices*. Academic Press: 2001; Vol. 1.
68. GUILINGER, T.; KELLY, M.; TSAO, S. In *EFFECTS OF ANODIZATION PARAMETERS ON POROUS SILICON FORMATION*, JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOC INC 10 SOUTH MAIN STREET, PENNINGTON, NJ 08534: 1986; pp C96-C96.
69. Berger, M. G., Poröses silicium für die mikrooptik: Herstellung, mikrostruktur und optische eigenschaften von einzelschichten und schichtsystemen. *BERICHTE-FORSCHUNGSZENTRUM JULICH JUL* **1996**, *1* (3219), ALL-ALL.
70. Halimaoui, A., Porous Silicon Formation by Anodization (in Properties of Porous Silicon), ed. by L. Canham. Short Run Press Ltd., London: 1997.
71. Pellegrini, V.; Tredicucci, A.; Mazzoleni, C.; Pavesi, L., Enhanced optical properties in porous silicon microcavities. *Physical Review B* **1995**, *52* (20), R14328.
72. Kolasinski, K. W., Etching of silicon in fluoride solutions. *Surface Science* **2009**, *603* (10-12), 1904-1911.
73. Lehmann, V.; Gösele, U., Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters* **1991**, *58* (8), 856-858.
74. Herino, R.; Bomchil, G.; Barla, K.; Bertrand, C.; Ginoux, J. L., Porosity and pore size distributions of porous silicon layers. *Journal of the electrochemical society* **1987**, *134* (8), 1994.
75. Halimaoui, A., Porous silicon: material processing, properties and applications. In *Porous silicon science and technology*, Springer: 1995; pp 33-52.
76. Fauchet, P.; Von Behren, J.; Hirschman, K.; Tsybeskov, L.; Duttagupta, S., Porous silicon physics and device applications: a status report. *physica status solidi (a)* **1998**, *165* (1), 3-13.
77. Canham, L. T. In *Properties of porous silicon*, Institution of Electrical Engineers: 1997.
78. Weiss, S., Tunable porous silicon photonic bandgap structures: Mirrors for optical interconnects and optical switching. **2005**.
79. Kouloheris, A., Surfactants: important tools in chemical processing. *Chemical Engineering* **1989**, *96* (10), 130.
80. Leja, J., Surface Chemistry of Froth Flotation Plenum. NY: 1982.
81. Salager, J. L., Surfactantes en solución acuosa. *Cuaderno Firp* **1993**, *201*, 1-19.

82. Lehmann, V., The physics of macropore formation in low doped n-type silicon. *Journal of the Electrochemical Society* **1993**, *140* (10), 2836.
83. Canham, L. T.; Cullis, A.; Pickering, C.; Dosser, O.; Cox, T.; Lynch, T., Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying. *Nature* **1994**, *368* (6467), 133-135.
84. Ghulinyan, M.; Oton, C.; Bonetti, G.; Gaburro, Z.; Pavesi, L., Free-standing porous silicon single and multiple optical cavities. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93* (12), 9724-9729.
85. Gao, T.; Gao, J.; Sailor, M. J., Tuning the response and stability of thin film mesoporous silicon vapor sensors by surface modification. *Langmuir* **2002**, *18* (25), 9953-9957.
86. Dancil, K.-P. S.; Greiner, D. P.; Sailor, M. J., A porous silicon optical biosensor: detection of reversible binding of IgG to a protein A-modified surface. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (34), 7925-7930.
87. Salem, M.; Sailor, M.; Harraz, F.; Sakka, T.; Ogata, Y., Electrochemical stabilization of porous silicon multilayers for sensing various chemical compounds. *Journal of applied physics* **2006**, *100* (8), 083520.
88. Bsiesy, A.; Canham, L., Properties of Porous Silicon. *IEEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London* **1997**, 283-287.
89. Zangoie, S.; Bjorklund, R.; Arwin, H., Water interaction with thermally oxidized porous silicon layers. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144* (11), 4027.
90. Yon, J.; Barla, K.; Herino, R.; Bomchil, G., The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates. *Journal of Applied Physics* **1987**, *62* (3), 1042-1048.
91. Pirasteh, P.; Charrier, J.; Soltani, A.; Haesaert, S.; Haji, L.; Godon, C.; Errien, N., The effect of oxidation on physical properties of porous silicon layers for optical applications. *Applied Surface Science* **2006**, *253* (4), 1999-2002.
92. Pap, A. E.; Kordás, K.; Tóth, G.; Levoska, J.; Uusimäki, A.; Vähäkangas, J.; Leppävuori, S.; George, T., Thermal oxidation of porous silicon: Study on structure. *Applied Physics Letters* **2005**, *86* (4), 041501.
93. Tu, X. Z., Fabrication of silicon microstructures based on selective formation and etching of porous silicon. *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, *135* (8), 2105-2107.
94. Kruiger, M.; Berger, M.; Marso, M.; Thonissen, M.; Hilbrich, S.; Theib, W.; Loo, R.; Eickhoff, T.; Reetz, W.; Grosse, P. In *Integration of Porous Silicon Interference Filters in Si-Photodiodes*, ESSDERC'96: Proceedings of the 26th European Solid State Device Research Conference, IEEE: 1996; pp 891-894.
95. Jakšić, Z.; Maksimović, M.; Sarajlić, M., Silver-silica transparent metal structures as bandpass filters for the ultraviolet range. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **2004**, *7* (1), 51.
96. Li, W.-D.; Chou, S. Y., Solar-blind deep-UV band-pass filter (250-350 nm) consisting of a metal nano-grid fabricated by nanoimprint lithography. *Optics express* **2010**, *18* (2), 931-937.
97. McKelvey, J. P., Solid state and semiconductor physics. *Harper and Row* **1966**.
98. Colinge, J.-P.; Colinge, C. A., *Physics of semiconductor devices*. Springer Science & Business Media: 2005.

99. Joannopoulos, J. D.; Villeneuve, P. R.; Fan, S., Photonic crystals. *Solid State Communications* **1997**, *102* (2-3), 165-173.
100. Lugo, J.; Lopez, H.; Chan, S.; Fauchet, P., Porous silicon multilayer structures: A photonic band gap analysis. *Journal of applied physics* **2002**, *91* (8), 4966-4972.
101. Sze, S. M., *Semiconductor devices: physics and technology*. John Wiley & sons: 2008.
102. Salem, M.; Sailor, M.; Fukami, K.; Sakka, T.; Ogata, Y., Sensitivity of porous silicon rugate filters for chemical vapor detection. *Journal of Applied Physics* **2008**, *103* (8), 083516.
103. Van Groesen, E.; Sopaheluwakan, A.; Andonowati, Direct characterization of states and modes in defect grating structures. *Journal of nonlinear optical physics & materials* **2004**, *13* (02), 155-173.
104. Rubo, Y. G.; Solano, M. T.; Del Río, J., Photon losses in porous silicon microcavities. *physica status solidi (a)* **2005**, *202* (14), 2626-2632.
105. Toledo Solano, M.; Rubo, Y. G.; Del Río, J.; Arenas, M., Rayleigh scattering in multilayered structures of porous silicon. *physica status solidi (c)* **2005**, *2* (10), 3544-3547.
106. Pedrotti, F. L.; Pedrotti, L. M.; Pedrotti, L. S., *Introduction to optics*. Cambridge University Press: 2017.
107. John, S., Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical review letters* **1987**, *58* (23), 2486.
108. Yablonovitch, E.; Gmitter, T.; Meade, R.; Rappe, A.; Brommer, K.; Joannopoulos, J., Donor and acceptor modes in photonic band structure. *Physical Review Letters* **1991**, *67* (24), 3380.
109. Yablonovitch, E., Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical review letters* **1987**, *58* (20), 2059.
110. Meade, R. D.; Brommer, K. D.; Rappe, A. M.; Joannopoulos, J., Electromagnetic Bloch waves at the surface of a photonic crystal. *Physical Review B* **1991**, *44* (19), 10961.
111. Weiss, S. M.; Fauchet, P. M., Porous silicon one-dimensional photonic crystals for optical signal modulation. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics* **2006**, *12* (6), 1514-1519.
112. Park, H.; Dickerson, J.; Weiss, S., Spatially localized one-dimensional porous silicon photonic crystals. *Applied Physics Letters* **2008**, *92* (1), 011113.
113. Lee, M.; Fauchet, P. M., Two-dimensional silicon photonic crystal based biosensing platform for protein detection. *Optics express* **2007**, *15* (8), 4530-4535.
114. Kaplan, H.; Tatterson, K., Semiconductors: Wafers grow, features shrink. *Photonics Spectra* **1997**, *31* (8), 94-97.
115. Johnson, S. G.; Villeneuve, P. R.; Fan, S.; Joannopoulos, J. D., Linear waveguides in photonic-crystal slabs. *Physical Review B* **2000**, *62* (12), 8212.
116. Bruyant, A.; Stefanon, I.; Lerondel, G.; Blaize, S.; Aubert, S.; Bachelot, R.; Royer, P.; Pirasteh, P.; Charrier, J.; Joubert, P., Light propagation in a porous silicon waveguide: an optical modes analysis in near-field. *physica status solidi (a)* **2005**, *202* (8), 1417-1421.
117. Fan, S.; Winn, J. N.; Devenyi, A.; Chen, J.; Meade, R. D.; Joannopoulos, J., Guided and defect modes in periodic dielectric waveguides. *JOSA B* **1995**, *12* (7), 1267-1272.
118. Coccioli, R.; Boroditsky, M.; Kim, K.; Rahmat-Samii, Y.; Yablonovitch, E., Smallest possible electromagnetic mode volume in a dielectric cavity. *IEE Proceedings-Optoelectronics* **1998**, *145* (6), 391-397.

119. Monsoriu Serra, J. A., Modelización de dispositivos optoelectrónicos microestructurados. Métodos modales. **2003**.
120. Macleod, H. A.; Macleod, H. A., *Thin-film optical filters*. CRC press: 2010.
121. Jiménez-Vivanco, M. R.; García, G.; Carrillo, J.; Morales-Morales, F.; Coyopol, A.; Gracia, M.; Doti, R.; Faubert, J.; Lugo, J. E., Porous Si-SiO₂ UV Microcavities to Modulate the Responsivity of a Broadband Photodetector. *Nanomaterials* **2020**, *10* (2), 222.
122. Diener, J.; Künzner, N.; Kovalev, D.; Gross, E.; Koch, F.; Fujii, M., Dichroic behavior of multilayer structures based on anisotropically nanostructured silicon. *Journal of applied physics* **2002**, *91* (10), 6704-6709.
123. Jiménez-Vivanco, M. R.; García, G.; Carrillo, J.; Agarwal, V.; Díaz-Becerril, T.; Doti, R.; Faubert, J.; Lugo, J., Porous Si-SiO₂ based UV Microcavities. *Scientific Reports* **2020**, *10* (1), 1-21.
124. Semiconductor, V., Inc.: Wet-Chemical Etching and Cleaning of Silicon. 2010.
125. Bellet, D.; Canham, L., Controlled drying: the key to better quality porous semiconductors. *Advanced Materials* **1998**, *10* (6), 487-490.
126. Hind, A., Agilent 101: An introduction to optical spectroscopy. 2013.
127. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R., Principios de Análisis Instrumental (sexta edición ed.). *Edamsa Impresiones, SA de CV, México* **2008**.
128. Fleck, R. A.; Humbel, B. M., *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy*. John Wiley & Sons: 2019.
129. Akhtar, K.; Khan, S. A.; Khan, S. B.; Asiri, A. M., Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization*, Springer: 2018; pp 113-145.
130. Savage, N., Spectrometers. *Nature Photonics* **2009**, *3* (10), 601.
131. Agarwal, V.; Del Rio, J., Filters, mirrors and microcavities from porous silicon. *International Journal of Modern Physics B* **2006**, *20* (01), 99-110.
132. Palik, E. D., *Handbook of optical constants of solids*. Academic press: 1998; Vol. 3.
133. Amato, G.; Boarino, L.; Rossi, A.; Lerondel, G.; Parisini, A., Low dimensional porous silicon superlattices. *Materials Science and Engineering: B* **2000**, *69*, 48-52.
134. Simonsen, M. E.; Sønderby, C.; Li, Z.; Søggaard, E. G., XPS and FT-IR investigation of silicate polymers. *Journal of materials science* **2009**, *44* (8), 2079-2088.
135. Coyopol, A.; Díaz-Becerril, T.; García-Salgado, G.; Rosendo, E.; Juárez, H.; López, R.; De La Rosa, E.; Pacio, M.; Galeazzi, R., Morphological and optical properties of porous silicon annealed in atomic hydrogen. *Superficies y vacío* **2012**, *25* (4), 226-230.
136. Guillermain, E.; Lysenko, V.; Orobitchouk, R.; Benyattou, T.; Roux, S.; Pillonnet, A.; Perriat, P., Bragg surface wave device based on porous silicon and its application for sensing. *Applied Physics Letters* **2007**, *90* (24), 241116.
137. Águila Rodríguez, G.; García-Salgado, G.; Romero-Paredes, G.; Peña-Sierra, R., FTIR and photoluminescence studies of porous silicon layers oxidized in controlled water vapor conditions. *Revista mexicana de física* **2007**, *53* (6), 431-435.
138. Gatta, G. D.; Nestola, F.; Bromiley, G.; Mattauch, S., The real topological configuration of the extra-framework content in alkali-poor beryl: a multi-methodological study. *American Mineralogist* **2006**, *91* (1), 29-34.
139. Charrier, J.; Alaiwan, V.; Pirasteh, P.; Najjar, A.; Gadonna, M., Influence of experimental parameters on physical properties of porous silicon and oxidized porous silicon layers. *Applied surface science* **2007**, *253* (21), 8632-8636.

140. Astrova, E.; Tolmachev, V., Effective refractive index and composition of oxidized porous silicon films. *Materials Science and Engineering: B* **2000**, *69*, 142-148.
141. Astrova, E.; Voronkov, V.; Remenyuk, A.; Shuman, V.; Tolmachev, V., Variation of the parameters and composition of thin films of porous silicon as a result of oxidation: ellipsometric studies. *Semiconductors* **1999**, *33* (10), 1149-1155.
142. Charrier, J.; Pirasteh, P.; Boucher, Y.; Gadonna, M., Bragg reflector formed on oxidised porous silicon. *Micro & Nano Letters* **2012**, *7* (2), 105-108.
143. Ghulinyan, M.; Gelloz, B.; Ohta, T.; Pavesi, L.; Lockwood, D.; Koshida, N., Stabilized porous silicon optical superlattices with controlled surface passivation. *Applied Physics Letters* **2008**, *93* (6), 061113.
144. Léron del, G.; Reece, P.; Bruyant, A.; Gal, M., Strong light confinement in microporous photonic silicon structures. *MRS Online Proceedings Library Archive* **2003**, 797.
145. El-Gamal, A.; Ibrahim, S. M.; Amin, M., Impact of thermal oxidation on the structural and optical properties of porous silicon microcavity. *Nanomaterials and Nanotechnology* **2017**, *7*, 1847980417735702.
146. van Groesen, E. W.; Sopaheluwakan, A.; Andonowati, A. In *Defect grating modes as superimposed grating states*, 8th Annual Symposium IEEE/LEOS Benelux Chapter 2003, Universiteit Twente: 2003; pp 273-276.
147. Léron del, G.; Romestain, R.; Madéore, F.; Muller, F., Light scattering from porous silicon. *Thin Solid Films* **1996**, *276* (1-2), 80-83.
148. Yao, Y.; Lee, K. T.; Sheng, X.; Batara, N. A.; Hong, N.; He, J.; Xu, L.; Hussain, M. M.; Atwater, H. A.; Lewis, N. S., Porous nanomaterials for ultrabroadband omnidirectional anti-reflection surfaces with applications in high concentration photovoltaics. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (7), 1601992.
149. Michelotti, F.; Sciacca, B.; Dominici, L.; Quaglio, M.; Descrovi, E.; Giorgis, F.; Geobaldo, F., Fast optical vapour sensing by Bloch surface waves on porous silicon membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (2), 502-506.
150. Bui, H.; Van Nguyen, T.; Pham, T. B.; Dang, Q. T.; Do, T. C.; Ngo, Q. M.; Coisson, R., A Vapor Sensor Based on a Porous Silicon Microcavity for the Determination of Solvent Solutions. *Journal of the Optical Society of Korea* **2014**, *18* (4), 301-306.
151. Harraz, F. A., Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *202*, 897-912.
152. Pacholski, C., Photonic crystal sensors based on porous silicon. *Sensors* **2013**, *13* (4), 4694-4713.
153. Caroselli, R.; Martín Sánchez, D.; Ponce Alcántara, S.; Prats Quilez, F.; Torrijos Morán, L.; García-Rupérez, J., Real-time and in-flow sensing using a high sensitivity porous silicon microcavity-based sensor. *Sensors* **2017**, *17* (12), 2813.
154. Kanaujia, P. K.; Bhatnagar, M.; Prakash, G. V., Effect of volatile solvent infiltration on optical and electrical characteristics of porous photonic structures. *RSC advances* **2014**, *4* (41), 21246-21253.

Apéndice A. Programas en Matlab

Programa para obtener el espectro de transmitancia y reflectancia para 2 y tres medios.

Clc

Clear all

For wavelength=200:800

$$\theta_1 = \sin((0 * \pi) / 180);$$

$$\theta_H = \text{abs}(\text{asin}(n0/nH) * \sin((0 * \pi) / 180))$$

$$\theta_L = \text{abs}(\text{asin}(n0/nL) * \sin((0 * \pi) / 180))$$

$$\theta_c = \text{abs}(\text{asin}(n0/nc) * \sin((0 * \pi) / 180))$$

$$\theta_{si} = \text{abs}(\text{asin}(n0/nsi) * \sin((0 * \pi) / 180))$$

$$D0 = [1 \ 1; n0 * \cos(\theta_1) \ -n0 * \cos(\theta_1)]$$

$$D1 = [1 \ 1; nH * \cos(\theta_H) \ -nH * \cos(\theta_H)]$$

$$k1 = ((nH * 2 * \pi) / \text{wavelength}) * \cos(\theta_H)$$

$$x1 = k1 * dH$$

$$P1 = [\exp(i * x1) \ 0; 0 \ \exp(-i * x1)]$$

$$D2 = [1 \ 1; nL * \cos(\theta_L) \ -nL * \cos(\theta_L)]$$

$$k2 = ((nL * 2 * \pi) / \text{wavelength}) * \cos(\theta_L)$$

$$x2 = k2 * dL$$

$$P2 = [\exp(i * x2) \ 0; 0 \ \exp(-i * x2)]$$

$$Dc = [1 \ 1; nc * \cos(\theta_c) \ -nc * \cos(\theta_c)]$$

$$Dsi = [1 \ 1; nsi * \cos(\theta_{si}) \ -nsi * \cos(\theta_{si})]$$

```

C=D1*P1*inv(D1)*D2*P2*inv(D2)

D=C^N1

E=C^N2

r=Inv(D0)*D*D2*P2*inv(D2)*E*Dc

t= Inv(D0)*D*D2*P2*inv(D2)*E*Dsi

m1=r(1:1)

m2=r(2:2)

m11=t(1:1)

R(wavelength)=abs(m2/m1)^2

T(wavelength)=abs((nc*cos(thetasi)/n0*cos(theta1))*(1/m11)^2)

End

z=200:1:800

plot(z,T(z),z,R(z))

```

Programa para obtener la estructura de bandas para dos y tres medios

```

Clc

Clear all

For wavelength=200:800

D1=[ 1 1;nH*cos(theta_H) -nH*cos(theta_H)]

```

```

k1=((nH*2*pi)/wavelength)*cos(theta_H)

x1=k1*dH

P1=[exp(i*x1) 0; 0 exp(-i*x1)]

D2=[1 1;nL*cos(theta_L) -nL*cos(theta_L)]

k2=((nL*2*pi)/wavelength)*cos(theta_L)

x2=k2*dL

P2=[exp(i*x2) 0; 0 exp(-i*x2)]

C=inv(D1)*D2*P2*inv(D2)*D1*P1

r=C

A=r(1:1)

D=r(4)

K(wavelength)=(acos(1/2)*(A+D))/(2*pi)

z=200:1:800

plot(K(z),z)

```

Programa para obtener la posición del modo localizado

```

Clc

Clear all

For wavelength=200:1:800

k1=omega*nH*cos(theta_L)

```

$$k_2 = \omega * n_L * \cos(\theta_H)$$

$$k_d = \omega * n_d * \cos(\theta_d)$$

$$M_{11} = ((\exp(i * k_1 * d_H) * (\cos(k_2 * d_L) + (1/2) * i * ((k_2/k_1) + (k_1/k_2)) * \sin(k_2 * d_L))))))$$

$$M_{12} = ((\exp(-i * k_1 * d_H) * ((1/2) * i * ((k_2/k_1) - (k_1/k_2)) * \sin(k_2 * d_L))))))$$

$$M_{21} = ((\exp(i * k_1 * d_H) * (-(1/2) * i * ((k_2/k_1) - (k_1/k_2)) * \sin(k_2 * d_L))))))$$

$$M_{22} = ((\exp(-i * k_1 * d_H) * (\cos(k_2 * d_H) - (1/2) * i * ((k_2/k_1) + (k_1/k_2)) * \sin(k_2 * d_H))))))$$

$$A = [M_{11} \ M_{12}; \ M_{21} \ M_{22}]$$

$$Y = -(M_{11} - M_{21}) / (M_{22} - M_{12})$$

$$K(ii) = ((k_1 * \text{imag}((1 + Y) / (1 - Y))))$$

$$H(ii) = -(k_d * \cot(k_d * L))$$

end

$$X = 200:1:800$$

$$\text{Plot}(x, H, x, K)$$

Apéndice B. Artículos indexados

Article

Time-Resolved Spectroscopy of Ethanol Evaporation on Free-Standing Porous Silicon Photonic Microcavities

María del Rayo Jiménez Vivanco ¹, Godofredo García ¹, Rafael Doti ², Jocelyn Faubert ² and Jesus Eduardo Lugo Arce ^{2,*}

- ¹ Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Instituto de Ciencias (ICUAP), Benemerita Universidad Autonoma de Puebla (BUAP), Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. C.P. 72570, Mexico; jimenezvmr10@gmail.com (M.d.R.J.V.); godgarcia@yahoo.com (G.G.)
- ² Faubert Lab, School of Optometry, University of Montreal, Montreal H3T 1P1, QC, Canada; rafael.doti@gmail.com (R.D.); jocelyn.faubert@gmail.com (J.F.)
- * Correspondence: eduardo.lugo@gmail.com; Tel.: +1-514-343-6111 (ext. 1685)

Received: 24 March 2018; Accepted: 2 May 2018; Published: 26 May 2018



Abstract: In this work, we have followed ethanol evaporation at two different concentrations using a fiber optic spectrometer and a screen capture application with a resolving capacity of 10 ms. The transmission spectra are measured in the visible-near-infrared range with a resolution of 0.5 nm. Porous Silicon microcavities were fabricated by electrochemistry etching of crystalline silicon. The microcavities were designed to have a localized mode at 472 nm (blue band). Ethanol infiltration produces a redshift of approximately 17 nm. After a few minutes, a phase change from liquid to vapor occurs and the localized wavelength shifts back to the blue band. This process happens in a time window of only 60 ms. Our results indicate a difference between two distinct ethanol concentrations (70% and 35%). For the lower ethanol concentration, the blue shift rate process is slower in the first 30 ms and then it equals the high ethanol concentration blue shift rate. We have repeated the same process, but in an extended mode (750 nm), and have obtained similar results. Our results show that these photonic structures and with the spectroscopic technique used here can be implemented as a sensor with sufficient sensitivity and selectivity. Finally, since the photonic structure is a membrane, it can also be used as a transducer. For instance, by placing this photonic structure on top of a fast photodetector whose photo-response lies within the same bandwidth, the optical response can be transferred to an electrical signal.

Keywords: porous silicon; ethanol evaporation; time window; shift rates

1. Introduction

Porous silicon (Psi) has been used for different applications due to their low cost and uncomplicated fabrication process, usually by electrochemical etching. Thanks to the modulation of the porosity, refractive indexes can be modulated from 3.6 to 1.1. This modulation is achieved by the application of different current pulses. This technique allows for us to design multilayer structures that are based on porous silicon, like distributed Bragg reflectors (DBRs) [1–3], rugate filters [3,4], and microcavities (MC) [5–7]. Furthermore, due to the high internal surface area of Psi, all of the devices mentioned above are good candidates for sensing biological and chemical substances [8–10] and gas [11–13]. The microcavities can be obtained for different wavelengths within the Vis-IR range on a silicon substrate. In several studies, they have been exposed to various solvents, such as different types of alcohols, including wines [14], ethylene glycol [15], deionized water and glucose solutions [16], and other solvents [6]. The adsorption of these types of molecules inside the pores changes the optical

characteristics of the MC. MCs can be designed to have a localized mode inside its photonic band gap whereby the light can be trapped within the MC. The presence of the solvents that were mentioned before usually induces a red shift in the localized energy mode. That is the localized mode frequency peak shifts towards the low energy range. This operation is known as a typical sensing operation; the explanation of this shift is primarily due to the increase in the refractive index value within the microcavity by filling the pores with solvents that have a higher refractive index value and replace the air inside the pores.

Another recent sensing technique for vapor uses Bloch surface waves (BSW), excited by attenuated total reflection (ATR) showing that the vast Psi surface area that is associated with the extremely narrow BSW resonances lead to enhanced sensitivity. In the same research, it is also reported that when the vapor is completely pumped out, and the flow cell is again filled with the environment air, the BSWR shifts back to its original position. This sensor was based on freestanding Psi membranes [17]. In other studies, it was demonstrated that the microcavities have a blue shift when they are immersed in 1 mM H₂AuCl₄ solution of ethanol at different times. The blueshift was strongly correlated with Au deposition time resulting in the change of the effective refractive index on the microcavities surface. A simulation also showed how the MCs reflectance spectrum changes to verify the detection mechanisms as an optical sensor [18]. Psi rugate filters have been reported for alcohol and toluene sensing in the vapor phase. They were chemically patterned with hydrophilic (3-aminopropyltriethoxysilane, APTES) and hydrophobic (pentafluorophenyl dimethylchlorosilane, PFPS) silane compounds. After this chemical patterning procedure, the rugate filter showed two reflectance peaks at 623 nm and 795 nm for the PFPS and the APTES. The position of the reflectance peak on the hydrophilic region remained constant and it acted as an internal reference to the shift of the hydrophobic reflectance peak. The separation between these two peaks was 172 nm. When the rugate filter was exposed to alcohol and toluene, the PFPS undergoes a redshift towards wavelengths that were closer to the APTES peak. Also, the rugate filters were exposed to different alcohol vapor concentrations; as the vapor concentrations increased, the peak separation between the PFPS and APTES decreased [19].

In the present work, we show sensing data of alcohol dilution at two different concentrations using distilled water on the membrane of a microcavity that was manufactured with porous silicon (freestanding Psi) in the near-infrared and the visible optical range. We mainly follow a localized mode (472 nm) and an extended mode (750 nm) of the microcavity, and observed that both of the modes present a redshift first when liquid ethanol is infiltrated, and then after ethanol evaporation begins, the shift direction is reverted. These changes were monitored in real-time with a resolution of 10 ms. Using this technique, we observed the phase change of ethanol from liquid to vapor. Our results show that these photonic structures plus the spectroscopic technique can be used as a sensor with enough sensitivity and selectivity. Moreover, by enhancing the time resolution of this technique, the evaporation kinetics could also be known. Finally, since the photonic structure is a membrane, it can easily be adapted to some other optical or electrical devices to create a transducer.

2. Materials and Methods

2.1. Porous Silicon Microcavity Fabrication

The porous silicon was obtained by the electrochemical anodization of crystalline silicon wafers (c-Si) *p*+ type doped with boron (100) orientation with resistivity (0.01–0.02 Ω-cm), in an aqueous electrolyte of 40% HF and ethanol 99.7% at room temperature with a volume ratio of 1:1. Electrochemical anodization is performed in a Teflon cell; a tungsten electrode immersed in the electrolyte was used as the cathode, an aluminum plate that contacts the unpolished backside of the c-Si wafer was used as the anode, and the etching area in the wafer was 1 cm². Before anodization, the *p*-type Si wafer was immersed in a solution of 20% HF for 5 min in order to remove native oxide.

The microcavity consists of a defect with a localized mode between two DBRs. They are obtained by alternating layers of a high refractive index (*H*) and low refractive index (*L*), fulfilling the Bragg

condition, $n_i d_i = \frac{\lambda}{4}$, where $i = H, L$. The defect must meet the condition $n_i d_i = \frac{\lambda}{2}$, and the MC has the following sequence:

$$(HL)_{x8}L(HL)_{x7}$$

In the experimental procedure, a current pulse of 5 mA/cm² (low porosity) is applied for 4.1 s (s). The second step consists in using a current pulse of 80 mA/cm² (high porosities) for 1.1 s; the defect is obtained by using a current pulse of 80 mA/cm² for 2.2 s. After each current pulse, a pause of 3 s is introduced in order to generate the flow of the electrolyte and to prevent porosity gradients. The microcavity was lifted off from the c-Si substrate applying a high current pulse of 450 mA/cm² for 2 s, and it was placed on a quartz substrate and then dried in the environment. The current profile of the MC was delivered by a power supply (Keithley 2460, Aurora Road, Cleveland, UT, USA controlled by a computer. The porosities that we measured for the MCs were 39% and 74%, and the thickness of each layer is $d_H = 30.2$ nm and $d_L = 64.6$ nm. These parameters were obtained by gravimetric measurements. High resolution scanning electron microscopy JEOLJSM7600F (JEOL, Peabody, MA, USA) was used to visually ensure the presence of the multilayers and the defect regions in the MC.

2.2. Porous Silicon Refractive Index

Through the electrochemical anodization of c-Si wafers, Psi monolayers were obtained. The porosity and the thickness for each monolayer of Psi are measured using gravimetric methods. To get the refractive index of each Psi monolayer, we used the effective medium theory of Bruggeman, while considering that we have a homogeneous medium that is associated with an effective dielectric function [20]. This effective dielectric function is related to the dielectric functions of the two mediums forming this material (air and silicon), where it is assumed that all of the pores or islands of the bulk material experience an average electric field [21]; the equation is expressed as follows:

$$p \frac{\epsilon_{air} - \epsilon_{Psi}}{\epsilon_{air} + 2\epsilon_{Psi}} + f \frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_{Psi}}{\epsilon_{Si} + \epsilon_{Psi}} \quad (1)$$

where p is the volume fraction of air within the Psi layer (porosity); ϵ_{air} is the dielectric function of air; ϵ_{Si} is the dielectric function of c-Si, and ϵ_{Psi} represents the dielectric function of Psi; and, $f = 1 - p$ is the volume fraction of c-Si in the porous layer.

The dielectric function is a complex number, and it is related to the complex refractive index, which is composed of real and imaginary parts. Its real part represents the ordinary refractive index when no absorption of light is taking place. The imaginary part is known as the extinction coefficient. The extinction coefficient determines the absorption rate in the medium [22]. The porosity can be estimated then by using the Bruggeman approximation, providing that we know the dielectric functions of each component (air and c-Si).

2.3. Porous Silicon Microcavity Ethanol Sensing

Ethanol sensing was performed, as follows: First, we measured the transmission spectrum of the MC to have a reference. Second, we submerged the microcavity in 5 mL of ethanol 70% by 1 min. The MC was exposed to liquid ethanol without immersing the quartz substrate completely. Once the MC gets impregnated with liquid ethanol, the MC is placed on the fiber optic spectrometer (StellarNet, Tampa, FL, USA) that is set up to measure optical transmission. The transmission spectrum from 350 nm to 900 nm was recorded every 10 ms using a screen capture application. The immersion of the MC on liquid ethanol redshifted the whole transmission spectrum. The transmission spectra returned to the reference point after of 60 ms. After recording the dynamics of the entire bandwidth of wavelengths to a point where no noticeable changes were observed, the microcavity was removed and dried up for 5 min in order to begin a new sensing process. We repeated this procedure three times. The same protocol was used in a second experiment where we submerged the microcavity in a

solution 1:1 of ethanol and distilled water. The measurements were taken at 22 °C with a pressure of 761.311 mmHg and 31% of humidity.

3. Results

3.1. Porous Silicon Microcavity Fabrication

Figure 1a shows the free-standing membrane microcavity. It has a surface of 1 cm², and it was self-supported on a quartz substrate with dimensions of 1.6 cm × 1.6 cm. Figure 1b shows a high-resolution scanning electron microscopy image of the microcavity on a p⁺ silicon substrate. The layers with low porosities are in light gray, and the layers with high porosities are in dark gray. The presence of a spatial defect between two DBRs can be seen. The porosities that we measured for these MCs were 39% and 74%, and the thickness of each layer is $d_H = 30.2$ nm and $d_L = 64.6$ nm. These parameters were obtained by gravimetric measurements. According to theoretical calculations, the microcavity has a total depth of 1.5 μm, while SEM measurements show an overall depth of approximately 1.6 μm with thicknesses of $d_H = 35$ nm and $d_L = 68.75$ nm. These values are of the same order of magnitude as the ones that were found with the gravimetric method with a difference of approximately 4.8 nm in each layer. The SEM values were used in the theoretical calculations.

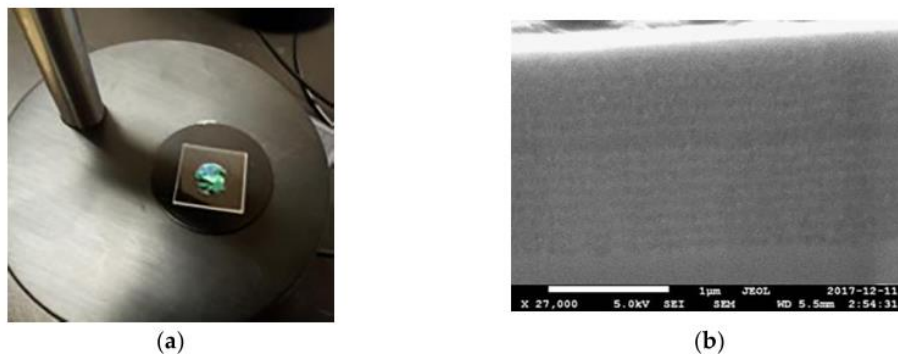


Figure 1. These figures show the membrane of a microcavity on a quartz substrate and an SEM measurement of a microcavity deposited on p⁺ silicon substrate. (a) The membrane of a microcavity on a quartz substrate that is used for the sensing measurements; and (b) Cross-section SEM of a microcavity on p⁺ silicon substrate with 31 layers. The existence of a microcavity and the contrast between both of the refractive indexes are shown. The membrane has an area of 1 cm².

3.2. Porous Silicon Refractive Index

Consider the experimental and the theoretical values that were obtained for porosity and thicknesses shown in Table 1. For the experimental values, porosity was measured by gravimetric methods, and its value is utilized to calculate the refractive index using the Bruggeman formula. For the theoretical values, we used the refractive indexes as free parameters to fit the experimental transmission spectra (Section 3.3). Once a good fit is achieved, we used those refractive indexes values and Bruggeman's equation in order to determine the porosity.

Table 1. Experimental and theoretical comparison of porosity values for two different dielectric layers.

Theoretical		Experimental	
Porosity (%)	Refractive Index	Porosity (%)	Refractive Index
50	2.06342 – 0.049064i	39%	3.4
66	1.9903 – 0.025293i	74%	1.62

3.3. Porous Silicon Microcavity Bandgap Structure

The experimental photonic bandgap structure was determined by measuring the transmittance spectrum of MCs using a Stellarnet fiber optical spectrometer with a wavelength resolution of 0.5 nm. Figure 2a (top) shows the theoretical and experimental comparison of the microcavity transmission spectrum. In general, the fit is good, and in both cases, we observed that the absorption of porous silicon at short wavelengths is powerful. Nevertheless, even with this light absorption, the microcavity is capable of sustaining a localized mode at 472 nm (broken line) and an extended mode at 750 nm (solid line). Figure 2a (bottom) the theoretical bandgap structure of the microcavity is presented. We can observe the existence of a forbidden bandgap within the first Brillouin zone where the light cannot propagate. The experimental and theoretical forbidden photonic bandgap edges are 423 nm and 498 nm (empty box). Experimentally, the localized mode is found between these edges at exactly 472 nm. Figure 2b (top) shows the region from 450 nm up to 500 nm, approximately where the forbidden photonic bandgap was found. The theoretical localized mode is located at 482 nm, and it is calculated by using a combination of the variational method and the transfer matrix method (see Supplementary Materials). Figure 2b (bottom) shows the microcavity theoretical and the experimental transmission spectrum that were obtained before. The spectra were plotted in the range from 450 nm up to 500 nm. In this plot, we can distinguish the position of the theoretical localized mode calculated with the combinational method, as described in Figure 2b (Top, broken line) [23] and it is compared with the result that was obtained using the transference matrix method (solid line) [24]. The latter method predicts the localized mode position with a difference of less than 2 nm when compared with the experimental position, while the former method prognosticates the localized mode with a difference of 10 nanometers from the position of the experimental localized mode.

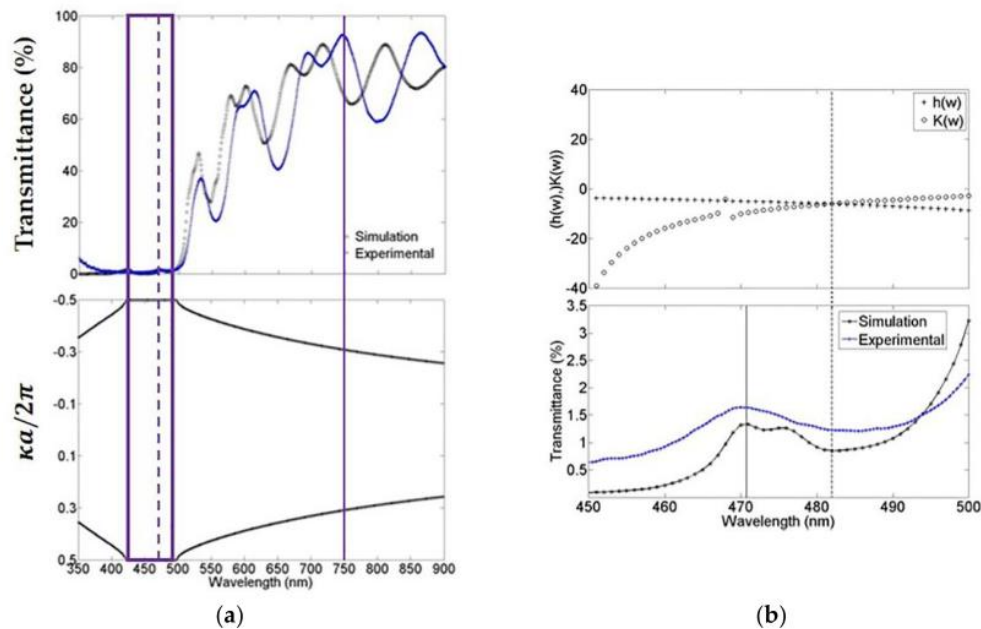


Figure 2. These figures show a comparison of the photonic band structure and localized mode calculation. (a) The theoretical and experimental transmission spectrum of a microcavity that was obtained in the visible-near-infrared range, its localized mode at 472 nm (broken line) and its bandgap (empty box); and (b) Comparison of both theoretical localized mode values and the experimental value that was measured with its spectrum of transmission. For the bandgap (a, bottom) and localized mode calculation (b, top), we used the mean of the complex refractive indexes norm within the whole wavelength range being explored.

3.4. Porous Silicon Microcavity Ethanol Sensing

We have followed ethanol evaporation employing a fiber optical spectrometer and a screen captures application with a 10 ms resolution, the measurements were taken from 350 nm to 900 nm. Figure 3 shows the sensing measurements results for two different ethanol concentrations at 70% and 35%. We have averaged the three trials for each ethanol concentration. The average for each concentration is compared in two separated panels. (a) This panel belongs to 0 ms (liquid ethanol) and (b) for 60 ms (ethanol depleted). We can see that the averages at the beginning and 60 ms are statistically the same. The standard error (marked by the black band) engulfs both of the averages. We can hypothesize that the initial and final position of the membrane caused by mechanical stress, during both liquid infiltration and ethanol desorption is the main reason for the fluctuations on the transmission amplitude and wavelength position, which are displayed in Figure 3a,b.

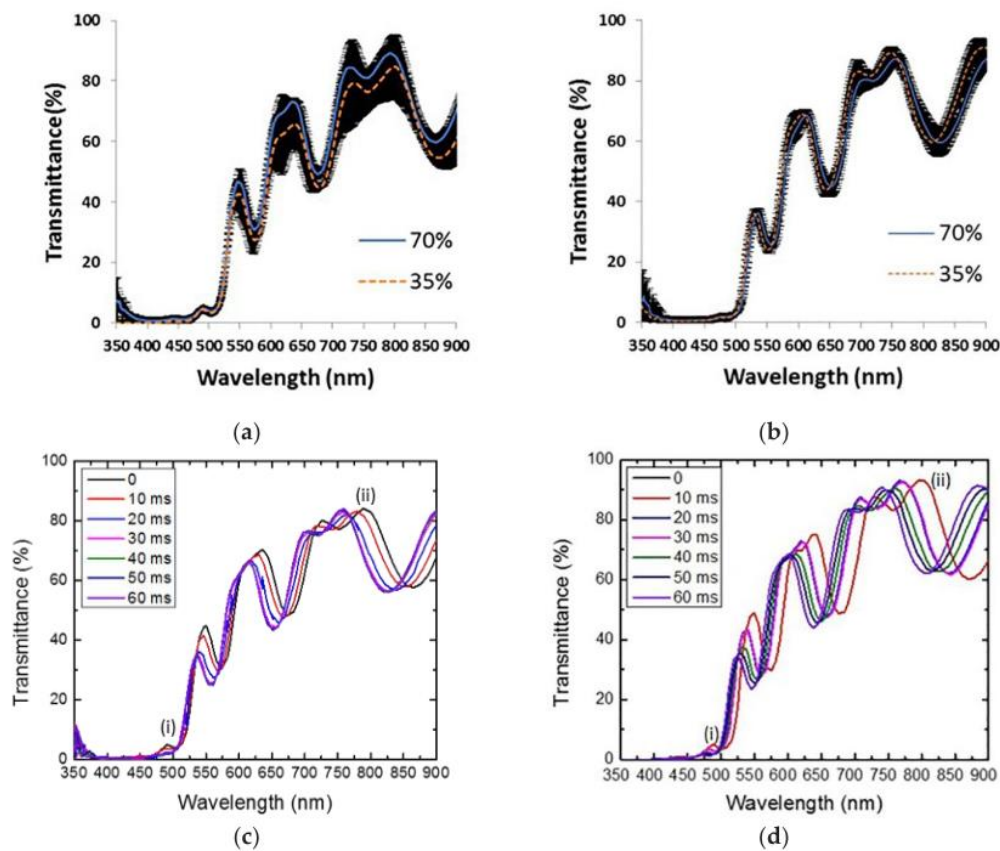


Figure 3. Sensing measurements result for two different ethanol concentrations (70% and 35%). (a) Average transmission spectra (three trials for each concentration) at 0 ms. (b) Average transmission spectra (three trials for each concentration) at 60 ms. The black band represents a one-standard error. In both cases, the average lies within the error band, meaning that, on average, both mode peaks begin and end at the same wavelength position. (c) Example of one trial showing the wavelength shift towards low energy with a concentration of alcohol of 70%; (d) The same as (c) with a concentration of alcohol of 35%.

Figure 3c shows the result of sensing alcohol at 70%, from 0 ms up to 60 ms (milliseconds). One can observe a redshift of approximately 17 nm and 43 nm for localized (i) and extended (ii) modes, respectively, initially being located at 472 nm and 750 nm. Once the mode peaks are shifted from their

initial positions; after a few seconds, both of the modes come back near to their initial positions and recover their initial values.

In Figure 3d, we present the sensing measurements for alcohol at 35% with the same time window. The shift of the transmission spectrum of the microcavity towards long wavelengths is also presented. In both cases, the localized mode and the extended mode are shifted first (liquid ethanol infiltration) towards long wavelengths and then towards short wavelengths (ethanol evaporation).

In Figure 4a, we present the sensing measurements of time-resolved spectroscopy of ethanol evaporation at 70% and 35% concentrations. It is shown that the phase change takes place during 60 ms. The first stage is the liquid phase, where the pores are full of liquid ethanol, and a redshift of the localized mode is found. After that ethanol evaporation begins and the localized mode wavelength changes location and blueshifts. The acronym C1 represents the liquid-vapor phase with ethanol at 70%; the evaporation has a more linear behavior with time than in the case of ethanol at 35% (acronym C2), which has a nonlinear response. When ethanol evaporation is finished, the pores are full of air again, so the localized mode shifts back to the blue band in both cases. The comparison of the kinetics of ethanol evaporation for the extended mode is shown in Figure 4b, as before this has a more linear behavior for ethanol at 70% (acronym C1) and a nonlinear behavior for ethanol at 35% (acronym C2). We may have three elements that could influence the non-linear response of 35% ethanol. One can be the humid air from the atmosphere. Since the experiment is performed in the laboratory with an open atmosphere so that the alcohol evaporation induces a local temperature drop (in the substrate) that can originate water (from the air) condensation. Another critical parameter is the high volumetric surface density of porous silicon that, when combined with the phase change, it could enhance the refrigerator effect and finally the local appearance of Ethanol-Water Azeotrope (nonlinear surface tension). The main differences between both of the ethanol concentration results are that the evaporation process of ethanol at 70% happens in 60 ms. While for lower ethanol concentration, the blue shift rate process is slower for the first 30 ms and then equals the high ethanol concentration blue shift rate. This result means that in this particular case, the extra water added is evaporated along with ethanol within a 30 ms window. In the case of the extended mode, the wavelength shift is higher by approximately 43 nm, because in this range, a small change in the refractive index makes a big difference in the shift.

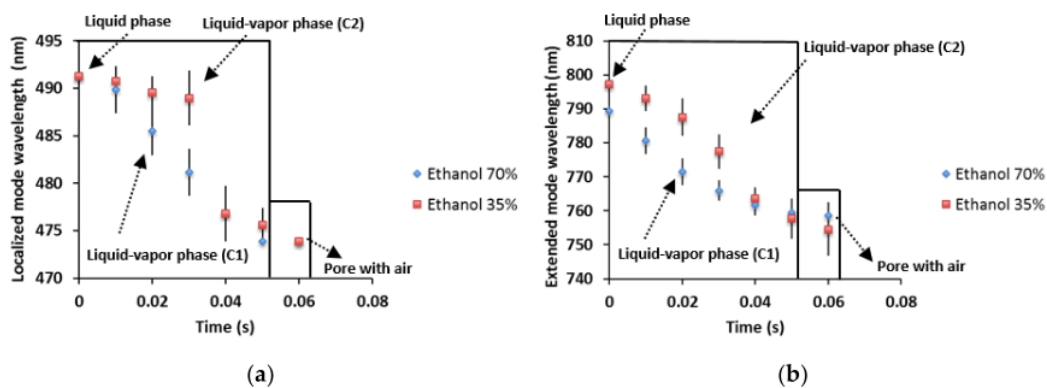


Figure 4. Comparison of liquid ethanol evaporation with concentrations of 70% and 35% in a localized mode and an extended mode as a function of time. (a) This figure shows the shift of the localized mode as a function of time by the ethanol evaporation for concentrations of 70% and 35%. (b) The shift of the extended mode towards its initial position as a function of the time by the phase change from liquid to vapor of ethanol at 70% and 35% concentrations.

Vapor pressure differences between water and ethanol take place in the kinetics of evaporation, as shown in Figure 4a,b. The behavior of desorption process is described by a desorption isotherm, where the influence of the vapor pressure in the desorption rate is noticeable. The behavior that is

observed in Figure 4a,b shows a loss of the linearity at the end of the process; this is characteristic of adsorption and desorption isotherms.

The vapor pressure of the water-ethanol mixture can be seen in Figure 5, this diagram was obtained using Raoult's law. The plot shows that an increase of the molar fraction for ethanol in the mixture increases the vapor pressure. Therefore, it is natural that the desorption rate increases for the mix of ethanol at 70%. This desorption increase can be seen in Figure 4a,b (acronym C1), where ethanol evaporation is fast when compared to the 35% ethanol concentration (acronym C2). In the latter case, the desorption is more remarkable in the first 30 ms than in the last 30 ms.

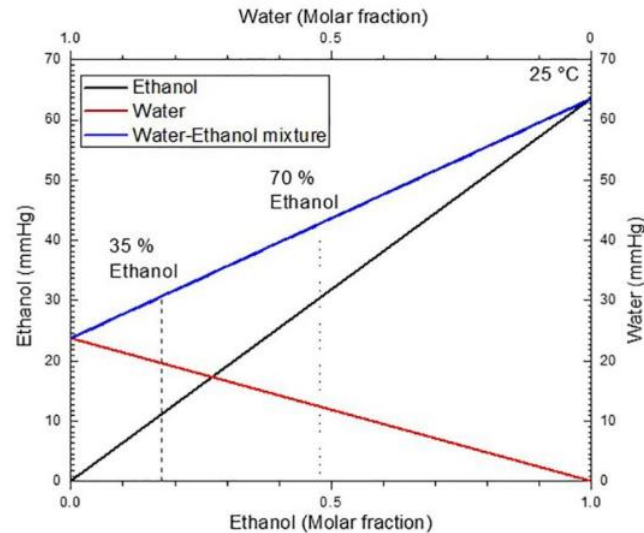


Figure 5. Vapor pressures as a function of the molar fraction for ethanol (black line), water (red line), and the mixture (blue line) at 25 °C. Vapor pressure of the mixture for ethanol concentrations in a volume of 35% and 70% are indicated (dot lines).

4. Discussion and Conclusions

We designed and fabricated a freestanding membrane microcavity that was based on porous silicon. The photonic band structure was measured employing the transmission spectrum and theoretically using the matrix transfer method, and the agreement was reasonable. From the transmission spectrum, one can observe the photonic bandgap and possibly a localized state. To be sure that this is true, we calculated the MC photonic bandgap and the ideal location of the localized state. We obtained a difference of 10 nm concerning the experimental value of 472 nm. The agreement between theoretical and experimental bandgap intervals was good as well. This further theoretical analysis is always necessary in order to be sure that a localized mode has been efficiently created within the bandgap. Most of the sensing studies that use localized modes are only experimental or only calculate the transmission spectrum, which is not enough. Surface modes can also appear within the bandgap, and they look like sharp peaks as well in the transmission spectrum. One example of this kind of sensor is described in reference [17], which is also a porous silicon membrane. Nonetheless, the mechanism to excite the surface state requires the use of the well-known ATR technique, thus making the sensing mechanism more complicated. Another type of sensor is mentioned in reference [25], where a porous silicon microcavity is used but it was not lifted off from the silicon substrate. The sensor is used for sensing ethanol and acetone in their vapor phases with different concentrations. The wavelength shift for different levels of ethanol at the vapor phase was small when compared to our results. A study of alcohol and toluene sensing in the vapor phase on rugate filters has been presented. There, the authors showed that it is possible monitor the reflectance spectrum of two different regions,

which were chemically patterned with APTES and PFPS, the result of the measurement showed two reflectance peak maxima at 623 nm and 795 nm for each rugate filter than correspond to PFPS and APTES. The position of the reflectance peak on the APTES region remained constant and it acted as an internal reference to the shift of the PFPS reflectance peak; the reflectance spectrum was monitored over time [19].

We presented a sensing method that allows for us to observe ethanol evaporation at different concentrations. The technique uses a fiber optical spectrometer with a wavelength resolution of 0.5 nm and an application that captures the computer screen at a sampling rate of 10 ms. Liquid ethanol infiltration produces a wavelength redshift in the whole transmission spectrum, followed by a blueshift after the evaporation of ethanol begins. We tracked down the shift of two particular wavelengths (localized and extended modes) that were located at 472 nm and 750 nm.

We have also demonstrated that the use of a localized state is not mandatory in this sensing technique. An extended state can do the job. The reason is the use of the fiber optic spectrometer that provides the whole transmission spectrum with a resolution of 0.5 nm. Current fiber optical spectrometers have become small and affordable, which opens up the possibility to integrate them along with MCs or other types of photonic structures.

Another critical point to make is that in almost all of the sensing devices based on MCs, the localized modes are within the near infrared region [3–5,7]. The reason is that Psi nanostructures do not absorb light at those wavelengths. However, by going into the visible region, light absorption begins to play an import role in smearing the bandwidth of the bandgap and the localized mode. This smearing is manifested in our experiments. Although we know in theory and by SEM, that we have achieved the creation of the localized mode, its amplitude and bandwidth are small. The reason of this is because the localized mode is in the blue band (472 nm), where light absorption cannot be neglected. However, this is enough to show our sensing scheme. We decided to experiment in this high light absorption region in order to demonstrate that it is possible to expand the optical working bandwidth of current MC based on Psi. In the future, we will enhance the optical features (amplitude and bandwidth) of the localized mode in the blue region and probably UV regions by carefully playing with the oxidation of the Psi nanostructures. Furthermore, since the photonic structure is a membrane, and with the objective of developing an electro-optic device in the future, we decided to study the transmission properties of this material, because this could be integrated as a filter combined with a photodetector, configuring a typical centered optical system. The lifespan of the material that was considered for this potential development (even within a few hours) is enough for a disposable (but precise) filter. It will be a low-cost device component that can be easily adapted to some other optical or electrical device in order to create a transducer at all visible and near-infrared wavelengths as well.

In conclusion, we presented the sensing measurements of time-resolved spectroscopy of ethanol evaporation at concentrations of 70% and 35%. It is shown that the phase change lasts around 60 ms. The first stage is the liquid phase, where the pores are full of liquid ethanol after that ethanol evaporation begins and the localized mode wavelength changes location due to the decrease of the refractive index value. We mainly follow a localized mode (472 nm) and an extended mode (750 nm) of the microcavity, and observed that both modes present a redshift first when liquid ethanol is infiltrated, and then after ethanol evaporation begins the shift direction reverts. Our results show that these photonic structures plus the spectroscopic technique can be used as a sensing technique with enough sensitivity and selectivity. Future work will be directed on enhancing the time resolution of this technique with the idea of tracking down the evaporation kinetics of the sensing agent.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/6/894/s1>, Videos Trial235%.mp4, Trial270%.mp4: Time-resolved spectroscopy of ethanol examples. And informationsupport.docx: The theory of porous silicon microcavity bandgap structure is also available online.

Author Contributions: J.E.L., M.d.R.J.V., and R.D. conceived and designed the experiments; M.d.R.J.V. performed the experiments; M.d.R.J.V., G.G., R.D., and J.E.L. analyzed the data; M.d.R.J.V., G.G., and J.F. contributed reagents/materials/analysis tools; M.d.R.J.V., G.G., R.D. and J.F. wrote the paper.

Acknowledgments: This work was supported by a National Sciences and Engineering Research Council of Canada Discovery operating grant. Author Rayo Jimenez acknowledges to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología and Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado for the scholarship and facilities that made possible the stay research at the University of Montreal.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The founding sponsors had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, and in the decision to publish the results.

References

- Morales, F.; López, R.; García, G.; Rosendo, E.; Díaz, T.; Juárez, H. UV distributed Bragg reflectors build from porous silicon multilayers. *J. Eur. Opt. Soc.-Rapid* **2015**, *10*, 15016. [[CrossRef](#)]
- Lugo, J.E.; Lopez, H.A.; Chan, S.; Fauchet, P.M. Porous silicon multilayer structures: A photonic band gap analysis. *AIP* **2012**, *91*, 4966–4972. [[CrossRef](#)]
- Harraz, F.A. Porous silicon chemical sensor and biosensors: A review. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *202*, 897–912. [[CrossRef](#)]
- Pacholski, C. Photonic Crystal Sensor Based on Porous Silicon. *Sensors* **2013**, *13*, 4694–4713. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Caroselli, R.; Martín, D.; Alcántara, S.P.; Quilez, F.P.; Morán, L.T.; García-Rupérez, J. Real-Time and In-Flow Sensing Using a High Sensitivity Porous Silicon Microcavity-Based Sensor. *Sensors* **2017**, *17*, 2813. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- DeLouise, L.A.; Kou, P.M.; Miller, B.L. Cross-Correlation of Optical Microcavity Biosensor Response within Immobilized Enzyme Activity. Insights into Biosensor Sensitivity. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3222–3230. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Kanaujia, P.K.; Bhatnagar, M.C.; Prakash, G.V. Effect of volatile solvent infiltration on optical and electrical characteristics of porous photonic structures. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21246–21253. [[CrossRef](#)]
- Vallance, C.; Trichet, A.A.P.; James, D.; Dolan, P.R.; Smith, J.M. Open-access microcavities for chemical sensing. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 27. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Passaro, V.M.N.; Troia, B.; la Notte, M.; de Leonardis, F. Photonic resonant microcavities chemical and biochemical sensing. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 25–44. [[CrossRef](#)]
- Li, P.; Jia, Z.; Lü, X.; Liu, Y.; Ning, X.; Mo, J.; Wang, J. Spectrometer-free biological detection method using porous silicon microcavity devices. *OSA* **2015**, *23*, 24626–24633. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Li, M.; Hu, M.; Zeng, P.; Ma, S.; Yan, W.; Qin, Y. Effect of etching current density on microstructure and NH₃-sensing properties of porous silicon with intermediate-sized pores. *Electrochim. Acta* **2013**, *108*, 167–174. [[CrossRef](#)]
- Kim, H.-G.; Lee, K.-W. Electrostatic gas sensor with a porous silicon diaphragm. *Sens. Actuators B Chem.* **2015**, *219*, 10–16. [[CrossRef](#)]
- Levitsky, I.A. Porous silicon Structures as Optical Gas Sensors. *Sensors* **2015**, *15*, 19968–19991. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Rocchia, M.; Rosso, A.M.; Zeppa, G. Determination of ethanol content in wine through a porous silicon oxide microcavity. *Sens. Actuators B Chem.* **2007**, *123*, 89–93. [[CrossRef](#)]
- Volk, J.; le Grand, T.; Bársony, I.; Gombkötő, J.; Ramsden, J.J. Porous silicon multilayer stack for sensitive refractive index determination of pure solvents. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2005**, *38*, 1313–1317. [[CrossRef](#)]
- Dargaville, T.R.; Farrugia, B.L.; Broadbent, J.A.; Pace, S.; Upton, Z.; Voelcker, N.H. Sensor and imaging for wound healing: A review. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *41*, 30–42. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Michelotti, F.; Sciacca, B.; Dominici, L.; Quaglio, M.; Descrovi, E.; Giorgis, F.; Geobaldo, F. Fast optical vapour sensing by Bloch surface waves on porous silicon membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 502–506. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Zhang, H.; Jia, Z.; Wu, X.R.; Li, P.; Wang, J. Influence of the permeable layer number of porous silicon microcavity on reflection spectrum. *Optik* **2015**, *126*, 599–602. [[CrossRef](#)]
- Sweetman, M.J.; Voelcker, N.H. Chemically patterned porous silicon photonic crystals towards internally referenced organic vapour sensors. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 4620–4622. [[CrossRef](#)]
- Torres, V.; Martín, R.J.; Manotas, S.; Agulló, F.; MartínezDuart, J.M. Desarrollo de filtros interferenciales para emisores fotoluminiscentes basados en silicio poroso. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **2004**, *43*, 506–509. [[CrossRef](#)]

21. Theiß, W. Optical Properties of porous silicon. *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *29*, 91–93. [[CrossRef](#)]
22. Klingdhirn, C. *Semiconductor Optics*, 2nd ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005; pp. 79–88, 1439–2674.
23. Van Groesen, E.; Sopaheluwakan, A.; Andonowati, A. Direct characterization of states and modes in defect grating structures. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **2004**, *13*, 155–173. [[CrossRef](#)]
24. Yeh, P. *Optical Waves in Layered Media*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2005; pp. 102–139.
25. Bui, H.; van Nguyen, T.; Nguyen, T.A.; Pham, T.B.; Dang, Q.T.; Do, T.C.; Ngo, Q.M.; Coisson, R.; Pham, V.H. A Vapor Sensor Based on a Porous Silicon Microcavity for the Determination of solvent Solutions. *J. Opt. Soc. Korea* **2014**, *18*, 301–306. [[CrossRef](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Article

Porous Si-SiO₂ UV Microcavities to Modulate the Responsivity of a Broadband Photodetector

María R. Jiménez-Vivanco ¹, Godofredo García ¹, Jesús Carrillo ¹, Francisco Morales-Morales ², Antonio Coyopol ¹, Miguel Gracia ³, Rafael Doti ⁴, Jocelyn Faubert ⁴ and J. Eduardo Lugo ^{4,*}

¹ Semiconductor Devices Research Center, ICUAP, BUAP, Ciudad Universitaria, Puebla Pue. C.P. 72570, Mexico; jimenezvmr10@gmail.com (M.R.J.-V.); godgarcia@yahoo.com (G.G.); jecarril@siu.buap.mx (J.C.); acoyopol@gmail.com (A.C.)

² Optics Research Center, A.C., Loma del Bosque 115, Col. Lomas del Campestre León, León C.P. 37150, Gto, Mexico; fcomm9@gmail.com

³ IFUAP, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ed. IF2, Col. San Manuel, Puebla C.P. 72570, Mexico; gracia@ifuap.buap.mx

⁴ Faubert Lab, School of Optometry, University de Montreal, Montreal, QC H3T 1P1, Canada; rafael.doti@gmail.com (R.D.); faubert.umontreal@gmail.com (J.F.)

* Correspondence: eduardo.lugo@gmail.com; Tel.: +1-514-343-6111 (ext. 1685)

Received: 28 November 2019; Accepted: 9 January 2020; Published: 28 January 2020



Abstract: Porous Si-SiO₂ UV microcavities are used to modulate a broad responsivity photodetector (GVGR-T10GD) with a detection range from 300 to 510 nm. The UV microcavity filters modified the responsivity at short wavelengths, while in the visible range the filters only attenuated the responsivity. All microcavities had a localized mode close to 360 nm in the UV-A range, and this meant that porous Si-SiO₂ filters cut off the photodetection range of the photodetector from 300 to 350 nm, where microcavities showed low transmission. In the short-wavelength range, the photons were absorbed and did not contribute to the photocurrent. Therefore, the density of recombination centers was very high, and the photodetector sensitivity with a filter was lower than the photodetector without a filter. The maximum transmission measured at the localized mode (between 356 and 364 nm) was dominant in the UV-A range and enabled the flow of high energy photons. Moreover, the filters favored light transmission with a wavelength from 390 nm to 510 nm, where photons contributed to the photocurrent. Our filters made the photodetector more selective inside the specific UV range of wavelengths. This was a novel result to the best of our knowledge.

Keywords: photonic nanoscience; nanotechnology; porous Si-SiO₂; UV filters; responsivity

1. Introduction

Porous silicon (PS) is a promising material for many different applications, such as solar cells, specifically as anti-reflection coating [1], chemical sensing [2,3], biomedical applications [4], biosensing [5,6], as a photodetector [7], or light-emitting diode [8]. The anti-reflection coating (ARC) reduces reflection losses thereby increasing the photocurrent and efficiency in solar cells [9–12]. A microcavity filter (MF) obtained in the IR range has been used as the ARC, where the maximum transmission at the localized mode wavelength was 95.2%, with a minimum reflectance of 4.8% at the same wavelength. The PS ARC was deposited onto a solar cell, where the entire surface of the solar cell was covered, and its external quantum efficiency (EQE) was measured, with and without the MF. The EQE at different wavelengths matched the shape of the MF transmission spectra [9]. ARCs are used to convert down the higher energy solar radiation into a wide range of light spectra, which is absorbed more efficiently into bulk Si [10]. In another interesting application, silver nanoparticles were infiltrated within a porous silicon photonic crystal to detect the trace of explosives (Rhodamine 6G dye

and Picric acid explosives) using surface-enhanced Raman scattering [13]. Recently, porous silicon nanoparticles (PSN) have been used for the tunable delivery of camptothecin, a small therapeutic molecule, where PSN acted as a therapeutics nanocarrier into the electrospun composite of poly fibers [14]. Additionally, mesoporous Si has been investigated for applications in biology and medicine, and an example is a porous silicon container employed to enclose the drug and release it in a controlled manner [15]. Previously, PS MFs have been fabricated to work as red-infrared filters coupled with a silicon photodetector, where the localized mode can be tuned by changing the optical path of the defect layer [16]. The reflectivity at the localized mode wavelength also increases. This effect occurs because PS has less absorption at long wavelengths [16,17]. This kind of filter can be lifted off from the Si substrate creating a free-standing PS MF. This MF can be transferred to another substrate such as quartz and glass [18,19]. Infrared long-wave pass and short-wave pass filters based in macroporous Si have been investigated [20]; they can be used together to suppress the radiation from shorter wavelengths. Consequently, the signal-to-noise performance of detectors may improve [18]. Moreover, luminescent silicon quantum dots embedded in free-standing PS and PS MFs infiltrated with CdSe/ZnS and AgInS₂/ZnS quantum dots have been reported [21–23]. The localized mode of the PS MF was tuned experimentally to match the emission spectra of CdSe/Zn and AgInS₂/ZnS quantum dots to achieve enhanced photoluminescence. The authors mentioned that the localized mode of the MF modulated the photoluminescence of the quantum dots [22,23]; where electrical and thermal tuning of localized modes could also be achieved by infiltrating liquid crystals in PS MFs [24]. PS was also utilized as an anode for fast charge-discharge in lithium-ion batteries [25,26], and it was found that laser carbonization and wet oxidation PS structures had memristive properties. The first memristor showed properties of plasticity and short/long term memory, whereas the second exhibited strong filamentary-type resistance switching; and they have been used as two terminal resistive memory cells [27].

As the reader already noticed, PS is a versatile material, and herein, we will focus on the optical properties of PS, which allow the design of various kinds of interference filters in a broad range of wavelengths. Among these designs, we found rugate filters [28,29], Fibonacci filters [30], Bragg reflectors filters (BRF) [31,32], and MFs [33]. However, many drawbacks have been found in these filters, such as high chemical instability, high photon losses due to light absorption, and scattering in the visible and UV ranges. Some solutions to these problems have been identified by carrying out dry oxidation in PS structures [32,34], and recently it has been possible to manufacture porous Si-SiO₂ filters (BRF and MF) in the UV range [34–36]. Our specific goal is integrating a PS MF in a photodetector to enlarge the responsivity spectrum bandwidth. In the past, the integration of different PS bandpass filters in Si photodetectors was attainable to achieve different filtering effects. It was possible to tune the responsivity spectrum from green to the near-infrared range obtaining all-Si color-sensitive photodetectors in that wavelength interval but with no below the green range [16,31,37]. It has been reported that UV filters based in multilayer stacks show substantial drawbacks in the deep UV spectral range due to the limited number of transparent materials within that range. They have been proposed as an alternative to extending optoelectronic technology towards the UV spectral range; for instance, PS filters based on macroporous silicon and low-pressure chemical vapor deposition were tested for many solar-blind applications such as electrical spark imaging and non-line of sight (NLOS) UV optical communications [18,38]. Following the same line of thought of extending silicon-based selective filters towards the UV spectral range; in this work, porous Si-SiO₂ microcavities were used to modulate the responsivity of a broad photodetector with a detection range from 300 to 510 nm. The porous Si-SiO₂ microcavities made the photodetector more selective in the UV range; and all microcavities had a localized mode close to 360 nm in the UV-A range. The maximum transmission at the localized mode wavelength (360 nm) was dominant in the UV-A range, allowing high energy photons to pass and produce a maximum peak in the photodetector.

This work is divided as follows: In Section 2, we give some technical details for materials and methods. Section 3 describes the results and their discussion. Finally, in Section 4, we present some conclusions.

2. Materials and Methods

2.1. Porous Silicon Microcavities Filters

PS microcavities filters were fabricated using p-type Si wafers, with (100) orientation and electrical resistivity between the range 0.01–0.02 Ω cm. The microcavities were etched anodically in an aqueous electrolyte based in HF and ethanol with a volume ratio of 1:1. Before etching, the Si wafers were cleaned with HF and ethanol for 5 min to remove the native oxide. A Keithley 2460 current source controlled by a laptop was employed to deliver a current profile for the microcavities formation, where the current profile consisted of switching two different current pulses, with each current pulse producing low/high porosity layers that respectively corresponded to the low/high refractive index layers. This process produced a stack of layers with specific refractive indexes, while anodization time determined the thickness of the layers. A pause of 3 s was introduced between each current pulse to prevent any porosity gradient.

Anodization etching included low/high current pulses of 5 mA/cm² and 80 mA/cm² to obtain layers with porosities of 39% and 64%, respectively. Meanwhile, the anodization times of 4.1 and 1.1 s were applied to form the first and second porous layers, and finally a third porous layer (defect) was built-in using a current pulse of 80 mA/cm² for 2.2 s. The PS microcavities filters were detached from the Si substrates using the same aqueous electrolyte before mentioned, but a high current density (450 mA/cm²) was applied for 2 s. This process created a free-standing PS microcavity filter, which was transferred to a quartz substrate. All samples were rinsed with ethanol and dried at room temperature after the anodization process.

2.2. Dry Oxidation in PS Microcavities Filters

Microcavities filters were systematically oxidized using two stages of dry oxidation. In the first stage, a temperature of 350 °C for 30 min was used. In the second stage the oxidation temperature was increased to 900 °C for 1 h. During the oxidation process, the oxygen flow was changed from 1.15 to 4.52 SLPM (standard liter per minute) to observe any change in the microcavity optical response. The reasons behind the two dry oxidation steps were: the first step was a low-temperature pre-oxidation needed to equilibrate the silicon structure. That is, this step prevented the aggregation of the pores during further treatments at higher temperatures. The second step was applied to grow an oxide layer of greater thickness than that obtained in the last oxidation step. The layer thickness is higher than the natural native oxide grown in the environment resulting in the consolidation of SiO₂.

Transmittance and reflectance spectra measurements were carried out before and after dry oxidation with a Varian (Agilent Technologies, CA, USA) UV-Vis-NIR spectrophotometer at normal incidence, and 20° from 200 to 800 nm. The cross-section SEM images of an oxidized microcavity was obtained using a JEOL-JSM7600F (Jeol, MA, USA).

2.3. Photocurrent Modulation by Porous Si-SiO₂ Microcavities Filters

The photodetector employed to modulate its responsivity was a GVGR-T10GD (Electro Optical Components Inc., CA, USA) based in indium gallium nitride with a spectral detection range from 300 to 510 nm. In the experimental process, an optical chopper SR540 (Stanford Research Systems Inc., CA, USA) with a frequency of 287 Hz was used to cut off the light coming from the Xenon lamp 6254 (Oriel Corporation, CT, USA), concentrated at the input of a monochromator. A lens was used to focus the output light from the chopper, on the photodetector. The PS microcavity filter was placed before the photodetector, which was polarized with 5 volts using a Keithley 2460 source (Keithley, OHIO, USA), and then the photodetector photocurrent inputted a Look-in amplifier SR-530 (Stanford

Research Systems, CA, USA)). The filtered and amplified photocurrent versus light wavelength (from 276 to 536 nm) was displayed in a PC. The experimental set-up is shown in Figure 1.

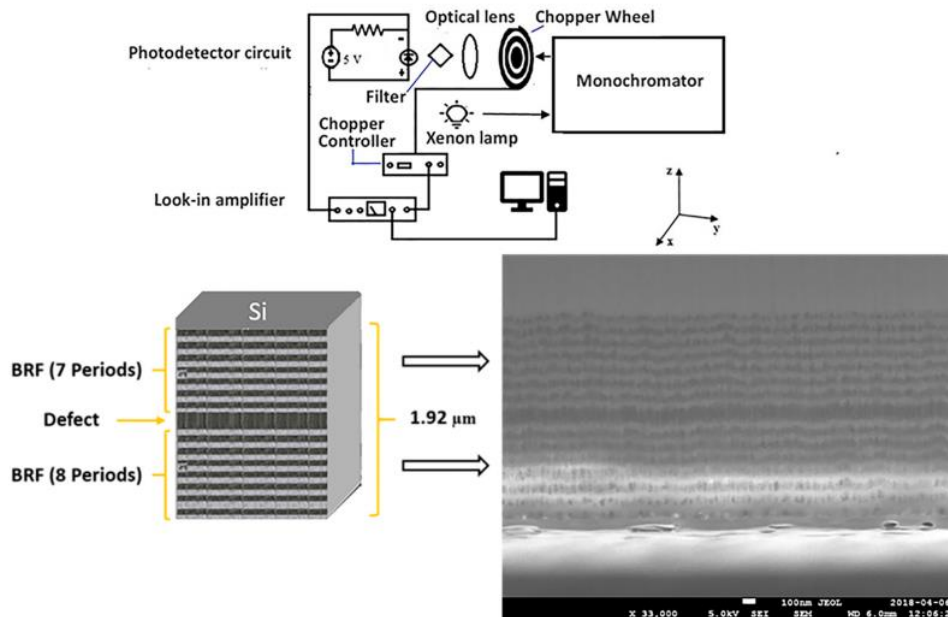


Figure 1. Experimental set-up used to obtain the responsivity of a commercial photodetector with different porous silicon (PS) microcavity filters (up panel). The bottom panel shows the scheme and cross-section SEM images of an oxidized microcavity filter with a total thickness of 1.92 μm .

2.4. Theoretical Mechanism to Modulate the Responsivity of a Broadband Photodetector in the UV Optical Range with Porous Si-SiO₂ Microcavities

In an ideal photodetector, its responsivity is proportional to the input light power being the proportional factor, the so-called quantum efficiency η , which is a function of the light reflection R at the surface, the fraction of electron-hole pairs that contribute effectively to the photocurrent ζ , the light absorption in the bulk of the material α , the photodetector depth d , and the light wavelength.

Herein, we proposed to modulate the responsivity of a commercial photodetector by changing R . This was done by adding a microcavity filter, where the spectral reflection response of the microcavity filter modifies the original reflection spectral response at the surface of the commercial photodetector completely. The microcavity filter reflection depends on the high and low refractive indexes and thickness values, as well as the refractive index and thickness of the defect layer values. Initially, the microcavities are made of PS to filter out blue light. This means that the layers' refractive index values, controlled by the porosities and in which the crystalline silicon nanostructures remains, were chosen to respond in that particular region of the light spectrum. However, our primary goal was to achieve responsivity modulation within the UV region using a silicon-based filter. We cannot use the sensitive blue light microcavities for that purpose because the crystalline silicon nanostructures strongly absorb light within the UV and blue regions. This absorption process is equivalent to having a 100% reflection at the photodetector surface. Thus, the quantum efficiency, and consequently, the responsivity, tends to zero. The oxidation process helps to avoid this problem in two ways: first, since there is a phase change, from crystalline silicon to silicon dioxide, the layers' refractive index values decrease, pushing the filter response towards the UV region. Second, there is much less light absorption in the UV band. The oxygen flow value determines the concentration of silicon dioxide, followed by the layer's refractive index values, and consequently, the spectral response of the filter. More specifically, the filters spectral response contains a unique photonic state known as a localized state represented as a

resonant peak in the reflection spectrum. It is a state that drastically modifies the responsivity, and therefore, it is the flow of oxygen that determines the final position of the localized state along with its reflection amplitude.

3. Results and Discussion

3.1. Porous Silicon Microcavities Filters in the Blue Range

The averaged theoretical (red line) and experimental (black line) reflection (broken line) and transmission (solid) spectra from the PS microcavities filters are depicted in Figure 2a. This corresponded to the average measurements of transmittance and reflectance spectrum from four microcavities. All four MCs were designed to show a localized mode in the same wavelength (590 nm). Experimental transmission and reflection measurements of the microcavities were taken using a UV-VIS-NIR spectrophotometer in the wavelength range from 200 to 800 nm. The transmission spectrum was measured at normal incidence and reflectance spectrum of the same microcavities was obtained at 20°. Meanwhile, theoretical transmission and reflection spectrum were obtained using the matrix method. This method is well known (Supplementary Materials) for obtaining the theoretical spectrums that we considered the angle measurements taken with the UV-VIS-NIR spectrophotometer.

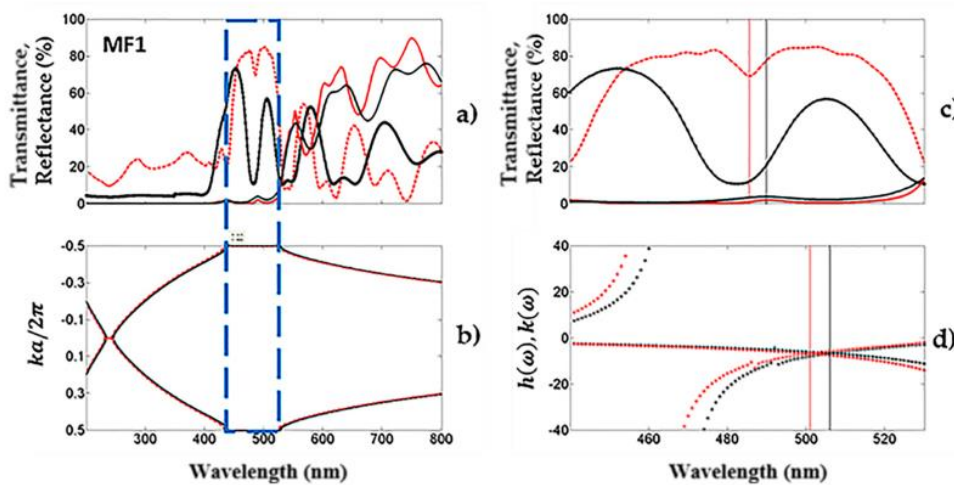


Figure 2. Experimental averaged transmission and reflection spectra of four microcavities compared to its theoretical spectra. (a) The theoretical (red line) and experimental (black line) averaged reflection and transmission spectra for four unoxidized microcavities obtained in the blue optical range; (b) the averaged band structure of the same microcavities. (c,d) are the comparison of the averaged theoretical and experimental defect mode locations. In (d), two angles of incidence (zero and 20 degrees) were considered.

The theoretical reflection spectrum of the microcavity predicts more reflection in the UV range than its experimental counterpart, while the theoretical and experimental transmission spectra matched very well. Moreover, the light transmission was low in the UV-VIS range due to strong absorption of Si. The localized mode of the microcavity was located at 490 nm and exhibited a maximum transmission peak of 4%, while that in the visible range from 555 to 800 nm showed high light transmission. This result was because PS had small absorption losses in this range of the electromagnetic spectrum, where the primary photon loss was light scattering. When the reflection spectrum of the microcavity was taken at 20°, the position of the localized mode changed, and it shifted towards high energies (483 nm). It could also be observed in the theoretical reflection spectrum. Figure 2b shows the averaged photonic bandgap (PBG) of an unoxidized microcavity. It was obtained using the dispersion relation

inside the first Broullin zone. We calculated it only in one dimension and both measurement angles were considered, which were mentioned before.

We obtained the defect frequency can be obtained using a combination of the transfer matrix technique and variational methods. The defect modes are represented by the maximum peak of transmission in the microcavities [39,40]. When the symmetry of the photonic structure is broken up by a defect layer, it is possible to have a confined state, where photons are trapped and cannot escape, being confined inside the bandgap. We calculated the defect mode frequency for an antisymmetric state because our photonic structures were built as follows:

$$(HL)_8L(HL)_7$$

Our antisymmetric photonic structures based on PS and porous Si-SiO₂ consisted of 31 layers, alternating between high refractive and low refractive indexes, with a low refractive index defect layer, and where the structure was surrounded by air.

The averaged theoretical defect mode frequency location is shown in Figure 2d, where it is compared with the averaged transmission and reflection spectra (Figure 2c). The defect mode is shown as a transmission maximum or as a reflection minimum at a specific wavelength between the photonic bandgap (PBG) edges. The variational method defect mode location was 18 nm off, concerning the experimental result from the reflection measurements, which was taken at 20 degrees. In this case, the defect mode location is depicted in Figure 2d (red broken line). Using the same variational method, the defect mode location was 16 nm off for the experimental transmission spectrum, which was taken at normal incidence. The localized mode is shown in Figure 2d (black broken line). The transfer matrix method predicted the same position as the experimental result. Both theoretical methods showed good agreement with the experiments.

3.2. Porous Si-SO₂ Microcavities Filters in the UV

Averaged transmission (solid line) and reflection (broken line) spectra from porous Si-SiO₂ microcavities filters are depicted in Figure 3a. The theoretical (red line) and experimental (black line) spectrum showed a good fit. The theoretical spectra were obtained by the transfer matrix (Supplementary Materials) considering both measurement angles, where one was 0°, which corresponded to the transmission measurements, and the other was 20°, considered for the reflection measurements. The microcavity to the left was first oxidized at 350 °C for 30 min and then at 900 °C for 1 hr, and the oxygen flow was 1.15 SLPM (standard liter per minute). The microcavity shown to the right was oxidized using the same temperature and oxidation time mentioned above. In this case, an oxidation flow of 2.21 SLPM was applied. The microcavity MF2 exhibited a maximum transmission amplitude of 70%, and the microcavity MF3 showed a maximum transmission amplitude of 57% in the localized mode wavelength, which indicated that the microcavity MF3 had more absorption losses than the microcavity MF2. Porous Si-SiO₂ microcavities filters in Figure 3a show a transmission maximum peak (356 and 364 nm) and a reflection minimum peak (349 nm) in the UV range. We observed a mismatch between both peaks because the measurements were taken at different incidence angles.

Figure 3c shows the averaged transmission and reflection spectrum from UV filters compared to the defect mode location obtained with the variational method (Figure 3d). The defect mode location corresponding to the reflection spectrum was 4 nm off using the variational method, which is shown in Figure 3d (red broken line). The position of the defect mode obtained from the variational method (black broken line, Figure 3d) was 9 nm off for the transmission spectrum, as compared to what was predicted using the transfer matrix method.

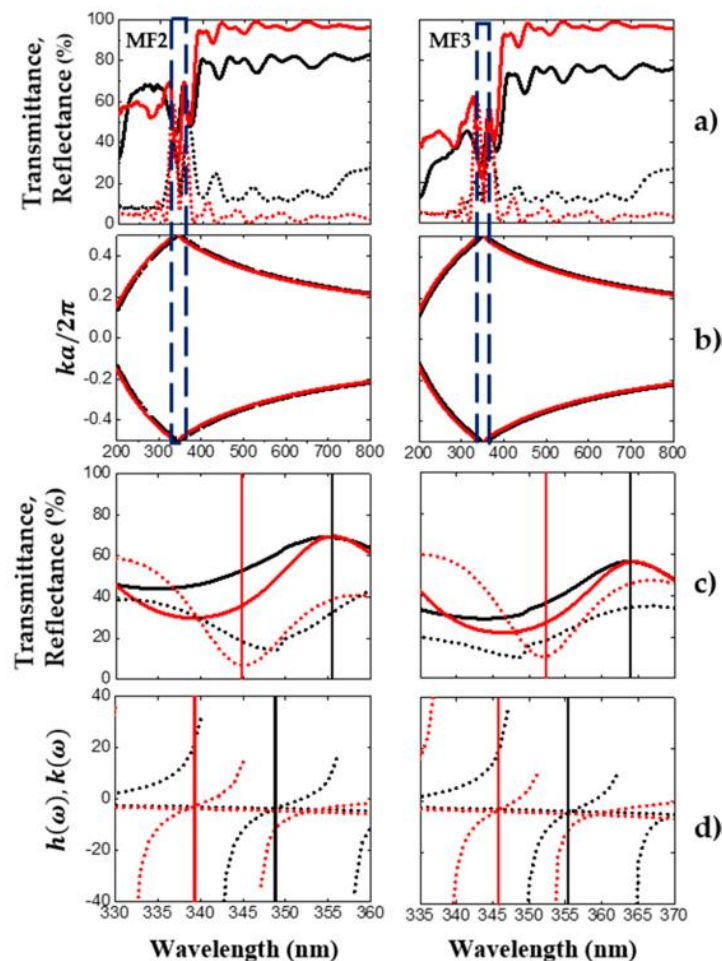


Figure 3. The averaged theoretical and experimental transmission and reflection spectra of two UV microcavities filters, with the averaged photonic bandgap and defect mode locations. (a) The averaged theoretical (red line) and experimental (black line) reflection (broken line) and transmission (solid line) spectra of oxidized microcavities obtained in the UV range; (b) the averaged photonic bandgap structure (empty box) of the microcavities. (c,d) show the comparison of the averaged theoretical and experimental defect mode locations. In (d), two angles of incidence (zero and 20 degrees) were considered.

Figure 4a depicts the averaged theoretical (red line) and experimental (black line) transmission (solid line) and reflection (broken line) spectra of two oxidized MF. In this case, the porous Si-SiO₂ microcavity filter MF4 showed a maximum transmission peak (368 nm) in the UV range, with an amplitude of 42%. Meanwhile, the microcavity MF5 displayed a maximum transmission peak at 369 nm, with an amplitude of 21% (red and black solid lines). A reflection minimum peak (349 nm) is also shown in both microcavities (red and black broken lines). The maximum transmission peaks were less intense than the microcavities shown in Figure 3. Here, the same temperature and oxidation time were employed to obtain the UV filters, but the oxygen flow applied for sample MF4 was 3.39 SLPM, while for sample MF5, it was 4.52 SLPM. The oxygen flow was increased gradually.

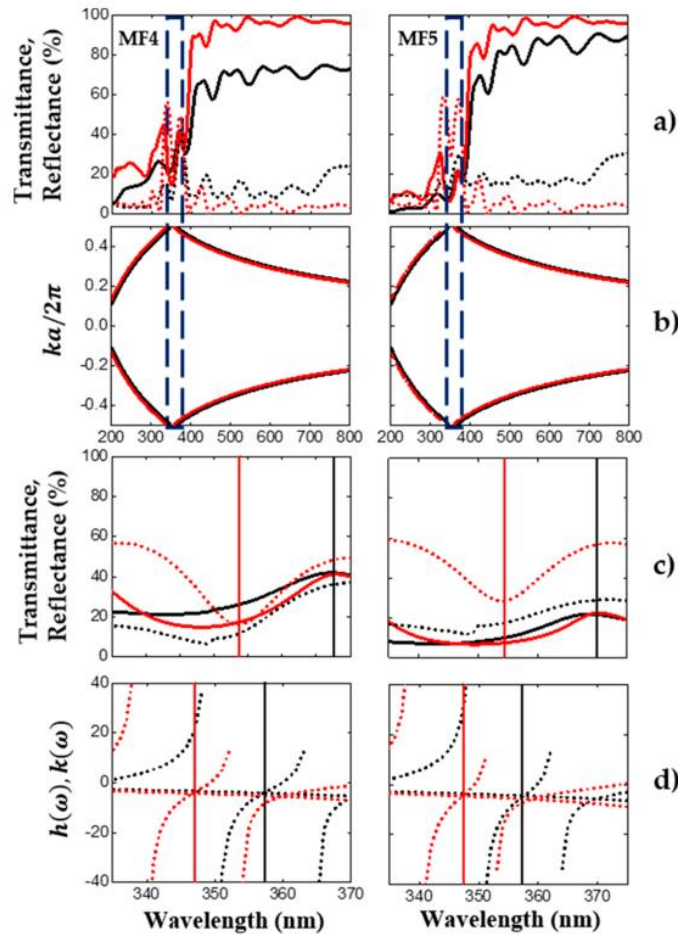


Figure 4. The averaged theoretical and experimental reflection and transmission spectrum of another two UV microcavities filters. Additionally, its averaged photonic bandgap and the defect mode locations are depicted. (a) The averaged theoretical (red line) and experimental (black line) reflection (broken line) and transmission (solid line) spectra of oxidized microcavities obtained in the UV range; (b) the averaged photonic bandgap structure (empty box) of the microcavities. (c,d) are the comparison between the averaged theoretical and experimental defect mode locations. In (d), two angles of incidence (zero and 20 degrees) were considered.

Figure 4c,d shows the averaged theoretical (red line) and experimental (black line) reflection (broken line) and transmission (solid line) spectra near to the defect mode location. The variational method was employed to obtain the defect mode location between the PBG edges. The broken red plots (Figure 4d) corresponded to the defect mode position of the microcavities measured at 20°. The defect mode locations of microcavities measured at normal incidence are depicted as broken black lines in Figure 4d. There was a mismatch between the defect mode position calculated using the transfer matrix and the variational method.

3.3. Refractive Index of Porous Silicon and Porous Si-SiO₂

The complex refractive index (refractive index and extinction coefficient) of the PS was obtained using the effective medium approximation Maxwell–Garnett. For porous Si-SiO₂, we used a three-component model developed from the J.E. Lugo model. Figure 5a,b shows the refractive index values, and Figure 5c,d depicts the extinction coefficient values of PS and Porous SiO₂, respectively,

obtained from both models. The continuous lines in Figure 5a correspond to a high refractive index (red line) and a low refractive index (blue line) for PS. Their extinction coefficients are displayed with dotted lines (red and blue) in Figure 5c, where these values were used to fabricate PS microcavities filters in the blue range. The continuous lines of different colors in Figure 5b between 1.45 and 1.6, and the green line with values between 1.35 and 1.5, represent high and low refractive indexes for the porous Si-SiO₂ layers (see Figure 5b). Their corresponding extinction coefficients are shown below the value of 0.1 (dotted lines) in Figure 5d. The vertical black dotted lines that intersect the complex refractive index components (Figure 5) indicate the exact values utilized to design MF in the blue and UV range.

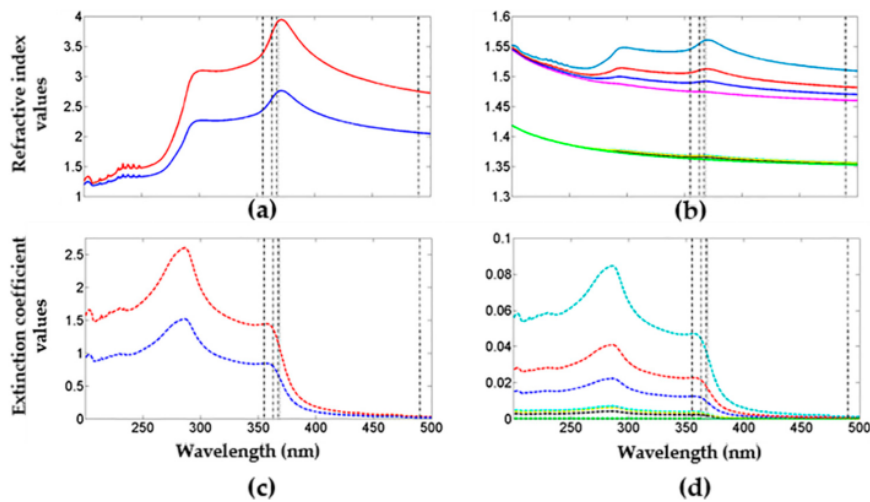


Figure 5. Theoretical values of the complex refractive index for PS layers and porous Si-SiO₂ layers. (a,b) shows the refractive index values for PS and porous Si-SiO₂, and (c,d) depicts the extinction coefficient values of PS and Porous Si-SiO₂, respectively, obtained from both models.

Figure 5 shows the refractive index and extinction coefficient are high when the PS is not oxidized. Meanwhile, the complex refractive index component values for porous Si-SiO₂ are lower than the PS values. The growth of SiO₂ inside PS layers decreased the refractive index and extinction coefficient. Moreover, during the PS layers' oxidation process, some air and Si fractions were replaced by SiO₂, causing a lattice expansion and a decrement on the layer's porosity, as shown in Table 1.

Table 1. Theoretical values of porosity before and after dry oxidation, thickness, Si fraction, and oxide fraction of five microcavities.

Filter	Porosity (%)	f_{Si} (%)	f_{ox} (%)	p_{ox} (%)	Average Thickness (nm)
MF1	36	64	—	—	$d_H = 35$
	57	43	—	—	$d_L = 68.7$
MF2	—	0.23	98.51	1.27	$d_H = 46.5$
	—	0.25	78.86	20.89	$d_L = 78.0$
MF3	—	0.78	97.88	1.34	$d_H = 47.9$
	—	0.15	79.02	20.83	$d_L = 78.8$
MF4	—	1.42	97.14	1.44	$d_H = 47.7$
	—	0.22	78.91	20.87	$d_L = 78.8$
MF5	—	2.92	95.41	1.67	$d_H = 47.5$
	—	0.01	79.23	20.76	$d_L = 78.1$

Knowing the refractive index of each layer that made up the microcavity allowed estimation of the theoretical thickness of each layer by fitting the theoretical transmission and the reflection spectrum (applying the matrix method) with its experimental result. The thickness values displayed in Table 1 correspond to theoretical thickness for different microcavities. On the other hand, an increase in the thickness for the oxidized microcavities (MF2, MF3, MF4, and MF5) was shown after dry oxidation compared to the thickness of the unoxidized microcavity (MF2).

Additionally, the thickness of an oxidized microcavity was obtained using SEM measurements. Figure 1 (down panel) shows where the porous Si-SiO₂ UV filter has a total thickness of 1.92 μm and it can observe a defect between two BRF. The light gray thickness ($d_H = 48$ nm) corresponds to layers with high refractive index (low porosity) and the dark gray thickness ($d_H = 75$ nm) depicts the layers with low refractive index (high porosity). Meanwhile, the defect in the microcavity had twice the thickness of the high porosity layer. The thickness found using both methods showed a difference of a few nanometers, and both results give an approximate thickness value for each layer of an oxidized microcavity filter.

Furthermore, the optical path was modified by decreasing the refractive index and increasing the physical thickness. Finally, the vertical black dotted lines that intersected with the complex refractive index components (Figure 5) indicated the exact values utilized to design MF in the blue and UV range.

3.4. Optical Losses Due to Light Absorption

Optical losses in the VIS and UV range due to light absorption are found frequently in PS. This absorption loss impedes the fabrication of PS filters in the UV range, but these losses can be decreased if the PS structure is thermally oxidized in an oxygen environment [35,36]. Figure 6 (MF1) shows the theoretical (a) and experimental (b) absorbance spectrum of five microcavities. As observed, the absorption was dominant in the VIS and UV range, while in the infrared range, the absorption did not play an important role. It has been reported that optical losses are mainly due to dispersion in the infrared range [41,42]. Moreover, Figure 6a (MF2-MF5) shows the theoretical absorption spectra of four oxidized PS MCs. Figure 6b displays the experimental absorption spectra of the same four oxidized PS MCs filters using different oxygen flows. These plots showed an absorption increase when the oxygen flow builds up. The average absorbance spectra of the oxidized microcavities showed less optical losses due to absorption. Their amplitude decreased more than 70% in the UV range and almost disappeared within the VIS range after dry oxidation. We obtained a good fit between the theoretical and experimental absorption spectra in the VIS and UV range.

These results showed that the defect mode of the PS microcavities filters had a wavelength shift of 134 nm to lower wavelengths when the PS microcavities were oxidized. It also had a wavelength shift of 13 nm to lower wavelengths when a maximum oxygen flow of 4.52 SLPM was applied. Increasing the oxygen flow made the porous Si-SiO₂ microcavities exhibit less amplitude in the transmission and reflection spectrum inside the UV range. High oxygen flow did not allow oxygen particles to incorporate into the PS structure. Thus, there was less SiO₂ formation and consequently, optical absorption increased. Besides, a decrease of the PBG bandwidth was achieved by incorporating SiO₂ within the PS microcavities. This bandwidth decrease happened because there was less contrast between the high refractive index and the low refractive index of the porous Si-SiO₂ layers.

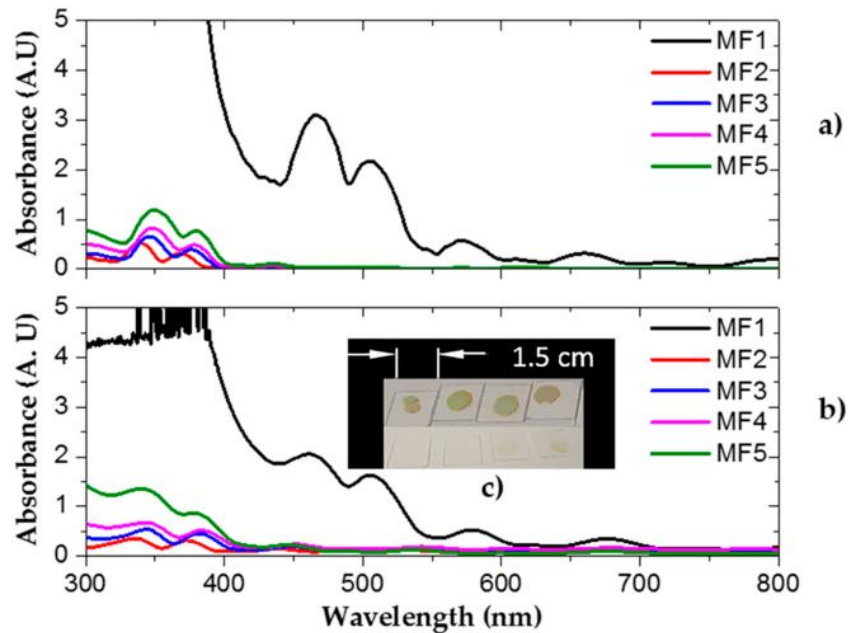


Figure 6. Theoretical (a) and experimental (b) absorption spectra of MFs in the blue and UV range. (c-up) Four unoxidized PS microcavities on a quartz substrate. (c-bottom) Four oxidized porous SiO₂ microcavities.

3.5. Photocurrent and Responsivity Measurements of a Commercial Photodetector without and with Filters

Porous Si-SiO₂ UV microcavities filters were used to modulate the photocurrent of a broad photodetector (GVGR-T10GD) with a detection range from 300 to 510 nm. Figure 7 depicts the measured photocurrent of a commercial photodetector (gray line) without and with filters (black, red, blue, pink lines). The MF produced a photocurrent maximum in the UV range, which corresponded to the localized mode of the porous Si-SiO₂ microcavity filters positioned between 356 and 364 nm. This meant that porous Si-SiO₂ filters cut off the photocurrent range from 300 to 350 nm. Therefore, in the short-wavelength range, the photons were absorbed and did not contribute to the photocurrent, whereas in the VIS range, photons with wavelength light from 390 to 510 nm were allowed to pass and they contributed to increasing the photocurrent. Besides, all photocurrent spectra modulated with porous Si-SiO₂ microcavities showed a decline in the UV range, which was attributed to the transmission amplitude of the microcavity as it decreased when the oxygen flow increased.

Figure 7b shows the normalized photocurrents of a commercial photodetector modulated with porous Si-SiO₂ microcavities filters. We observed that the photocurrent peak at the localized mode wavelength decreased when the filters with less transmission amplitude were used.

Spectra responsivities were obtained using a 150 W Xenon arc lamp as a light source and a monochromator with a light wavelength from 300 to 510 nm at 5 V applied bias. Thus, we calculated the responsivity from:

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{inc}} \quad (1)$$

where R is the responsivity of the modulate photodetector with porous Si-SiO₂ microcavities filters, I_{ph} is the photocurrent in Amper, and P_{inc} is the power of the Xenon lamp in watts. The photodetector responsivities without and with porous Si-SiO₂ microcavities filters were found in the range from 300 to 510 nm. The result is shown in Figure 8.

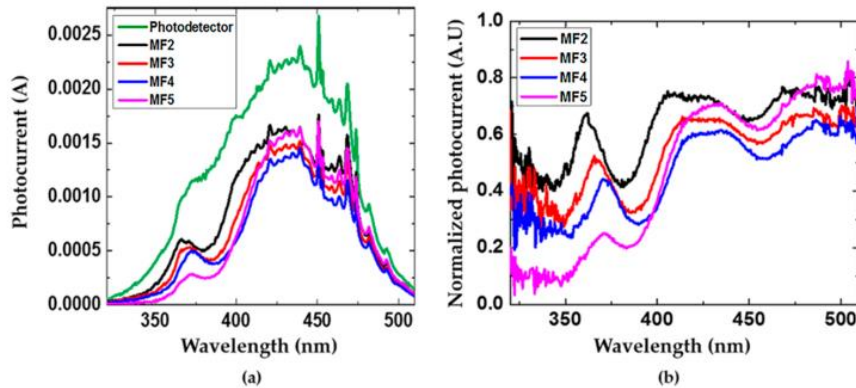


Figure 7. Photocurrents spectra of a commercial photodetector with and without porous Si-SiO₂ microcavity filters. (a) The photocurrent spectra of a commercial photodetector (green line) and its modulated photocurrent with porous Si-SiO₂ microcavities filters (black, red, blue, and pink lines) and (b) the normalized photocurrent.

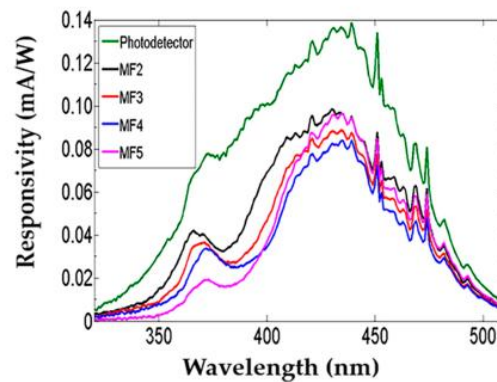


Figure 8. Spectral responsivity comparison of a commercial photodetector without (line green) and with porous Si-SiO₂ filters (black, red, blue, and pink lines).

The spectral responsivity of a commercial photodetector was modified using different porous Si-SiO₂ filters. It decreased when porous Si-SiO₂ filters with low transmission in the UV range were placed on the commercial photodetector. However, a maximum peak of detection corresponding to the localized mode of the microcavity was observed in the UV-A range. In the VIS range, an increase of the responsivity was displayed using the MF5 filter. It was due to an increase in its transmission. The spectral responsivity shape was the same as the photocurrent. We also observed that the sensitivity of the photodetector with a filter was lower than the photodetector without a filter.

PS Bragg reflectors and microcavities were used to filter incident light reaching the Si photosensitive wafer. To tailor its spectral response, they were designed to different wavelengths and integrated above the p-n junction of a silicon photodiode. In this way, they were converted in an array of PS detectors sensitive to the color [16,31], where the sensitivity peak could be tuned along from green to near-infrared, and where sharp peaks in the spectral responsivity were achieved using microcavities and color-sensitivity by Bragg-reflectors [16,43]. The transmittance of the PS filters mainly modulates the spectral responsivity of the silicon photodiode. Therefore, when a Bragg reflector is used to modulate the spectral response of the Si photodiode, its reflectance maximum is nearly insensitive [16,37].

The study on the responsivity has focused on the range visible and infrared placing different kinds of filters on Si photodetectors. A narrowing in the responsivity spectrum of the Si photodetector was

observed from the green to infrared range. Moreover, a decrease in the responsivity spectrum of the PS detectors sensitive to the color was displayed, which was compared to the responsivity spectrum of the Si photodetector without filters. The difference between both results was approximately a one magnitude order [2,37]. On the other hand, MF and BRG are used to modify the responsivity of a Si photodetector in the orange range, where the photodetector's responsivity with a filter was stronger. It reduced the undesired effects in the responsivity spectrum [16,43].

Furthermore, it has been reported that below 500 nm, no photocurrent is detected due to the low responsivity of a silicon photodetector. Its modulation using UV filters cannot be achieved because the absorption on PS is dominant from the blue to UV range [37]. Thus, it is not possible to modulate the responsivity of broadband photodetectors in that part of the electromagnetic spectrum. To address this limitation, we employed dry oxidation to decrease the absorption losses in the UV-A range. The transmission improvement in the porous Si-SiO₂ UV filters allowed us to modulate the responsivity of a commercial broadband photodetector.

4. Conclusions

In this work, porous Si-SiO₂ UV filters were manufactured based on Si and SiO₂. We fabricated both symmetric and antisymmetric filters in the blue region, where the antisymmetric structures gave us better results. This result was because we tried to reduce the number of layers to obtain porous silicon MFs as close as possible to the short wavelength region. Furthermore, we noticed during the dry oxidation that the number of layers had an enormous influence on the growth of SiO₂ into the porous silicon structure. This is because large structures can be transformed entirely in porous SiO₂. Besides, the presence of a higher quantity of silicon would cause absorption losses in the porous silicon structure; therefore, it could not be possible to obtain porous SiO₂ MF in the UV range.

The filters were placed on quartz substrates to obtain their transmission and reflection spectra. First, we observed the onset of a localized mode in the blue region in unoxidized MFs, and second, we observed an optical shift of the localized mode location towards small wavelengths (UV region). The shift was due to the oxidation process. The ultimate consequence of the oxidation procedure was the phase change of the PS skeleton, which was converted into SiO₂. Consequently, the refractive index decreased and the extinction values also decreased, although more drastically. The refractive index decrease is the origin of the localized mode location shift, whereas the extinction value decrease is related to a severe light absorption decrement, which means less optical losses.

The filters on quartz substrates were placed on a commercial photodetector. The light coming from a Xenon lamp was filtered out by the filters and changed the reflection at the top photodetector surface, achieving modulation of the photodetector responsivity. As a result, the spectral responsivity obtained matched the UV filter transmission spectrum. The filters' spectral responses were modified by applying different oxidation flows in the oxidation process. When a high flow was used, the transmission in the localized mode wavelength decayed. We have shown that the photodetector became more selective in the UV range using porous UV Si-SiO₂ filters, where an average responsivity peak arose due to the localized mode of the microcavity. The position and amplitude of the localized mode microcavity can be manipulated and tuned in the UV range, by applying different oxygen flows during dry oxidation. In this work, we demonstrated that the responsivity of a commercial photodetector could be modulated using porous Si-SiO₂ UV filters. Moreover, the responsivity peak may be fully tunable, depending on the filter design from UV-A to near-infrared. In the future, the modulated responsivity could be enhanced using Rugate filters, and these filters could be implemented or integrated into Si-based photodetectors, thereby achieving better sensitivity to UV light. Rugate filters could exhibit a unique maximum peak in all the detection ranges of the UV photodetector. It has been reported that Rugate filters have a narrow PBG and the sidelobes on each side of these filters are smaller than other kinds of filters [29].

Other possible applications of these MFs are to embed quantum dots and liquid crystals inside porous Si-SiO₂ UV filters to match their emission spectra with the microcavity localized mode. In this

way, we would enhance and modulate the photoluminescence in the UV range by experimentally tuning the localized mode of the microcavity. Porous Si-SiO₂ UV filters may be used as antireflection coatings [9,44] to enhance the efficiency and photocurrent in solar cells. This is because the localized mode of the microcavity shows a maximum amplitude of 70% in the UV range, whereas, in the VIS range, more than 80% of the light is transmitted. Decreasing reflection and increasing transmission in the UV filters could be raised by the efficiency of solar cells in the high-energy range. It could be achieved if a UV filter attains high transmission close to 100%.

One significant contribution of this work is that our microcavities are based on silicon solely. This contribution is important because up to now, silicon photodiodes and solar cells can only work in the UV region. However, silicon photodetectors have a broad response, and our UV microcavities can make them more selective in that range. In the future, the possibility of integrating these UV filters along with porous silicon photodetectors may be a reality, as well as UV light-emitting devices based only on silicon and silicon dioxide technology. Moreover, as shown above, similar approaches to modulate the responsivity of a photodetector have been proposed. Nevertheless, to the best of our knowledge, this is the first time that it has been done within the UV range.

What is the advantage of using porous SiO₂ compared to other materials with similar optical properties? Some authors have reported that several fluorides with bandgap energies around 10 eV are suitable for filtering applications in the UV wavelength range, even below 200 nm. An example is a mixture of lanthanum fluoride (LaF₃) and magnesium fluoride (MgF₂), which have been used as high reflectance coatings. They showed strong absorption in the VIS and UV range, as well as a maximum reflectance higher than 90% at 180 nm, while their transmittance was lower than 2%. Their refractive indexes were found in the range from 1.41 to 1.80. High reflectance coatings have been produced by ion-assisted deposition, ion-beam sputtering, and electron-beam evaporation. However, several difficulties exist in these materials due to optical losses, mechanical stress of the thin films, small refractive index difference between both materials, and the optical inhomogeneity of LaF₃ films [45,46].

On the other hand, many oxides are an essential class of coating materials, which react at high temperatures. HfO₂ (hafnium oxide) and ZrO₂ (zirconium oxide) are examples of transparent oxides, where HfO₂ films are produced by electron-beam evaporation, reactive sputtering, and ion-assisted deposition. ZrO₂ films are prepared by electron-beam evaporation, which showed strong inhomogeneity of the refractive index. HfO₂ and ZrO₂ are common materials used to manufacture UV filters due to their transparency, low-absorption, and high refractive index in that optical range. A long pass edge filter composed of 91 layers of HfO₂/SiO₂ deposited on a fused silica substrate by ion-assisted deposition (IAD) has been reported. The total thickness of the coating was around 3 μm [47–49]. The 50% transmission cut-on edge of this particular filter was at 256 nm, and the transmission in the passband average above 90% was from 260 nm to 1200 nm. Moisture stable HfO₂ films and stacks containing HfO₂ and SiO₂ can be deposited at lower substrate temperatures (100 °C to 130 °C) using an argon oxygen gas mixture IAD process. Most thin-films deposited without ion-assistance are porous and sensitive to moisture going in and out of the voids, thereby causing an apparent shift in the refractive index depending on the relative humidity [50]. HfO₂ films obtained by ion-assisted electron-beam evaporation showed low-absorption, with a refractive index of 2.19. In non-ion-assisted, the refractive index was 2.06, and the absorption coefficient was 0.006 and 0.003 for ion-assisted and non-ion-assisted [51]. ZrO₂ films have been deposited by magnetron sputtering at different argon partial pressure values, where the films of ZrO₂ showed a maximum transmission of 80% from 300 to 800 nm. This material has a high refractive index and low absorption above 240 nm to the IR range (below 8 μm) [52]. Oxide films are also widely used in multilayers systems, such as cold light mirrors, heat-reflecting filters, color separators, narrow band interference filters, and laser coatings. ZrO₂ and HfO₂ have disadvantages; for instance, they form uneven surfaces during evaporation, which often cause inhomogeneous thickness distributions and inferior thickness reproducibility. It has been investigated that no pure oxides exist with refractive indices of about 2.2. Available mixtures of silver (Ag)–silicon dioxide (SiO₂) can be found, which have been used as thin-film bandpass filters

for the UV range obtained by radiofrequency sputtering. In this filter, the suppression of undesired visible and infrared parts of the spectrum was achieved. Some structures applicable for bandpass filtering in the UV have high transmission in the passband but a limited range of out-band blocking. An additional blocking component such as monolithic deposited silver has been used to remove unwanted out-of-band radiation. However, this also reduces the overall transmission through the filter. Some pairs of Ag/SiO₂ layers and a layer of silica were added to serve as an antireflection coating, where the band-pass filter was designed with the maximum transmission in the UV-A range and with a resonance at 320 nm. The use of transparent metals can ensure a transmission decrease of several orders of magnitude in the visible and infrared wavelength range, at the same time, fully preserving transparency in the ultraviolet spectrum [53].

Solar-blind deep-UV band-pass filters based on a mixture of aluminum (Al) and SiO₂ have been developed. The filters showed a 27% transmission peak at 290 nm, a band-pass from 250 to 350 nm, and a rejection ratio to visible light of 20 dB, where the peak of transmission could be tuned by adjusting the metal nano-grind dimensions [54]. An alternative approach to solar-blind UV detection is to integrate Si-based photodetectors with solar-blind UV-pass filters to reject visible and IR light in the solar spectrum. Moreover, the designed and fabricated filters are fully applicable for the enhancement of UV silicon detectors since one of the problems with the use of silicon photodetectors is the avoidance of the visible and infrared components of radiation. Under standard conditions, it often exceeds the UV components by three to four orders of magnitude, thereby completely masking the useful signal. A straightforward way to avoid the problem is to use bandpass filters for the UV strong rejection of unwanted visible and infrared radiation in the range of the detector sensitivity. However, a disadvantage of Ag/SiO₂ and Al/SiO₂ structures is that they present reduced transmission (less than 50%) in the UV range due to the absorption of the Ag and Al.

Moreover, dielectric interference filters have also been demonstrated for solar-blind UV applications. However, this type of filter requires a thick stack of multiple dielectric materials layers that must be deposited with precise thickness and uniformity control, with high quality over a very long deposition time. This inevitably increases production costs and reduces the uniform area. The filters also need accurate control of pressure and temperature.

In our work, dielectric interference filters in the UV were achieved by electrochemical etching, followed by two-stage dry oxidation. Our method was easy, cheap, and fast to fabricate compared to the methods mentioned before. The thickness of each layer that made up the UV dielectric microcavity was precise and uniform, and the fabrication time of these dielectric microcavities was shorter than other methods. Besides, physical vapor deposition infrastructure is expensive, and ion-assisted deposition is a costly and slow technique. Additionally, dielectric oxide films do not show sufficient thermal stability because the structure of the oxide films is easily converted from amorphous to polycrystalline and it reacts with the Si substrate.

To conclude, the porous Si-SiO₂ UV filters (MF2, MF3, and MF4) can be applied as UV hot mirrors or UV bandpass filters since they display more than 70% of the transmitted light in the UV-VIS range. Meanwhile, the MF5 filter can be used as a UV blocking filter since it cuts off more UV light than other filters, and it shows a maximum transmission amplitude of 80% in the VIS-IR.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2079-4991/10/2/222/s1>.

Author Contributions: Conceptualization, M.R.J.-V., G.G., and J.E.L.; Formal analysis, M.R.J.-V. and J.E.L.; Funding acquisition, G.G., J.C., M.G., and J.F.; Investigation, M.R.J.-V.; Methodology, M.R.J.-V., G.G., and J.E.L.; Writing—original draft, M.R.J.-V. and J.E.L.; Writing—review & editing, G.G., J.C., F.M.-M., A.C., M.G., R.D., J.F., and J.E.L. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by a National Sciences and Engineering Research Council of Canada Discovery operating grant.

Acknowledgments: R.J. wants to give thanks to CONACYT for the scholarship granted during her doctorate studies. The authors acknowledge D.L. Serrano for the technical assistance provided in the UV-VIS-NIR measurements.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The founding sponsors had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, and in the decision to publish the results.

References

1. Ramizy, A.; Aziz, W.J.; Hassan, Z.; Omar, K.; Ibrahim, K. Improved performance of solar cell based on porous silicon surfaces. *Opt. Int. J. Light Electron Opt.* **2011**, *122*, 2075–2077. [[CrossRef](#)]
2. Torres-Costa, V.; Martin-Palma, R. Application of nanostructured porous silicon in the field of optics. A review. *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 2823–2838. [[CrossRef](#)]
3. Pham, V.H.; Van Nguyen, T.; Bui, H. Nano porous silicon microcavity sensor for determination organic solvents and pesticide in water. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 045003. [[CrossRef](#)]
4. Li, W.; Liu, Z.; Fontana, F.; Ding, Y.; Liu, D.; Hirvonen, J.T.; Santos, H.A. Tailoring porous silicon for biomedical applications: From drug delivery to cancer immunotherapy. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703740. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Acquaroli, L.N.; Kuchel, T.; Voelcker, N.H. Towards implantable porous silicon biosensors. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34768–34773. [[CrossRef](#)]
6. Rodriguez, G.A.; Hu, S.; Weiss, S.M. Porous silicon ring resonator for compact, high sensitivity biosensing applications. *Opt. Express* **2015**, *23*, 7111–7119. [[CrossRef](#)]
7. Ismail, R.A.; Alwan, A.M.; Ahmed, A.S. Preparation and characteristics study of nano-porous silicon UV photodetector. *Appl. Nanosci.* **2017**, *7*, 9–15. [[CrossRef](#)]
8. Maier-Flaig, F.; Rinck, J.; Stephan, M.; Bocksrocker, T.; Bruns, M.; Kübel, C.; Powell, A.K.; Ozin, G.A.; Lemmer, U. Multicolor silicon light-emitting diodes (SiLEDs). *Nano Lett.* **2013**, *13*, 475–480. [[CrossRef](#)]
9. Osorio, E.; Urteaga, R.; Acquaroli, L.N.; García-Salgado, G.; Juárez, H.; Koropecski, R.R. Optimization of porous silicon multilayer as antireflection coatings for solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3069–3073. [[CrossRef](#)]
10. Aziz, W.J.; Ramizy, A.; Ibrahim, K.; Hassan, Z.; Omar, K. The effect of anti-reflection coating of porous silicon on solar cells efficiency. *Opt. Int. J. Light Electron Opt.* **2011**, *122*, 1462–1465. [[CrossRef](#)]
11. Raut, H.K.; Nair, A.S.; Dinachali, S.S.; Ganesh, V.A.; Walsh, T.M.; Ramakrishna, S. Porous SiO₂ anti-reflective coatings on large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *111*, 9–15. [[CrossRef](#)]
12. Welsler, R.E.; Sood, A.W.; Pethuraja, G.G.; Sood, A.K.; Yan, X.; Poxson, D.J.; Cho, J.; Schubert, E.F.; Harvey, J.L. Broadband nanostructured antireflection coating on glass for photovoltaic applications. In Proceedings of the 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin, TX, USA, 3–8 June 2012; pp. 3339–3342.
13. Zhong, F.; Wu, Z.; Guo, J.; Jia, D. Porous silicon photonic crystals coated with Ag nanoparticles as efficient substrates for detecting trace explosives using SERS. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 872. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. McInnes, S.; Macdonald, T.; Parkin, I.; Nann, T.; Voelcker, N. Electrospun composites of polycaprolactone and porous silicon nanoparticles for the tunable delivery of small therapeutic molecules. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 205. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Ksenofontova, O.; Vasin, A.; Egorov, V.; Soldatenkov, F.Y.; Terukov, E.; Ulin, V.; Ulin, N.; Kiselev, O. Porous silicon and its applications in biology and medicine. *Tech. Phys.* **2014**, *59*, 66–77. [[CrossRef](#)]
16. Krüger, M.; Marso, M.; Berger, M.; Thönissen, M.; Billat, S.; Loo, R.; Reetz, W.; Lüth, H.; Hilbrich, S.; Arens-Fischer, R. Color-sensitive photodetector based on porous silicon superlattices. *Thin Solid Films* **1997**, *297*, 241–244. [[CrossRef](#)]
17. Hunkel, D.; Marso, M.; Butz, R.; Arens-Fischer, R.; Lüth, H. Integrated photometer with porous silicon interference filters. *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, *69*, 100–103. [[CrossRef](#)]
18. Kochergin, V.; Foell, H. Commercial applications of porous Si: Optical filters and components. *Phys. Status Solidi C* **2007**, *4*, 1933–1940. [[CrossRef](#)]
19. Jiménez Vivanco, M.d.R.; García, G.; Doti, R.; Faubert, J.; Lugo Arce, J.E. Time-Resolved Spectroscopy of Ethanol Evaporation on Free-Standing Porous Silicon Photonic Microcavities. *Materials* **2018**, *11*, 894. [[CrossRef](#)]

20. Kochergin, V.; Sanghavi, M.; Swinehart, P.R. Porous silicon filters for low-temperature far IR applications. In Proceedings of the Infrared Spaceborne Remote Sensing 2005, San Diego, CA, USA, 29 August 2005; p. 58830T.
21. Morales-Morales, F.; Palacios-Huerta, L.; Cabañas-Tay, S.; Coyopol, A.; Morales-Sánchez, A. Luminescent Si quantum dots in flexible and semitransparent membranes for photon down converting material. *Opt. Mater.* **2019**, *90*, 220–226. [[CrossRef](#)]
22. Dovzhenko, D.; Osipov, E.; Martynov, I.; Samokhvalov, P.; Eremin, I.; Kotkovskii, G.; Chistyakov, A. Porous silicon microcavity modulates the photoluminescence spectra of organic polymers and quantum dots. *Mater. Today. Proc.* **2016**, *3*, 485–490. [[CrossRef](#)]
23. Zhao, Y.; Gaur, G.; Retterer, S.T.; Laibinis, P.E.; Weiss, S.M. Flow-through porous silicon membranes for real-time label-free biosensing. *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 10940–10948. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Weiss, S.M.; Ouyang, H.; Zhang, J.; Fauchet, P.M. Electrical and thermal modulation of silicon photonic bandgap microcavities containing liquid crystals. *Opt. Express* **2005**, *13*, 1090–1097. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Zhao, C.; Wada, T.; De Andrade, V.; Gürsoy, D.; Kato, H.; Chen-Wiegart, Y.-c.K. Imaging of 3D morphological evolution of nanoporous silicon anode in lithium ion battery by X-ray nano-tomography. *Nano Energy* **2018**, *52*, 381–390. [[CrossRef](#)]
26. Chen, X.; Bi, Q.; Sajjad, M.; Wang, X.; Ren, Y.; Zhou, X.; Xu, W.; Liu, Z. One-dimensional porous silicon nanowires with large surface area for fast charge–discharge lithium-ion batteries. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 285. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Torres-Costa, V.; Mäkilä, E.; Granroth, S.; Kukk, E.; Salonen, J. Synaptic and Fast Switching Memristance in Porous Silicon-Based Structures. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 825. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Ishikura, N.; Fujii, M.; Nishida, K.; Hayashi, S.; Diener, J. Porous silicon based extended-bandwidth rugate filters for mid-infrared application. *Infrared Phys. Technol.* **2010**, *53*, 292–294. [[CrossRef](#)]
29. Ilyas, S.; Böcking, T.; Kilian, K.; Reece, P.; Gooding, J.; Gaus, K.; Gal, M. Porous silicon based narrow line-width rugate filters. *Opt. Mater.* **2007**, *29*, 619–622. [[CrossRef](#)]
30. Pérez, K.S.; Estevez, J.O.; Méndez-Blas, A.; Arriaga, J.; Palestino, G.; Mora-Ramos, M.E. Tunable resonance transmission modes in hybrid heterostructures based on porous silicon. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 392. [[CrossRef](#)]
31. Thanissen, M.; Berger, M.; Kruger, M.; Billat, S.; Loni, A.; Arens-Fischer, R.; Luth, H.; Theib, W. Microoptical applications of porous silicon superlattices. In Proceedings of the Digest IEEE/Leos 1996 Summer Topical Meeting, Advanced Applications of Lasers in Materials and Processing, Keystone, CO, USA, 5–9 August 1996; pp. 47–48.
32. Massad-Ivanir, N.; Bhunia, S.K.; Jelinek, R.; Segal, E. Porous Silicon Bragg Reflector/Carbon Dot Hybrids: Synthesis, Nanostructure and Optical Properties. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 574. [[CrossRef](#)]
33. Huang, J.; Li, S.; Chen, Q.; Cai, L. Optical characteristics and environmental pollutants detection of porous silicon microcavities. *Sci. China Chem.* **2011**, *54*, 1348. [[CrossRef](#)]
34. Gelloz, B.; Koshida, N. Stabilization and operation of porous silicon photonic structures from near-ultraviolet to near-infrared using high-pressure water vapor annealing. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3276–3279. [[CrossRef](#)]
35. Morales, F.; García, G.; Luna, A.; López, R.; Rosendo, E.; Diaz, T.; Juárez, H. UV distributed Bragg reflectors build from porous silicon multilayers. *J. Eur. Opt. Soc. Rapid Publ.* **2015**, *10*. [[CrossRef](#)]
36. Vivanco, M.d.R.J.; Salgado, G.G.; López, J.C.; Agarwal, V.; Caballero, G.N.; Becerril, T.F.D.; Andrés, E.R.; Solís, A.C.; Isasmendi, R.G.; Trujillo, R.R. Porous silicon-based UV microcavities (Conference Presentation). In Proceedings of the Nanophotonic Materials XV 2018, San Diego, CA, USA, 17 September 2018; p. 1072005.
37. Torres-Costa, V.; Martín-Palma, R.; Martínez-Duart, J. All-silicon color-sensitive photodetectors in the visible. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 954–956. [[CrossRef](#)]
38. Xu, Z.; Chen, G.; Abou-Galala, F.; Leonardi, M. Experimental performance evaluation of non-line-of-sight ultraviolet communication systems. In Proceedings of the Free-Space Laser Communications VII 2007, San Diego, CA, USA, 25 September 2007; p. 67090Y.
39. Van Groesen, E.; Sopaheluwakan, A.; Andonowati, A. Direct characterization of states and modes in defect grating structures. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **2004**, *13*, 155–173. [[CrossRef](#)]
40. Van Groesen, E.W.; Sopaheluwakan, A.; Andonowati, A. Defect grating modes as superimposed grating states. In Proceedings of the 8th Annual Symposium IEEE/LEOS Benelux Chapter 2003, Enschede, The Netherlands, 20–21 November 2003; pp. 273–276.

41. Lérondel, G.; Romestain, R.; Madéore, F.; Muller, F. Light scattering from porous silicon. *Thin Solid Films* **1996**, *276*, 80–83. [[CrossRef](#)]
42. Ghulinyan, M.; Oton, C.; Bonetti, G.; Gaburro, Z.; Pavese, L. Free-standing porous silicon single and multiple optical cavities. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 9724–9729. [[CrossRef](#)]
43. Krueger, M.; Berger, M.; Marso, M.; Thonissen, M.; Hilbrich, S.; Theib, W.; Loo, R.; Eickhoff, T.; Reetz, W.; Grosse, P. Integration of Porous Silicon Interference Filters in Si-Photodiodes. In Proceedings of the ESSDERC'96: Proceedings of the 26th European Solid State Device Research Conference, Bologna, Italy, 9–11 September 1996; pp. 891–894.
44. Yao, Y.; Lee, K.T.; Sheng, X.; Batara, N.A.; Hong, N.; He, J.; Xu, L.; Hussain, M.M.; Atwater, H.A.; Lewis, N.S. Porous Nanomaterials for Ultrabroadband Omnidirectional Anti-Reflection Surfaces with Applications in High Concentration Photovoltaics. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601992. [[CrossRef](#)]
45. Sarto, F.; Nichelatti, E.; Flori, D.; Vadrucchi, M.; Santoni, A.; Pietrantoni, S.; Guenster, S.; Ristau, D.; Gatto, A.; Trovò, M. Vacuum-ultraviolet optical properties of ion beam assisted fluoride coatings for free electron laser applications. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 3858–3866. [[CrossRef](#)]
46. Ristau, D.; Günster, S.; Bosch, S.; Duparré, A.; Masetti, E.; Ferré-Borrull, J.; Kiriakidis, G.; Peiró, F.; Quesnel, E.; Tikhonravov, A. Ultraviolet optical and microstructural properties of MgF₂ and LaF₃ coatings deposited by ion-beam sputtering and boat and electron-beam evaporation. *Appl. Opt.* **2002**, *41*, 3196–3204. [[CrossRef](#)]
47. Jerman, M.; Qiao, Z.; Mergel, D. Refractive index of thin films of SiO₂, ZrO₂, and HfO₂ as a function of the films' mass density. *Appl. Opt.* **2005**, *44*, 3006–3012. [[CrossRef](#)]
48. Al-Kuhaili, M.; Durrani, S.; Khawaja, E. Characterization of hafnium oxide thin films prepared by electron beam evaporation. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2004**, *37*, 1254. [[CrossRef](#)]
49. Al-Kuhaili, M. Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy-efficient windows. *Opt. Mater.* **2004**, *27*, 383–387. [[CrossRef](#)]
50. Morton, D.E.; Jensen, T.R. *Ion-Assisted Deposition of Moisture Stable HfO₂ Thin-Films*; Optical Society of America, OIC: Santa Ana Pueblo, NM, USA, 2001. [[CrossRef](#)]
51. Jensen, T.R.; Warren, J.; Johnson, R.L. Ion-assisted deposition of moisture-stable hafnium oxide films for ultraviolet applications. *Appl. Opt.* **2002**, *41*, 3205–3210. [[CrossRef](#)]
52. Patel, U.S.; Patel, K.H.; Chauhan, K.V.; Chawla, A.K.; Rawal, S.K. Investigation of various properties for zirconium oxide films synthesized by sputtering. *Procedia Technol.* **2016**, *23*, 336–343. [[CrossRef](#)]
53. Jakšić, Z.; Maksimović, M.; Sarajlić, M. Silver–silica transparent metal structures as bandpass filters for the ultraviolet range. *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **2004**, *7*, 51. [[CrossRef](#)]
54. Li, W.-D.; Chou, S.Y. Solar-blind deep-UV band-pass filter (250–350 nm) consisting of a metal nano-grid fabricated by nanoimprint lithography. *Opt. Express* **2010**, *18*, 931–937. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Factor de impacto: 3.998

SCIENTIFIC
REPORTS

nature research

OPEN Porous Si-SiO₂ based UV
MicrocavitiesMaría R. Jiménez-Vivanco¹, Godofredo García¹, Jesús Carrillo¹, Vivechana Agarwal²,
Tomás Díaz-Becerril¹, Rafael Doti³, Jocelyn Faubert³ & J. E. Lugo^{3*}

Obtaining silicon-based photonic-structures in the ultraviolet range would expand the wavelength bandwidth of silicon technology, where it is normally forbidden. Herein, we fabricated porous silicon microcavities by electrochemical etching of alternating high and low refraction index layers; and were carefully subjected to two stages of dry oxidation at 350 °C for 30 minutes and 900 °C, with different oxidation times. In this way, we obtained oxidized porous silicon that induces a shift of a localized mode in the ultraviolet region. The presence of Si-O-Si bonds was made clear by FTIR absorbance spectra. High-quality oxidized microcavities were shown by SEM, where their mechanical stability was clearly visible. We used an effective medium model to predict the refractive index and optical properties of the microcavities. The model can use either two or three components (Si, SiO₂, and air). The latter predicts that the microcavities are made almost completely of SiO₂, implying less photon losses in the structure. The theoretical photonic-bandgap structure and localized photonic mode location showed that the experimental spectral peaks within the UV photonic bandgap are indeed localized modes. These results support that our oxidation process is very advantageous to obtain complex photonic structures in the UV region.

Porous Silicon (PS) is a material used in the manufacture of one-dimensional Photonic Crystals: Bragg Reflectors (BRs)^{1,2}, microcavities (MCs)^{3,4}, Rugate Filters^{5,6}, and waveguides⁷. These can be formed by interchanging a sequence of different dielectric layers, each one with different refractive index. The refractive indexes are obtained by applying different current pulses, which change the porosity in each layer. Some optoelectronic devices such as sensors^{8,9}, Light Emitting Diodes¹⁰ and photodetectors¹¹ have been developed as well. Unfortunately, natural oxidation of the PS pores walls occurs, and it is contaminated by impurities when in contact with air^{12,13}; therefore, it is an unstable material. In the past years, the thermal oxidation of Crystalline Silicon (Si) was arduously investigated mainly focusing on the influence of different oxidation characteristics such as the major role of pre-oxidation approaches in the strategy of thermal growth of high grade oxides on Si¹⁴. Therefore, stabilizing the PS optical parameters is solved by inducing its oxidation. This oxidation process improves PS transparency at short wavelengths of the VIS spectrum¹⁵ because silicon dioxide (SiO₂) is a transparent material with low polarizability¹⁶. The porous texture in p⁺ and p⁻ Si substrates is very sensitive to heat treatment; even at low temperatures (around 400 °C) a thickening of the texture is observed which reduces the surface area and the reactivity of PS to oxidation; this effect increases with temperature¹⁷. The thermal oxidation process does not alter the morphology of the porous layers; only the pore size decreases after oxidation; however, the pore surface density is conserved¹⁸. Due to the low difference in thermal expansion coefficients between Si and SiO₂, the oxide formation inhibits the PS skeleton relaxation¹⁹. V. Agarwal proposed a method that modifies the photonic bandgap (PBG) of PS structures by introducing sub-mirrors coupled with MCs to explore three different wavelength bandwidths from ultraviolet (UV) to near infrared (NIR). In order to stabilize these mirrors, they were partially oxidized with dry oxidation²⁰. Gelloz used High-Pressure Water Vapor Annealing (HWA) for the stabilization of BRs obtained at low anodization temperatures (-20 °C) using p-type Si; HWA was conducted at pressures from 1.3 to 2.6 MPa, at 260 °C and for three hours; this method improves the transparency of PS layers with an efficient response in the UV region due to a high oxidation of the PS structures²¹. F. Morales has manufactured BRs at room temperature. To stabilize the optical parameters of BRs in the UV range dry oxidation is performed²². BRs based on Oxidized Porous Silicon (OPS) and TiO₂ were manufactured by Christian R. Ocier. In the first stage, PS BRs with a stopband at 530 nm were fabricated and then were thermally oxidized. After oxidation, the stopband shifted

¹Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, ICUAP, BUAP, Ciudad Universitaria., Puebla, Puebla, 72570, México. ²CIICAP- Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, México. ³Faubert Lab, École d'optométrie, Université de Montréal, Montréal, 3744 Jean Brillant, Montréal, H3T 1P1, Québec, Canada. *email: eduardo.lugo@gmail.com

to 440 nm. In the second stage, OPS BRs were infiltrated with TiO_2 , and the stopband red-shifted to 492 nm; at maximum infilling, with TiO_2 , the stopband had a transmission of 2% (at 620 nm)²³. M. Ghulinyan and C. J. Oton reported MCs centered in the infrared region where the PS is almost transparent; absorption losses play a much less important role than other loss mechanisms such as light scattering by the pores and the interfaces between layers^{12,24}. Light scattering is one of the drawbacks for photon transmission in PS due to the disorder typically occurring within it²⁵. Specifically, photon losses occurring within the near infrared interval are dominantly connected to Rayleigh scattering²⁶. Irrespectively, scattering losses in PS waveguides can be diminished by oxidation. For instance, propagation losses in the visible and near infrared spectra were measured but when the PS waveguides were oxidized the losses decreased²⁷. In another study Vorozov *et al.* have achieved a 75% reduction of the scattering losses in PS waveguides after oxidation²⁸.

Taking into consideration the aforementioned Si and PS pre-oxidation and oxidation concepts, hereunder we present the manufacturing of porous silicon MCs with optical response in the UV range, which is a two-fold process. First, we fabricated porous silicon microcavities consisting of two Bragg reflectors with a defect layer between them with optical response in the blue range. The MCs had a localized mode inside their PBG. Second, the MCs were subjected to two stages of dry oxidation. The first stage is a pre-oxidation at low-temperature of 350 °C, which is necessary to stabilize the silicon structure, to avoid the coalescence of the pores during further treatments at higher temperature²⁹. The second stage was performed at high oxidation temperature of 900 °C. This oxidation process transforms almost completely the PS MCs into porous SiO_2 MCs, as it was indicated by our three-component effective medium approximation, the high visible light transparency of the oxidized MCs and the presence of prominent Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Si-O-Si peaks. Hence, this oxidation transformation induces an UV shift of the MCs localized mode, and a decrease of the optical losses within the MCs. In order to assure that the porous multilayers structure after oxidation was preserved, we used Scanning Electron Microscopy (SEM). Furthermore, we theoretically fitted the experimental transmission and reflection spectra before and after dry oxidation; and the theoretical bandgap structure and localized mode location were calculated. The experimental localized mode was found inside the forbidden PBG and close to the theoretical localized mode prediction. The MCs optical losses were qualitatively assessed via the absorbance spectrum, whose amplitude decreased more than 50% in the UV light range and almost disappeared within the visible light after oxidation. We also followed the changes of the localized mode transmission peak, whose amplitude and bandwidth are modified by optical losses. A modified Breit-Wigner equation was used to get the dispersion in the localized mode due to absorption and scattering losses^{25,30}; from this equation we estimated photon loss rates, which includes both types of losses, Rayleigh scattering and light absorption, whereby the lifetime of photons and photon loss can be defined at the localized mode wavelength.

Finally, we demonstrate here that it is possible to obtain highly transparent MCs within the UV range thanks to the dry oxidation carefully carried out in two stages. This result opens up the possibility of novel PS based photonic devices.

Results and Discussion

Porous silicon microcavities geometric characterization. Figure 1 shows the high-resolution scanning electron microscopy (SEM) images of three MCs on a p^+ Si substrate. Alternating quarter-wave layers with high refractive index (n_H) and low refractive index (n_L) were fabricated to create two BRs with a defect layer (refractive index n_d) between them. The Bragg Reflectors had a PBG in the blue band, approximately between 420 nm to 560 nm. The layers with low porosity can be observed in light gray, and layers with high porosity are displayed in dark gray (Fig. 1). There is a defect layer between two BRs, which has twice the thickness of the high porosity layer. Based on the gravimetric method²⁰ the porosity and thickness for each monolayer of unoxidized PS are known. The microcavity porosities we obtained without oxide (Fig. 1a) were 39% and 74%, and thicknesses $d_H = 30.2$ nm and $d_L = 64.6$ nm; hence it has a total thickness of roughly 1.5 μm while from the SEM image we estimated a total thickness of approximately 1.6 μm , where individual layers have thickness of $d_H = 35$ nm and $d_L = 68.75$ nm. These values are very close to the thicknesses obtained by gravimetry; there is a slight difference of 4.8 nm between both estimations.

In Fig. 1b,c, are shown SEM measurements of two oxidized microcavities (OMs). They were subjected to two different stages of dry oxidation, the first microcavity (Fig. 1b) was oxidized at 350 °C for 30 minutes and then at 900 °C for one hour; the second microcavity was oxidized at 350 °C for 30 minutes and then the temperature was increased to 900 °C for two hours. SEM measurements showed that the total thickness of the first OM (Fig. 1b) is approximately 1.92 μm with thicknesses $d_H = 48$ nm and $d_L = 75$ nm, while the total thickness of the second microcavity (Fig. 1c) is approximately 2.083 μm with thicknesses $d_H = 50$ nm and $d_L = 81.25$ nm. Another way to estimate individual layer thickness within an OM is using the Transfer Matrix Method. In this method, the experimental reflection and transmission spectra are fitted with their theoretical counterparts. Thicknesses were found for each layer within each OM using the Transfer Matrix Method. The values were $d_H = 47.42$ nm and $d_L = 78.12$ nm. These values correspond to the first OM (Fig. 1b), which from this method should have a total thickness of 1.96 μm . The second microcavity has a total thickness of 2.017 μm and individual thicknesses of $d_H = 49.57$ nm and $d_L = 79.57$ nm. These OMs values obtained by SEM and theoretical values showed a small difference between them.

Complex refractive index of porous silicon and oxidized porous silicon. In order to calculate refractive indices and layer porosities, we applied the Effective Medium Theory (EMT) of Maxwell-Garnett for two components: Si and air³¹. This equation allows us to find the theoretical values of the complex effective refractive index as well as the air and Si volumetric fractions of each PS layer. The refractive index of each layer is a function of its porosity and wavelength. The theoretical values obtained for porosity, Si fraction, and complex refractive index of 8 MCs are shown in Table 1.

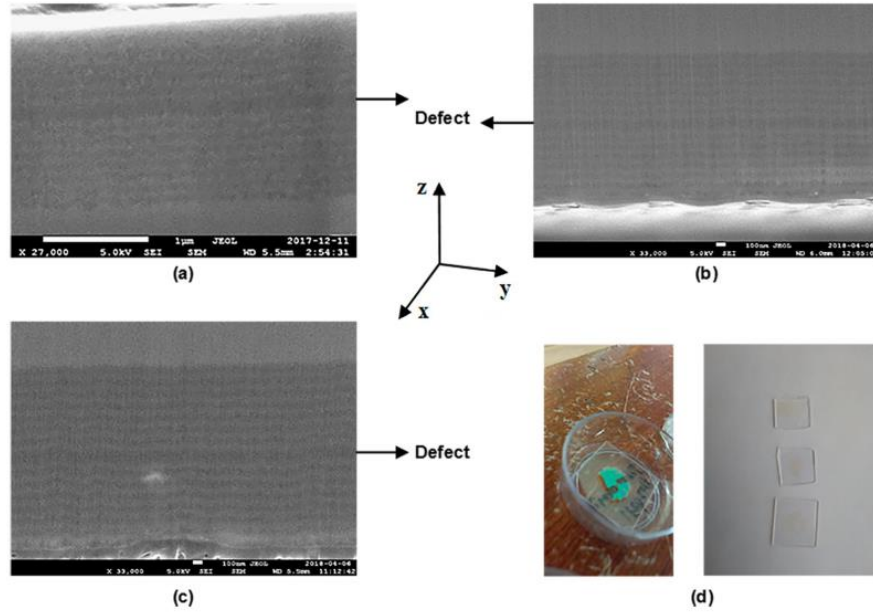


Figure 1. (a) Cross-section SEM of a microcavity on a p⁺ Si substrate with 31 layers without oxide. (b) Cross-section SEM of an oxidized microcavity (OM), first at 350 °C for 30 minutes, and then the temperature was increased to 900 °C for one hour. (c) SEM image of the cross-section of an OM first at 350 °C for 30 minutes and then at 900 °C for 2 hours. (d-left) Unoxidized microcavity on a quartz substrate. (d-right) Three highly transparent OMs. All SEM images show a defect layer between two BRs (black arrows). The layers with low porosity can be observed in light gray, and layers with high porosity are displayed in dark gray. The microcavities have a total of 31 layers, where the z-axis is taken along of the normal direction to the layers.

Microcavity	Porosity (%)	Complex refractive index	f_{Si} (%)
MC1	40	$n_H = 2.6449 - 0.039223i$	60
	57	$n_L = 2.0858 - 0.025241i$	43
MC2	39	$n_H = 2.668 - 0.041632i$	61
	56	$n_L = 2.109 - 0.026951i$	44
MC3	39	$n_H = 2.6711 - 0.042617i$	61
	57	$n_L = 2.0792 - 0.026798i$	43
MC4	39	$n_H = 2.6744 - 0.0423i$	61
	57	$n_L = 2.0817 - 0.026598i$	43
MC5	39	$n_H = 2.6504 - 0.035886i$	61
	55	$n_L = 2.1267 - 0.023907i$	45
MC6	37	$n_H = 2.702 - 0.036619i$	63
	55	$n_L = 2.1192 - 0.023308i$	45
MC7	32	$n_H = 2.8815 - 0.03878i$	68
	55	$n_L = 2.1121 - 0.022102i$	45
MC8	39	$n_H = 2.6868 - 0.043492i$	61
	59	$n_L = 2.0293 - 0.025762i$	41

Table 1. Theoretical values of porosity, complex refractive index and Si fraction of 8 different MCs in the blue range (at the localized mode wavelength).

The PS-MCs after dry oxidation are no longer a mixture of Si and air; a third component (SiO₂) is formed to get oxidized porous silicon (OPS). We used the model proposed by J. E. Lugo, for a system of three components: Si, SiO₂ and air to obtain the porosity (p_{ox}), Si fraction (f_{Si}) and SiO₂ fraction (f_{ox}), and the complex refractive index of oxidized layers³¹.

Microcavity	p_{ox} (%)	Complex refractive index	f_{ox} (%)	f_{Si} (%)
MC1	4.48	$n_H = 1.5904 - 0.069623i$	90.94	4.58
	21.02	$n_L = 1.3749 - 0.0072241i$	78.49	0.49
MC2	3.85	$n_H = 1.5916 - 0.080589i$	91.2	4.95
	19.44	$n_L = 1.3703 - 0.00036949i$	80.54	0.02
MC3	3.74	$n_H = 1.52 - 0.00084728i$	91.75	4.51
	20.76	$n_L = 1.3509 - 2.2574E - 06i$	79.23	0.01
MC4	3.55	$n_H = 1.5538 - 0.05938i$	92.77	3.68
	20.75	$n_L = 1.3631 - 3.2221E - 06i$	79.25	0
MC5	2.74	$n_H = 1.4603 - 1.0681E - 06i$	97.26	0
	18.16	$n_L = 1.3775 - 0.00076155i$	81.79	0.05
MC6	1.93	$n_H = 1.51 - 0.0089762i$	96.54	1.53
	18.13	$n_L = 1.3741 - 8.3445E - 06i$	81.87	0
MC7	0.24	$n_H = 1.5303 - 0.0050222i$	97.42	2.34
	18.13	$n_L = 1.3721 - 3.0415E - 06i$	81.87	0
MC8	2.82	$n_H = 1.4718 - 0.0063777i$	96.77	0.41
	23.78	$n_L = 1.3596 - 0.0074387i$	75.75	0.47

Table 2. Theoretical values of porosity, complex refractive index, Si fraction and oxide fraction of 8 OMs in the UV range (at the localized mode wavelength).

Table 2 shows the theoretical values of porosity (p_{ox}), complex refractive index, Si fraction (f_{Si}) and SiO₂ fraction (f_{ox}) of layers having three components. The complex refractive index and porosity of OPS decrease when SiO₂ is present in the porous layers. This decrease is attributed to the dry oxidation where a Si fraction and an air fraction are occupied by SiO₂ after oxidation. SiO₂ has a refractive index lower than that of Si but slightly higher than the corresponding to air.

Table 2 shows the calculated refractive index values from OMs. The optical path is modified by the oxidation process; it is the path taken by the light as it travels from one medium to another, also known as optical thickness; it decreases due to the change of refractive index. This decrease is shown in Table 2, column three.

A study on dry oxidation of an asymmetrical BR structure based on PS with 20 periods has been reported by G. Amato. The BRs presented a blue shift caused by a decrease in the refractive index value. There the value of n_L indicated that the d_L layers are wholly oxidized while the n_H value indicates that some unoxidized PS remained in the d_H layers; this was confirmed by measurements of photoluminescence³².

We found similar theoretical results (Table 2) where d_L layers (n_L) contain none or very small Si fractions, and in d_H layers (n_H) Si fractions are small ranging from 0% to 4.95%. The complete oxidation of PS layers depends primarily on the quantity of Si in the PS layers and their pore surface area. Therefore, they are oxidized differently.

Silicon dioxide presence within the microcavities. Oxidation leads to the appearance of vibration bands of Si-O-Si. The spectrum in Fig. 2 shows FTIR measurements of five MCs on Si substrates subjected to different oxidation times from 30 to 120 minutes; all OMs showed the vibration mode of Si-O-Si bending at 795 cm⁻¹^{33,34} and the vibration mode of Si-O-Si symmetric stretching (1015 cm⁻¹)³³⁻³⁶. The peak at 2359 cm⁻¹ corresponds to CO₂ bonds³⁷, which is always present in the measurements.

As the oxidation time increases from 30 to 120 minutes, there is a slight increase in both peaks amplitudes at the wavenumber representing symmetric stretching and bending vibration modes of Si-O-Si bonds (see the insert). In Table 3 is listed the exact position of the vibration type of MCs under different oxidation times.

These FTIR results support the fact that PS was transformed into OPS, thereby changing the optical properties of the material.

Porous silicon microcavities on silicon substrates and quartz substrates. The Transfer Matrix Method is very well-known³⁸. It was used to calculate the theoretical spectrum of transmission and reflection in MCs based on PS and OPS. Transmission and reflection spectroscopies were employed to obtain the experimental spectrum of MCs either based on PS or OPS. An UV-Vis-NIR spectrophotometer working in the wavelength range from 200 to 800 nm was used.

The theoretical and experimental reflection spectrum of five unoxidized MCs are shown in Fig. 3a,c. The theoretical fit was reasonable when compared with the experimental reflection spectrum. The MCs presented a localized mode³⁹ having a minimum reflection peak of 40%. It is approximately positioned at a wavelength of 480 nm; Fig. 3b,d, show the PBG of the same five MCs; the localized mode of the unoxidized MCs is inside the PBG. The PBG was obtained using the dispersion relation, which can be resolved for the K (Bloch wave number) inside the first Brillouin zone. We have computed it only in one dimension and compared our theoretical calculations with the experimental results³⁸.

All MCs were designed to have a localized mode at 420 nm. However, from Fig. 3 it is clear that localized modes are located around 480 nm, presenting an average shift of 60 nm towards long wavelengths (low energies).

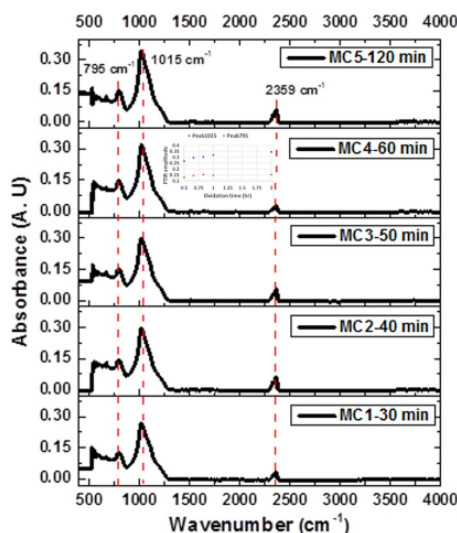


Figure 2. FTIR spectra of 5 MCs subjected to different oxidation times from 30 to 120 minutes. The insert shows the behavior of the FTIR amplitude vs. oxidation time for both peaks (795 cm^{-1} and 1015 cm^{-1}).

Type of vibration	The position of the main peaks
Si-O-Si bending	795 cm^{-1}
Si-O-Si symmetric stretching	1015 cm^{-1}
CO ₂ anti-symmetric stretching	2359 cm^{-1}

Table 3. Vibration types of 5 MCs with different oxidation times from 30 to 120 minutes.

Figure 4a displays experimental results of three MCs deposited on quartz substrates. The localized mode shows 5% of transmission due to photon losses. This is because porous silicon⁴⁰ has a strong absorption in the VIS and UV ranges. Figure 3a,c, and Fig. 4a present spectra with substantial photon losses in the ultraviolet (UV); there are no apparent extended or travelling electromagnetic modes. Therefore, the absorption losses cannot be ignored in the VIS and UV ranges. In the simulation, we took into account the absorption through the complex dielectric constant (extinction coefficient and refractive index) of PS, which was introduced in the transfer matrix to obtain the transmission and reflection spectra.

Moreover, the comparison between theoretical and experimental transmission spectra is shown in Fig. 4a. We obtained a good theoretical fit. Figure 4b shows the PBGs of the same three MCs placed on quartz substrates; all localized modes are inside the PBG.

We can see a small variation of the localized mode position in the eight MCs shown in Fig. 3a,c, and 4a. It is caused by specific loss mechanisms, such as light scattering, that is, dispersion by pores, external surfaces and the interfaces between layers⁴².

These loss factors mainly depend on the size of the pores, roughness between the interfaces and the intrinsic absorption coefficient of the Si¹⁸. PS structures usually are oxidized to reduce optical losses. It has been reported that when obtaining PS structures by electrochemical anodization the sample surfaces are roughened; additionally, when such structures are oxidized by dry oxidation, they showed a surface roughness decrease that was a function of the oxidation temperature^{18,41}.

The primary purpose of subjecting MCs to dry oxidation was to obtain MCs in the UV range and thus stabilize their optical parameters such as the refractive index. In Fig. 5a,c, we show the theoretical and experimental reflection spectra of five OMs in the UV range, on a Si substrate. There is a wavelength shift of 131 nm to lower wavelengths (higher energies) of the localized mode. It is the presence of SiO₂ within PS layers, that causes a refractive index decrease and a PS thickness increase. Therefore, the growth of SiO₂ in PS films obeys the law valid for a Si film without pores⁴² and the combination of Si with oxygen increases the volume occupied by the solid base of the OPS film. This volume expansion occurs because the density of SiO₂ is slightly less than that of Si^{43,44}.

The MCs results displayed in Fig. 3a,c do not show any localized modes in the UV range, while the presence of localized modes is notorious in the UV-A band for the optical results displayed in Fig. 5a,c. There is also a decrease shown of the PBG bandwidth since there is less contrast between both high refractive index (n_H) and low refractive index (n_L) whereby the microcavity is constituted.

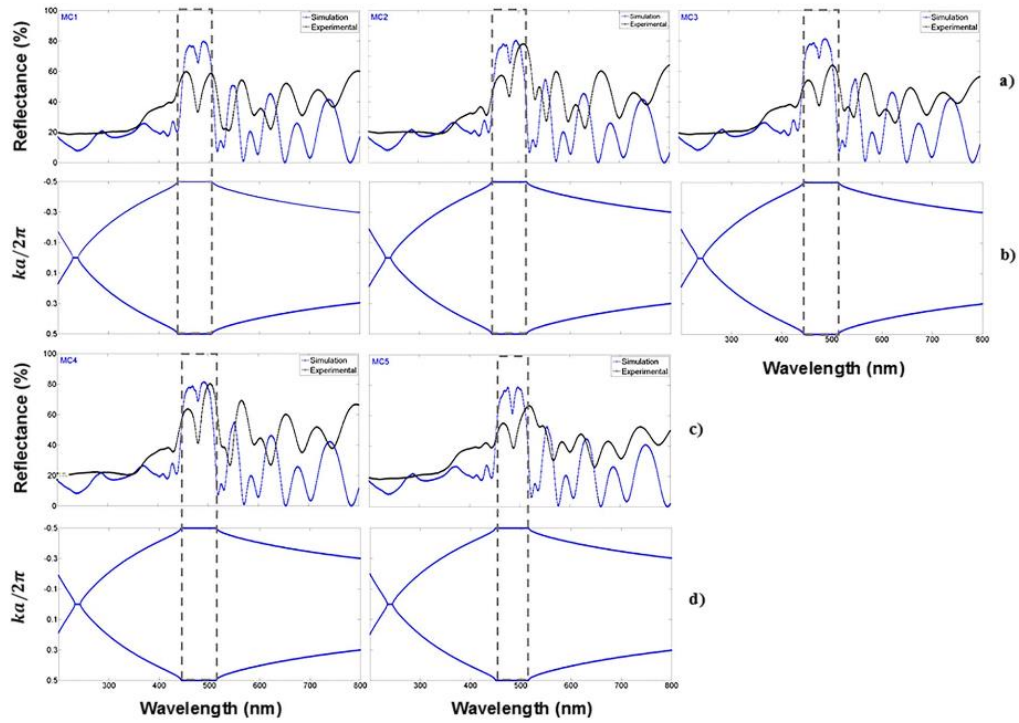


Figure 3. Comparison of theoretical and experimental results, (a,c) are theoretical (blue line) and experimental (black line) reflection spectra of five unoxidized MCs obtained in the VIS range; (b,d) are the photonic bandgaps (empty box) of the same five MCs. MCs have a localized mode at 480 nm. We have taken the absolute value of the complex refractive index and its average for all wavelengths for PBG calculations.

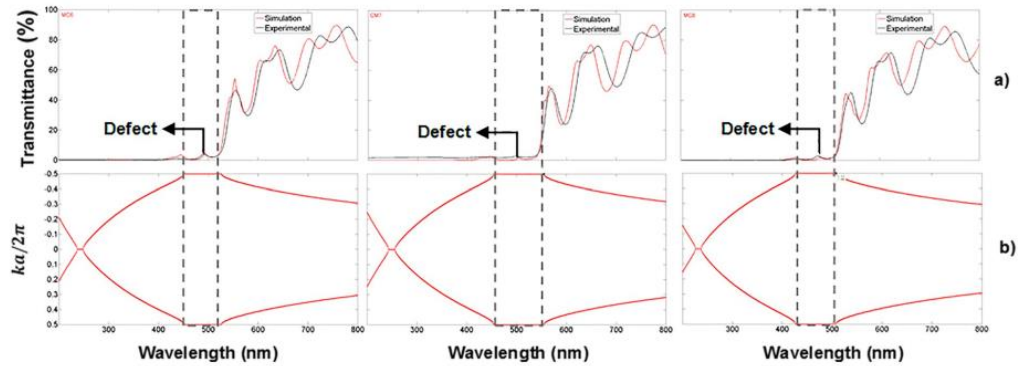


Figure 4. Theoretical and experimental transmission spectra and their associated photonic bandgaps of three MCs placed on quartz substrates. (a) Theoretical (red line) and experimental (black line) transmission spectra of three MCs obtained in the VIS range; the localized mode is located approximately at 480 nm (black arrow); (b) PBG structure (empty box) of the same three MCs.

The amplitude of the reflection spectrum in the MCs is preserved, except for MC5, as it shows a larger amplitude in the UV range because it was oxidized for a longer time; there the presence of oxide has made the microcavity more reflective. All MCs have a localized mode in the UV range.

Table 4 shows the position of the localized mode of five MCs before and after dry oxidation. It also shows the oxidation temperature and time used to obtain OMs on Si substrates in the UV range.

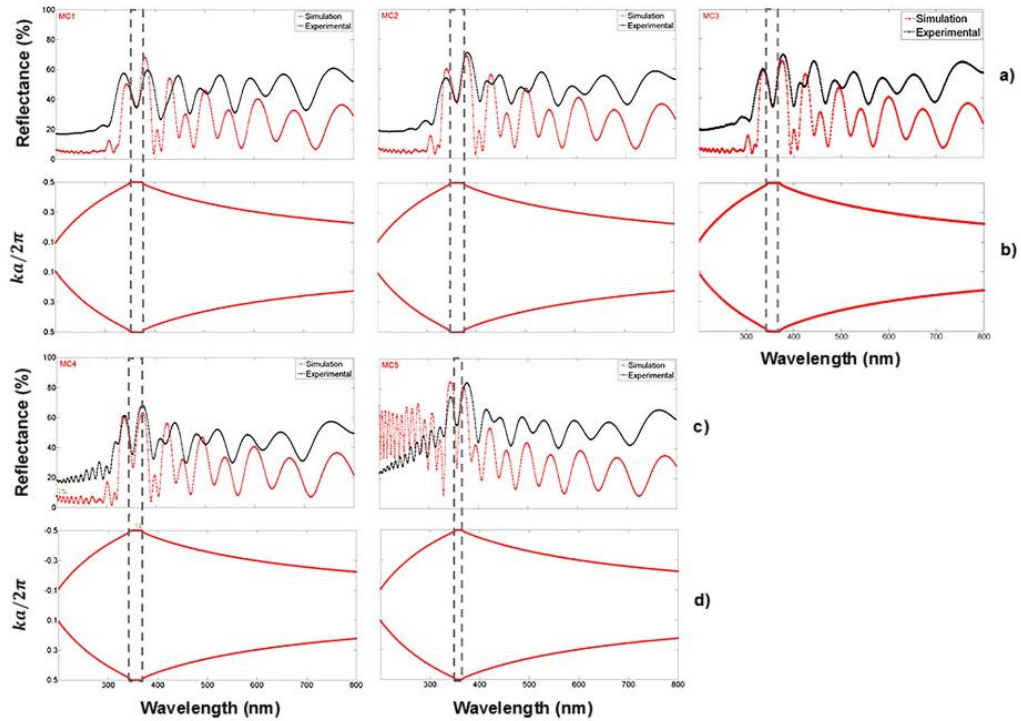


Figure 5. Comparison of theoretical and experimental results of five OMs in the UV range on Si substrates. (a,c) are the theoretical (red line) and experimental (black line) reflection spectra of five OMs, (b,d) are PBG structures (empty box) of the same five OMs; they have a localized mode in the UV band.

Microcavity	The localized mode in the VIS	The localized mode in the UV	shift	Dry oxidation	
				350 °C	900 °C
MC1	478 nm	363 nm	115 nm	30 min.	30 min.
MC2	481 nm	357 nm	124 nm	30 min.	40 min.
MC3	480 nm	355 nm	125 nm	30 min.	50 min.
MC4	480 nm	353 nm	127 nm	30 min.	60 min.
MC5	488 nm	357 nm	131 nm	30 min.	120 min.

Table 4. The position of the localized mode in five MCs on Si substrate before and after dry oxidation.

The transmission spectrum of three OMs placed on quartz substrates is depicted in Fig. 6a; the experimental (black line) and theoretical (blue line) spectra showed an excellent agreement between them, their PBG is shown in Fig. 6b. They are more transparent in the UV, and VIS range than MCs without oxidation and at their localized modes wavelengths show a 67% of transmission. The first microcavity (MC6) has a localized mode at a wavelength of 378 nm, where the temperature and oxidation times were 350 °C for 30 minutes, and 900 °C for 60 minutes. The microcavity MC7 has a localized mode at a wavelength of 389 nm. The temperature and oxidation time applied for microcavity MC8 were a little different than those for MC6 and MC7 microcavities. There, the first oxidation step was the same but in the second step the temperature was 900 °C for 120 minutes. Thus, we observed a more significant wavelength shift of 131 nm to lower wavelengths for the MC8 microcavity. This shift is because the microcavity has more oxide inside its layers. It showed a localized mode at a wavelength of 345 nm.

Table 5 presents the edges of the PBG of eight different MCs in the UV-VIS range; as it can be observed the PBG bandwidth in the UV range is smaller than the PBG bandwidth in the VIS range (Fig. 4). The decrease of the PBG bandwidth is due to the optical path change. The oxide inside the PS layers produced a decrease in the complex refractive index components and a thickness increase due to the lattice expansion.

The effects of dry oxidation on BRs have been well studied within the VIS-NIR range^{31,32,45}, where it is reported a refractive index decrease due to SiO₂ growing inside the Si matrix. Other authors reported a mixture of OPS and titanium dioxide (TiO₂) to form transparent BRs in the VIS range where the oxidation process eliminates optical

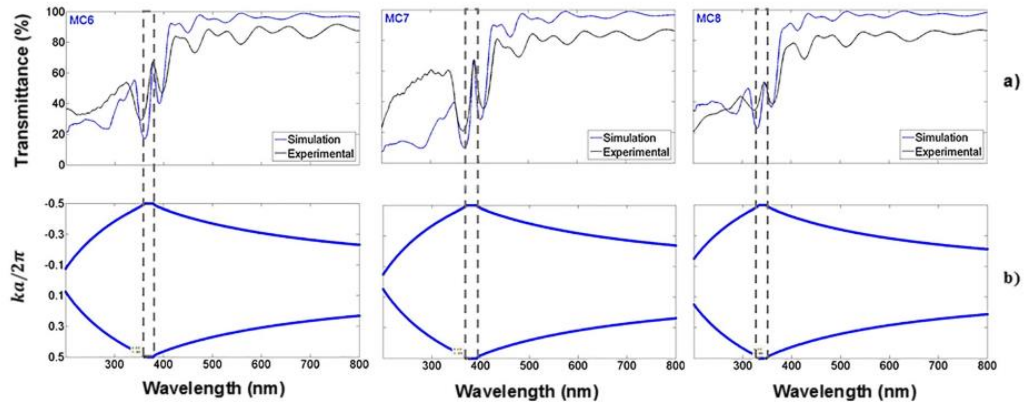


Figure 6. Comparison of theoretical and experimental results of three OMs in the UV range on quartz substrates. (a) Theoretical (blue line) and experimental (black line) transmission spectra of MCs obtained in the UV range and their localized modes are presented at 378 nm (MC6), 389 nm (MC7) and 345 nm (MC8); (b) PBG structure (empty box) of the same three OMs.

Microcavity	MC1 (nm)	MC2 (nm)	MC3 (nm)	MC4 (nm)	MC5 (nm)	MC6 (nm)	MC7 (nm)	MC8 (nm)
PBG in the VIS	437–506	444–513	444–513	444–513	450–515	451–526	455–555	426–508
PBG in the UV	351–375	348–373	349–371	345–368	352–364	361–379	370–392	333–348

Table 5. Edges of the PBG of eight MCs in the VIS and UV range.

losses across the VIS range²³. Several studies on BRs have been made in the UV range using different Si substrates and applying two oxidation processes^{20–22}. The oxidation was used for stabilization of the refractive index; the authors did not compare between experimental and theoretical results, they only supported their results with the experimental reflection spectrum confirming a decrease of light absorption, and by keeping the same amplitude reflection level in the VIS and UV range. We also obtained BRs within the UV range in this work. Our experimental and theoretical results were compared, and we found similar results (see supporting information).

Several studies of free-standing MCs and coupled MCs in the NIR region have been reported because Si is considered transparent to these wavelengths^{12,13,46}; the localized mode slightly blue shifted over time as a result of the microcavity aging. A difference in the response of localized modes can be expected due to the doping inhomogeneity of the wafers as well¹². If a reliable MC theoretical model is desired absorption losses at short wavelengths have to be taken into account, because such losses usually increases in that range.

A study on OM in the NIR band has been reported; there the effect of absorption of PS was not considered in the simulation because the extinction coefficient is very small. However, the experimental reflection spectrum with its theoretical reflection spectrum did not show a good agreement. MCs were oxidized at different temperature for 5 minutes and a wavelength shift to low wavelengths was observed⁴⁷.

We compared one MC experimental transmission spectrum with its theoretical counterpart obtained with three EMT approximations, namely Bruggeman, Lugo, and Looyenga (Fig. 7). Here we considered three mediums because the MCs are composed of Si, SiO₂, and air. The results showed that the model proposed by J. E. Lugo (black line) fitted the experimental (blue line) transmission spectrum of the MC6 microcavity in the whole explored wavelength interval much better.

The other two models predicted more absorption in the UV range; that is, Bruggeman and Looyenga overestimated the amount of Si in the OPS layers, but in the whole VIS-NIR range, the three effective medium approximations predicted similar results between the experimental and theoretical transmission spectrum.

In the PBG simulation and the theoretical MCs transmission spectrum calculation on quartz substrates, we considered incident light as perpendicular to the multilayers plane. For the PBG simulation and the theoretical MCs reflection spectrum calculation on Si substrates, the incident light had an angle of 20 degrees off the perpendicular to the multilayers plane. Our theoretical calculations of bandgap structures, transmission and reflection spectra approximated the experimental results well.

Defect mode within a microcavity in the visible and ultraviolet range. A microcavity exhibits many photonic modes in its transmission spectrum; some of them are known as localized or localized modes and others as extended modes. The localized mode frequency always lies inside the PBG. In our work, the MCs were designed to present a localized mode within the UV-VIS range. The microcavity structure was antisymmetric and the Fig. 8b,d show the theoretical location of the localized mode of five MCs on a Si substrate in the VIS range.

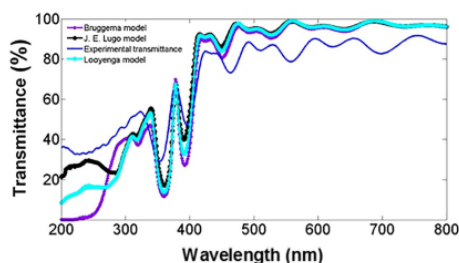


Figure 7. Comparison of the experimental transmission spectrum (blue line) and its theoretical counterpart for a microcavity. Three different effective medium approximations were used to model the transmission spectrum, Bruggeman (violet line), Lugo (black line) and Looyenga (light blue line).

Their reflection spectrum is presented as well in Fig. 8a,c. The localized modes are shown as a reflection minimum at a specific wavelength between the PBG edges. A variational method along with the transfer matrix method were used to calculate the localized mode position³⁹. The variational method localized mode location was 16 nm off with respect to the experimental result, while the transfer matrix method predicted the same position as the experimental result.

The wavelength of the localized mode depends on the value of the refractive index in the defect layer; the width of the peaks can be narrowed, and the steepness of the transmission curve increased by extending the length of the defect segment or by increasing the number of periods in the reflectors³⁹.

The comparison between the theoretical and experimental reflection spectrum within the UV range of five MCs on Si substrates is shown in Fig. 9a,c, and its theoretical localized mode location calculated with a variational method is exposed in Fig. 9b,d, inside the UV range. The wavelength position of the localized mode in the UV range was depicted in Table 4. It can be seen between the edges of the PBG as shown in Figs. 3–6. From Fig. 9 it can be observed that there is a good fit between the localized mode position predicted by the transfer matrix method and the experimental result, while the variational method predicted a localized mode position that was 3 nm off with respect to the position of the experimental localized mode.

The localized modes are also found in the transmission spectrum. In Fig. 10a,c the transmission spectra of three MCs on a quartz substrate with their theoretical localized mode locations can be seen, as calculated using the variational method, which are displayed in Fig. 10b,d. In the VIS range, the MCs transmission spectrum shows a shallow peak at the location of the localized mode mainly due to photon losses probably caused by light absorption, while the MCs transmission spectrum in the UV range presented a higher amplitude peak at the localized mode location and therefore a smaller photon loss by light absorption.

All the theoretical localized modes shown in Fig. 10b,d, are confined within the PBG bandwidth; they are displaced with respect to the experimental location while the transfer matrix method predicted almost the same experimental localized mode location. The mislocation between the theoretical and experimental localized mode was 20 nm in the VIS region, and 8 nm in the UV region.

The localized modes are used for sensor applications. Photonic structures presenting localized modes have been exposed to various solvents as alcohols (ethanol, isopropanol, methanol), wines, deionized water; these compounds affect the defect region by changing its refractive index due to the absorption of molecules inside the pores. Commonly, the localized mode peaks shift toward low-frequencies (long wavelengths) because the solvents used have a higher refractive index value than that of air.

Photon losses analysis of microcavities. MCs centered in the infrared and the visible red region have been reported before, where the PS is almost transparent. Absorption losses play a much less significant role than other loss mechanisms such as light scattering or dispersion by the pores and the interfaces between layers^{12,24}; however, in the UV-VIS range both loss mechanisms have to be considered. We studied the absorption and Rayleigh scattering losses in UV microcavities. First, both the theoretical and experimental absorbance spectrum in the UV-VIS range was calculated using the Beer-Lambert law. Figure 11 depicts the absorbance spectrum of three MCs on quartz substrates. The red line is the theoretical absorbance, and the black line is the experimental absorbance for MCs in the VIS region (Fig. 11a). The MCs absorbance spectra in the UV region are shown in Fig. 11b; the theoretical absorbance spectrum is represented by the blue graph, while the experimental absorbance is presented by the black graph; both theoretical and experimental absorbance spectra have the same order of magnitude. It can be clearly seen that the absorbance decreases more in the OM due to the presence of silicon dioxide (SiO₂) inside of PS layers.

Second, a theoretical analysis of absorption and Rayleigh scattering losses, at the localized mode wavelength have been realized in this work. We used the equation of Breit-Wigner modified by Miller to get the lifetime of photons and photon losses at the localized mode wavelength^{25,30}. The modified Breit-Wigner equation is used to fit the experimental transmission spectrum (blue line) as a function of energy. The oxidation process modifies the localized mode position and also sharpens the microcavity resonance bandwidth as can be observed in Fig. 12. Table 6 shows the lifetime of photons and photon losses at the localized mode wavelength in the VIS and UV range of three MCs.

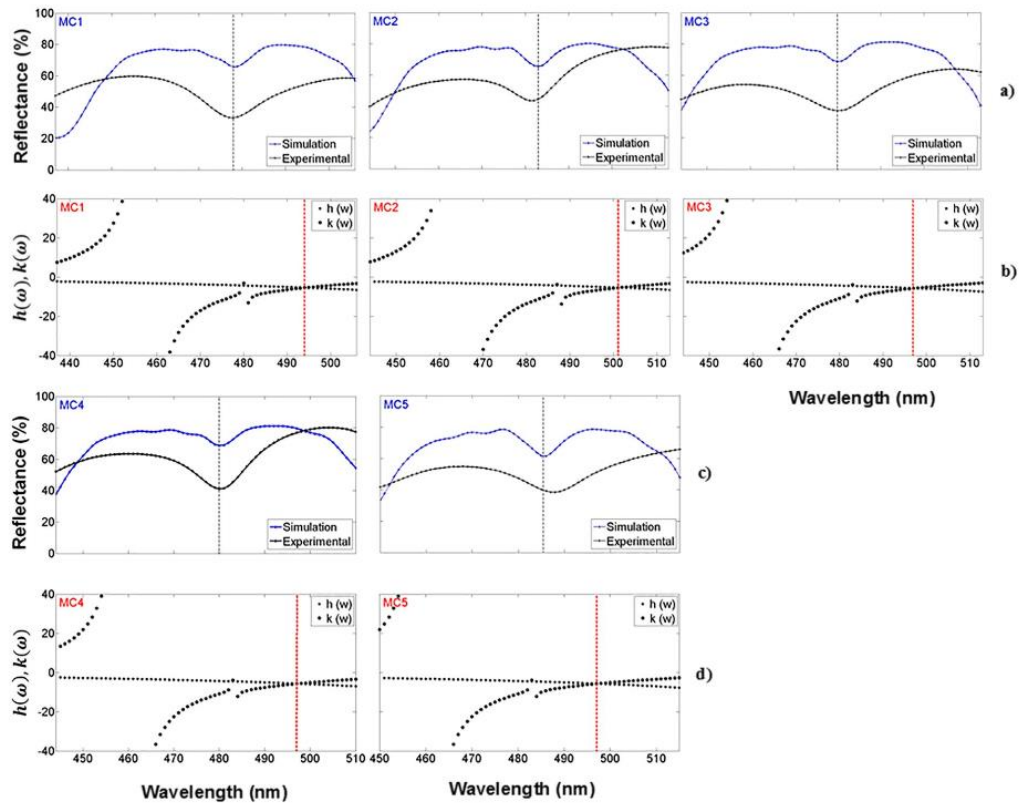


Figure 8. Comparison of the theoretical and experimental localized mode location in the VIS range; (a,c) show the theoretical (blue line) and experimental (black line) reflection spectrum of five MCs on Si substrates in the VIS range; (b,d) are the position of the theoretical localized mode of the same MCs calculated using the variational method.

We found that the lifetime of photons in the VIS range is smaller than the lifetime of photons in the UV range as shown in Table 6. This shows that the photons losses in the UV range decreases more than 50% when compared with the VIS range losses.

How much of these losses are due to Rayleigh scattering only? And, is the level of Rayleigh scattering higher, in the visible or UV range? These are relevant questions because the scattering should become more pronounced in the UV range, as the ratio between the size of the porous structure and the wavelength increases. Thereby this scattering may limit the ultimate performance of the UV components that are made with the proposed approach.

We can estimate photon losses due to Rayleigh scattering before and after oxidation in our samples. We used a quantum mechanical model of scattering that takes into account the porous structure disorder, which allows the estimation of the total rate of Rayleigh scattering from the fundamental microcavity mode²⁵. This model treats the features of porous silicon structure as a conglomeration of crystalline silicon wires with typical radius a_{\perp} and typical length a_{\parallel} , branches begin to have fluctuations and move away from a cylindrical shape. Due to these fluctuations in the dielectric constant, the Rayleigh scattering is an important parameter as a medium of energy loss. In this model, the parameters $a_{\perp\parallel}$ should be smaller than the period of the Bragg mirrors, that is $a_{\perp\parallel} < d_H, d_L$ (see methods for details).

Estimating Rayleigh scattering in the UV range is straightforward. Since the fraction of crystalline silicon is less than 1% in samples MC6, MC7, and MC8), we can infer that all optical losses α in the UV range are due to Rayleigh scattering. After using the quantum mechanical model, in average Rayleigh scattering levels are lower in the UV range than the visible range in 20%. In average Rayleigh scattering contributes up to 55% in the visible range. All results are summarized in Tables 7 and 8.

From these results, we can conclude that dry oxidation helps to reduce absorption and scattering losses in the UV region; forming SiO_2 on the surface of the filaments throughout the porous structure, the oxide perfectly penetrates the pores; this is possible due to the particle size of oxygen (276 pm). The Si filaments thicken because

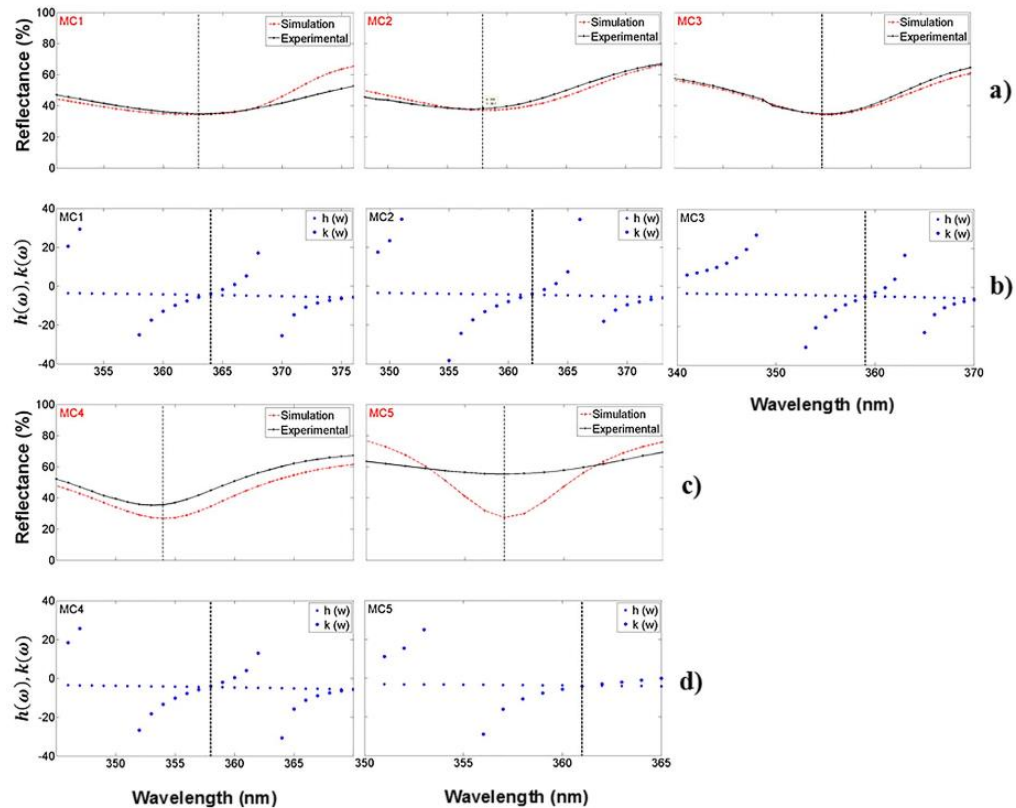


Figure 9. Comparison of the theoretical and experimental localized mode location in the UV range; (a,c) show the theoretical (red line) and experimental (black line) reflection spectrum of five MCs on Si substrates in the UV range; (b,d) are the position of the theoretical localized mode of the same MCs calculated using the variational method.

part of Si is converted into SiO₂ and the physical thickness of each PS layer grows. The thickness of SiO₂ grown on PS filaments depends upon the temperature and oxidation time.

SiO₂ is a transparent material at short and larger wavelengths; for this reason, the extinction coefficient is almost negligible. The refractive index change of oxidized PS structures is the result of the formation of SiO₂ inside the Si matrix; the Si with refractive index around of 3.5 is consumed forming OPS and part of the air with refractive index equal to 1 is replaced by SiO₂ reducing the pore size. The values for the refractive index of Si and SiO₂ are reported in the literature⁴⁸.

Example of the use of porous Si-SiO₂ microcavities within the UV region. One specific application is to use porous Si-SiO₂ microcavities to modulate the responsivity of a broadband photodetector in the UV region. The advantage of this kind of application is that the photodetector will be more selective to some specific UV wavelengths due precisely to the narrowness of the photonic bandgap. An example of this application is shown in Fig. 13, where an UV microcavity (MC7) was used to modulate the photocurrent of a photodetector (black line). It was modified when an UV microcavity was placed on top of the photodetector (red plot).

The maximum transmission, due to the localized mode of sample MC7, dominates over other wavelengths within the UV range and induces a photocurrent maximum peak in the UV-A range. In this way, the photo-response of a photodetector in the UV was narrowed by using a porous Si-SiO₂ microcavity filter.

Conclusions

We designed and fabricated free-standing membrane microcavities (MCs) on quartz substrates and MCs on Si substrates in the UV range, all MCs were manufactured initially using porous silicon⁴⁰. Their photonic band structures were measured employing reflection and transmission spectroscopies and theoretically using the matrix transfer method, and the agreement between experiment and theory was quite good. From the experimental reflection and transmission spectra, a localized mode can be observed within the PBG; and from SEM the

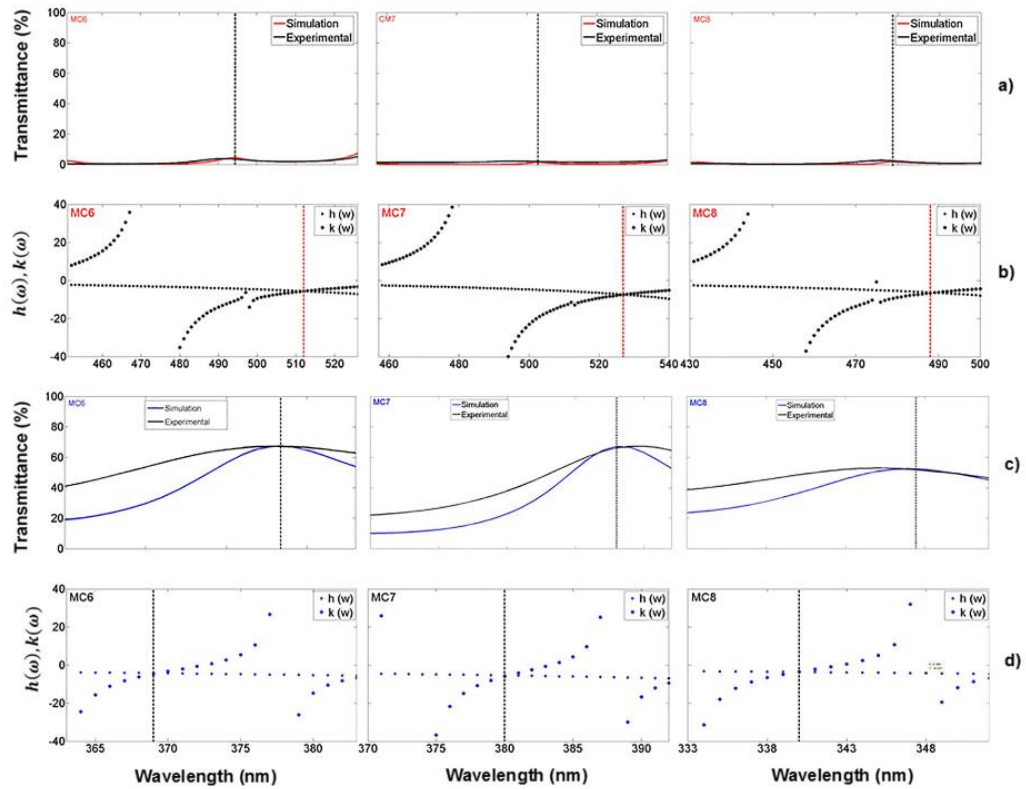


Figure 10. Comparison of the theoretical and experimental localized mode location of three MCs on quartz substrates, in the VIS and UV range; (a) shows the theoretical (red line) and experimental (black line) transmission spectrum in the VIS range; and (c) shows the theoretical (blue line) and experimental (black line) transmission spectrum in the UV range; (b,d) show the position of the theoretical localized mode of the same MCs, calculated using the variational method.

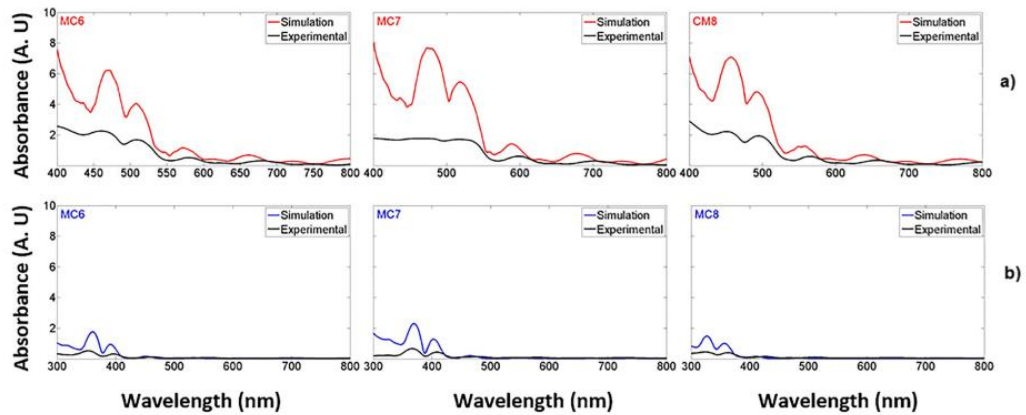


Figure 11. Theoretical and experimental absorbance spectra comparison for three MCs on quartz substrates. (a) Theoretical (red line) and experimental (black line) absorbance spectra in the VIS range and (b) theoretical (blue line) and experimental (black line) absorbance spectra of the same three MCs in the UV range.

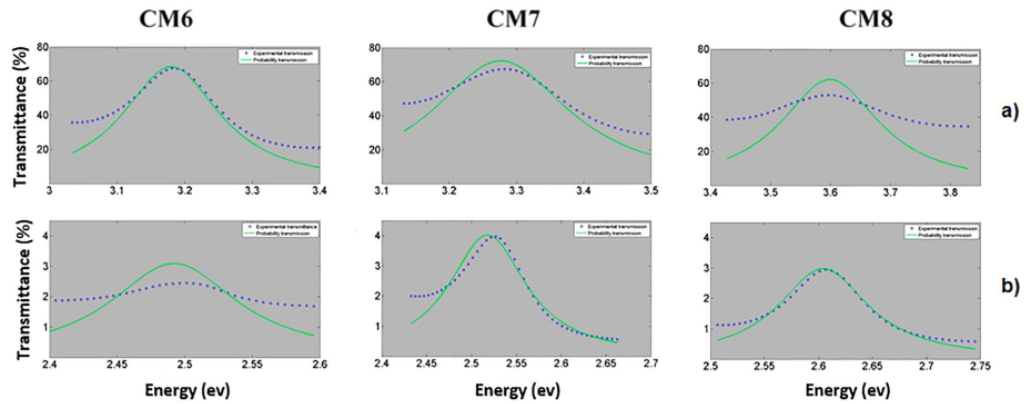


Figure 12. Comparison of the experimental transmission spectrum (blue line) with the transmission calculated by means of the Breit-Wigner’s equation modified by Miller (green line) for three MCs on quartz substrates. (a) the UV range and (b) the VIS range.

Microcavity	The lifetime of photons in the VIS (ps)	The lifetime of photons in the UV (ps)	Photon losses in the VIS (cm ⁻¹)	Photon losses in the UV (cm ⁻¹)
MC6	0.016	0.0355	2083	939
MC7	0.014	0.0434	2381	768
MC8	0.016	0.031	2083	1075

Table 6. The lifetime of photons in the VIS and UV range.

Microcavity	p	$1-p$	$a_{\perp}(m)$	$a_{\parallel}(m)$	$\langle(\delta\varepsilon)^2\rangle_V(m^2)$	ε^*	$\omega_0(\frac{1}{s})$	$D(\omega_0)(\frac{s}{m^2})$	$\alpha_{RSL}(\frac{1}{cm})$
MC6	0.10	0.9	5.5E-9	6.3E-08	2.3E-23	2.0	5.5E15	3.3E05	939
MC7	0.09	0.91	5.5E-9	9.0E-08	3.1E-23	2.1	4.8E15	2.6E05	768
MC8	0.13	0.87	5.5E-9	7.9E-08	3.7E-23	2.0	5E15	2.6E05	1075

Table 7. Parameters to obtain Rayleigh scattering losses in the UV range.

Microcavity	p	$1-p$	$a_{\perp}(m)$	$a_{\parallel}(m)$	$\langle(\delta\varepsilon)^2\rangle_V(m^2)$	ε^*	$\omega_0(\frac{1}{s})$	$D(\omega_0)(\frac{s}{m^2})$	$\alpha_{RSL}(\frac{1}{cm})$
MC6	0.46	0.54	2.5E-9	4.9E-08	1.5E-22	5.4	3.9E15	7.3E05	974
MC7	0.44	0.56	2.5E-9	7.1E-08	2.1E-22	5.8	3.9E15	8E05	1347
MC8	0.49	0.51	2.5E-9	6.3E-08	1.9E-22	5.3	3.9E15	6.8E05	1277

Table 8. Parameters to obtain Rayleigh scattering losses in the visible range.

spatial presence of a defect layer is clearly noticeable. We theoretically confirmed the very nature of such mode and indeed they are localized modes. The dry oxidation is used to obtain MCs in the UV band. The presence of silicon dioxide was confirmed by FTIR absorbance spectra. The characteristic bands with main peaks at 795, and 1015 cm⁻¹ correspond to the bending, and stretching, of Si-O-Si bonds, respectively. The position and the shape of the main Si-O-Si vibrational band at 1015 cm⁻¹ might indicate a stoichiometric composition^{49,50}. Moreover, a carbon impurity vibrational band is also observed in the FTIR spectra, whose peak is smaller than the main Si-O-Si peak. The SiO₂ grows within the porous structure. The excellent quality of silicon dioxide grown on the structure modifies the optical path and porosity. Thus, the refractive index and photon losses decreased, and the localized mode wavelength position shifted towards lower wavelengths.

Additionally, the transmission and reflection spectra showed a maximum and minimum peak respectively at the localized mode wavelength, for both VIS and UV bands. Besides the shifts, we found an increase in the transmission spectrum amplitudes at the localized mode wavelength of MCs in the UV range when compared with the one found in the VIS range. The change of the refractive index was known by using a three-component effective medium approximation model. Three MCs presented a transmission maximum of 5% in the blue range and 67% in the UV at the localized mode wavelength. The reflection minimum at the localized mode wavelength

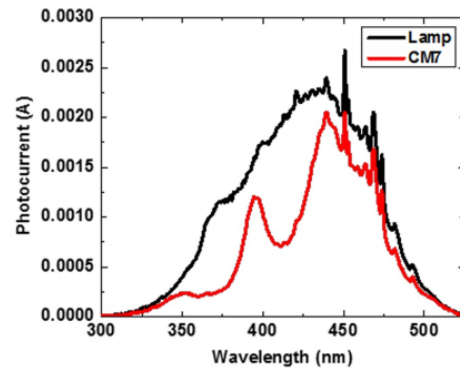


Figure 13. Photocurrents spectra of a commercial photodetector with and without porous Si- SiO₂ microcavity filter. The black line represents the photocurrent spectra of a commercial photodetector GVGR-T10GD based in Indium Gallium Nitride with a spectral detection range from 300 to 510 nm (black line). The red line illustrates the modulated photocurrent with a porous Si-SiO₂ microcavity filter. A Xenon lamp (6254) was used to measure the photocurrents.

of five MCs on Si substrates was approximately 40% on the blue and UV range and then it had a value of 55% for one OM (oxidation time of 120 minutes).

Furthermore, the two-stage dry oxidation process presented here has proven to be very effective for obtaining complex photonic structures such as MCs in the UV region. The importance of the pre-oxidation stage in the strategy of thermal growth of high grade oxides on Si was made evident by the high-quality OMs shown by SEM, where the layer's mechanical stability was preserved after the second oxidation stage at high temperature. This is quite impressive because, let's not forget, that MC layers initially made of PS were transformed almost completely in SiO₂ layers.

Notwithstanding, one might think that the refractive index contrast of the porous SiO₂ is much limited compared to porous silicon. The reported effective refractive index for the porous SiO₂ is only from 1.35 to 1.59. The small index contrast may limit the achievable performance of the optical components, as indicated by the small photonic bandgap (only ~20 nm) of the demonstrated microcavities.

The need for broad or narrow refractive index contrast would depend on the type of application is desired. For instance, if we think in sensor applications or light-emitting devices, a significant refractive index contrast is not necessary. Many sensing techniques using photonic devices utilize localized photonic modes³¹. Nonetheless, if a significant refractive index contrast is needed, some experimental approaches could be implemented with the intention of increase such difference.

First, it is known that as the ratio n_H/n_L increases, the photonic bandgap increases. So, the refractive index contrast of porous Si- SiO₂ could be enlarged because our microcavity has initially been manufactured from porous silicon. Porous silicon can have a refractive index contrast with values close to 1 up to 3.5. Consequently, after oxidation, the refractive index contrast ranges from values close to 1 up to 1.59. Indeed, in this work, the porous silicon refractive index contrasts were small, and that is why we obtained slight index contrast for porous Si-SiO₂.

Second, to overcome the small refractive index contrast limitation, some authors have proposed a new method to expand the photonic bandgap in porous silicon structures introducing Bragg reflectors and coupled multiple microcavities designed at different wavelengths from VIS to infrared²⁰. In this way, the photonic bandgaps of each porous silicon structure overlap, achieving a broader photonic bandgap. The same method could be applied to porous Si-SiO₂ structures in the UV range. Notably, one way to obtain a broader optical response from these kinds of photonic structures is using chirping techniques³².

Third, small refractive index contrasts are found in some other photonic structures. For example, in photonic crystal fibers. Such fibers are made from undoped fused silica³³. The core region of the fiber is formed by silica with a higher index ($n_{\text{Hcore}} = 1.45$) than the average index of the cladding. The cladding of photonic crystal fibers consists of a large number of air-holes embedded within a silica background. The region of pure silica forms a waveguiding core. Waveguiding occurs because the "holey" fiber cladding effectively has a lower refractive index ($n_{\text{Lcl}} = 1$) than the pure silica core, resulting in total internal reflection at the core-cladding interface³⁴. Therefore, the light is confined to the central core by reflection from the cladding that surrounds it³⁵. All conventional fibers guide light by total internal reflection (TIR), which requires that core have a higher refractive index than the cladding. Despite small index contrast, these technologies have been proven to work in the telecommunications industry.

Four, we have given a specific example on how to benefit from the small index contrast of the porous Si-SiO₂ microcavity to narrow down the responsivity of a broadband photodetector in the UV region. The filtering process was successful and in Fig. 13 we observed how the photodetector responses became more selective to some

specific UV wavelengths. All these points prove that the refractive index contrast does not limit the achievable performance of optical components.

Another important point to discuss is what is the advantage of our approach compared to physical vapor deposition (PVD)? Because one can use PVD to deposit materials that have high refractive indices in the UV range, such as Hafnium dioxide (HfO_2) with refractive index of $n \sim 2.25$ and Zirconium dioxide (ZrO_2) that has a refractive index of $n \sim 2.35$, as well as low-index materials, such as SiO_2 ($n \sim 1.57$).

The advantages of our approach compared to physical vapor deposition are among others; the manufacturing time is short, the cost is low, and the samples are easy to fabricate. On the contrary, physical vapor deposition requires temperatures ranging from 52°C to 750°C and pressures in the range from 1×10^{-8} Torr to 5.3×10^{-2} Torr to produce HfO_2 , ZrO_2 and SiO_2 layers on silicon, quartz, and sapphire^{56–58} substrates. The target used in this case is made of hafnium and zirconium (purity 99.99%)^{40,56,57} with a diameter base between 13 and 100 mm. The deposition time to obtain HfO_2 and ZrO_2 layer is 1 nm/min⁵⁹, which is very long compared with our fabrication process. Besides, physical vapor deposition infrastructure is expensive.

If a microcavity of $1.6 \mu\text{m}$ thickness could be manufactured by physical vapor deposition, then the deposition process to form the structure will take more than 24 hours, while in our manufacturing process it takes 3.5 minutes to create the microcavity and 2 hours more to oxidize the microcavities.

Recently, it has been reported the fabrication of Bragg reflectors based on a mixture of different materials ($\text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2 / \text{SiO}_2$). The multilayer structure had 11 periods, where a maximum reflectance peak of almost 100% has been observed at 355 nm ⁶⁰. A mixture of $\text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$ was used as a high refractive index layer, and SiO_2 was used as a low refractive index, and the refractive index contrast is a little bit broader than the reported in our work. However, the deposition of these materials was done by plasma ion-assisted deposition, which is a costly and slow technique. HfO_2 and ZrO_2 absorb light in the UV range^{40,57}, where the imaginary part (extinction coefficient) of the refractive index is not negligible, it is a limiter to manufacture photonic structures of good optical transparency quality. That is why the use of mixtures is preferred because of a possibly better UV transparency compared to pure hafnia layers⁶⁰. Another point to consider while using these high dielectric oxide films is they do not show sufficient thermal stability because the structure of the oxide films is easily converted from amorphous to polycrystalline and react with the Si substrates⁶¹.

In our opinion, SiO_2 layers are the key to achieve photonic structures in the UV range, since it is not an absorbent material there, thus is considered a transparent material in that part of the electromagnetic spectrum. In this work, it was possible to achieve porous Si- SiO_2 structures more complicated than just a Bragg reflector like the one based on $\text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2 / \text{SiO}_2$. Our structure has a localized mode, which shows a transmission maximum of 70% in the UV range, a new result to the best of our knowledge.

It is interesting to observe that Rayleigh scattering losses before oxidation are higher than Rayleigh scattering losses after oxidation. This result implies that the oxidation process not only helps diminish absorption losses but scattering losses as well. The reason why Rayleigh scattering is less after the oxidation is mainly due that the arithmetic mean of the volume-averaged fluctuation of porous silicon dioxide dielectric constant is $1/6$ of its porous silicon counterparts; the same goes for the density of states whose mean value decreases $2/5$ (See methods). Now the other two factors in Eq. 19 (methods) that increase after oxidation are ω_0^2 and ϵ^{*-2} , the former increases by a factor of 1.7, and the latter contributes to an increase of 7.3. Therefore, on average we should expect that Rayleigh scattering losses after oxidation will decrease by a factor of $1 - 1.7 \times 7.3 \times 2/30 \approx 0.20$. Even if we consider absorption losses are not zero in the UV range, the same result holds, that is there are more Rayleigh scattering losses in the visible range than in the UV.

In summary, scattering should indeed become more pronounced in the UV range, as the ratio between the size of the porous structure and the wavelength increases but only when there is not a phase change which it is not the case here because a porous structure based on crystalline silicon is transformed almost entirely into a porous structure based on silicon dioxide.

Moreover, the use of p^+ substrates also helps out reducing scattering losses. In reference²⁴ it has been reported that scattering depends strongly, first, on the layer thickness (size of the porous structure) and secondly on the doping level of the substrate, during the formation of porous silicon, porous silicon layers develop a roughness which is responsible for the observed scattering light, scattering in the interface between PS and air has been found negligible ($<1\%$) compared to the interface of the volume of the porous silicon layer on p -type substrate, however using p^+ substrate the scattering light level is lower. Besides, the volume scattering loss can always be reduced by applying thermal oxidation, where AFM measurements shown a roughness decrement after oxidation, the thermal oxidation has a smoothening effect on porous silicon layers⁴¹.

In the future, it would be possible by using this oxidation process the making of other kind of photonic structures like waveguides, Fibonacci filters, multi-cavities, and rugate filters. Among other possible applications, for instance, the UV microcavities can be used to modulate the optical response of photodetectors such as gallium nitride (GaN) and zinc oxide (ZnO) to achieve a much more selective photoresponse in the UV. Also, it can be used as vibration sensor due to the known SiO_2 piezoelectric properties. This procedure expands the field of research of silicon based photonic structures in the UV range.

Methods

Electrochemical anodization of microcavities. The porous silicon MCs were obtained by electrochemical anodization on highly doped p^+ type ($\rho = 0.01 - 0.02 \Omega\text{cm}$) crystalline silicon (c -Si) wafers, (100) orientation; before the electrochemical anodization the c -Si wafer was immersed in a solution of 20% HF for 5 minutes to remove native oxide; after, it was rinsed with deionized water and vertical positioned to let it dry at room temperature. The c -Si wafer with dimensions $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ was put in a Teflon cell with etching area of 1 cm^2 that was used to carry out the electrochemical process. Then an aqueous electrolyte of 40% HF and ethanol at

99.7% with a volume ratio of 1:1 was placed in the Teflon cell. A ring-shaped tungsten electrode immersed in the electrolyte was used as the cathode, and an aluminum plate that contacts the unpolished backside of the c-Si wafer was used as the anode.

A power supply (Keithley 2460) controlled by a laptop was used to deliver the current profile of MCs. The current profile consisted in interchanging two different current pulses, the first current pulse is 5 mA/cm² (low porosity) for 4.1 seconds (s), the second current pulse is 80 mA/cm² (high porosity) for 1.1 seconds (s) and finally a current pulse of 80 mA/cm² (high porosity) for 2.2 seconds is used to form a defect layer. After each current pulse, a pause of 3 seconds was introduced to generate the flow of the electrolyte and prevent porosity gradients. The defect is an essential characteristic of MCs, which is created between two BRs and ours present a localized photonic mode.

Self-supported microcavity. The microcavity was self-supported on a quartz substrate with dimensions of 1.6 cm × 1.6 cm. The MC lifting up was carried out with an electrolyte of 40% HF and ethanol at 99.7% with a volume ratio of 1:1 in a Teflon cell, and a high current pulse of 450 mA/cm² was applied for 2 s to the c-Si substrate. When the manufacturing process finished, and the MCs were self-supported, they were rinsed with ethanol and dried in the environment.

Dry oxidation. The obtained MCs were subjected to two stages of dry oxidation; the first stage was a low-temperature pre-oxidation at 350 °C for 30 minutes that prevents PS layers collapsing during an additional heat treatment at high temperatures¹⁶.

The second stage was a high-temperature oxidation at 900 °C, applied to grow an oxide layer of greater thickness than the obtained in the preceding oxidation stage; the layer thickness is higher than the natural native oxide grown in the environment, thus leading to the consolidation of SiO₂. At this stage the oxidation temperature was constant, and the oxidation time ranged from 30 up to 120 minutes. The samples were removed from the oxidation system when it reached room temperature.

Optical and structure characterization. The optical characterization of MCs was carried out with a Varian (Agilent) UV-Vis-NIR spectrophotometer at normal incidence and an incident angle to 20 degrees, and FTIR measurements (Varian 660 IR) were performed in attenuated total reflection mode in the spectral range 390–4000 cm⁻¹. Images of Scanning Electron Microscopy (JEOL JSM7600F) were obtained to examine the geometrical characteristics of the MCs. All MCs were measured before and after dry oxidation. Characterization of the MCs was performed by SEM, FTIR and UV-Vis-NIR spectroscopy before and after the dry oxidation.

A theoretical model for calculating the refractive index. The effective medium theory was used to get the refractive index of two (Si, air) and three mediums (SiO₂, Si, and air). The literature discusses different effective medium theory approximations such as those developed by Looyenga, Maxwell-Garnett, and Bruggeman, to obtain the refractive index of PS layers^{4,31,62}.

In this case, we considered the Maxwell-Garnett's equation; this equation was used to calculate the theoretical refractive index value of PS, where it is considered as a homogeneous medium with an effective complex dielectric function. The equation for two mediums is expressed as follows:

$$\frac{\epsilon_{PS} - \epsilon_{Si}}{\epsilon_{PS} + \epsilon_{Si}} = P \frac{\epsilon_{air} - \epsilon_{Si}}{\epsilon_{air} + \epsilon_{Si}} \quad (1)$$

where P (porosity) is the air fraction of the non-oxidized PS layers, ϵ_{air} is the dielectric constant of air; ϵ_{Si} is the dielectric constant of Si, and ϵ_{PS} represents the effective dielectric constant of PS.

The simplest model proposed by J. E. Lugo was used to obtain the refractive index of OPS, which takes into account three components: Si, SiO₂, and air. This model is an extension of Maxwell-Garnett; the J. E. Lugo model considers the presence of SiO₂ and its network expansion that occurs within the porous structure, due to the increase of SiO₂ in the porous matrix of SP³¹.

The refractive index for three components can be obtained using the following equation:

$$\frac{\epsilon_{PS} - \epsilon_{Si}}{\epsilon_{PS} + \epsilon_{Si}} = P \frac{\epsilon_1^* - \epsilon_3^*}{\epsilon_1^* + \epsilon_3^*} \quad (2)$$

where ϵ_1^* and ϵ_3^* are given by

$$\epsilon_1^* = \epsilon_{air} \left[1 + \frac{\epsilon_{SiO_2} \gamma}{\epsilon_{air}} \right] \quad (3)$$

$$\epsilon_3^* = \epsilon_{SiO_2} \left[1 + \frac{\epsilon_{air} \gamma}{\epsilon_{SiO_2}} \right] \quad (4)$$

where $\gamma = \frac{1 - \beta}{1 + \beta}$ and ϵ_{SiO_2} is the dielectric constant of SiO₂.

The parameter β is represented by:

$$\beta = \left[\frac{1 - 0.55x}{1 + 0.45x} \right]^2, \quad (5)$$

where x is a dimensionless oxidation parameter, $P^* = \frac{P_{ox}}{\beta}$ and P_{ox} is the porosity after the dry oxidation.

The porosity for a system of three components can be calculated as

$$P_{ox} = P[1 - 0.55x]^2. \quad (6)$$

The oxidation parameter upper limit value, x_L , that a given layer of PS can have with a specific porosity can be found solving the following expression:

$$P * (1 + 0.9 * x_L + 0.2015 * x_L^2) \leq 1. \quad (7)$$

The constants 0.55 and 0.45 in Eq. (5) are related to oxide growth in Si. Therefore, an oxide layer grows 55% above of the Si wafer surface and 45% below the original surface. Hence the Si is consumed as the oxide grows and a volume expansion occurs during oxidation⁴⁴. We can obtain the oxide fraction (f_{ox}) after dry oxidation as

$$f_{ox} = P[2x - 0.1x^2]. \quad (8)$$

Therefore, the Si fraction f_{Si} can be calculated using the following equation:

$$f_{Si} = 1 - P_{ox} - f_{ox}. \quad (9)$$

The effective medium theory for three components of Bruggeman and Looyegan also can be applied to find the refractive index of OPS. The comparison between the theoretical spectra of transmission and reflection of these three models were shown in the section of results and discussion.

The Transfer-Matrix Method. The Transfer Matrix Method is used to calculate the theoretical transmission and reflection spectra for MCs. The transfer matrix is very well-known³⁸; it can be resolved for N numbers of layers, and can be written as

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = D_0^{-1} \left[\prod_{l=1}^N D_l P_l D_l^{-1} \right] D_s \quad (10)$$

where M_{11} , M_{12} , M_{21} , M_{22} are matrix elements; they are fundamental to describe how electromagnetic radiation propagates along a periodic medium; D_l is the dynamical matrix of PS, D_0 is the dynamical matrix of air and D_s is the dynamical matrix of the substrate and P_l is the propagation matrix.

The equations to get the transmission and reflection are given by

$$T = \frac{n_s \cos \theta_s}{n_0 \cos \theta_0} \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (11)$$

$$R = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (12)$$

where T represents the transmission, n_s is the refractive index of the substrate, n_0 is the refractive index for air, θ_s is the output angle in the substrate, θ_0 is the angle of incidence, and R is the reflection³⁸.

We used the dispersion relation to obtain the theoretical photonic band structure of MCs; it can be written as

$$K(\beta, \omega) = \frac{1}{d} \cos^{-1} \left[\frac{1}{2} (M_{11} + M_{22}) \right] \quad (13)$$

where K is the Bloch wave number, β is the off-axis wave vector component, d is the spatial period that equals the addition of individual thicknesses, and ω is the frequency. Indeed, the wave propagation in a periodic medium is very similar to the motion of electrons in crystalline solids^{31,38}. The formation of forbidden bands where the propagation of photons is not allowed is produced by the periodic variation of PS dielectric constants. The most common example of the PBG realization is known as a BRs. A microcavity has one or more photonic modes where the photons can be localized in the defect region at some frequency and energy. Photonic modes are known as defect or localized modes and extended modes³⁹; the first ones are located within the PBG band edges, while the second ones are located outside of the PBG edges and they are different from a localized mode, because their associated electromagnetic fields can propagate throughout the periodic medium. We have taken the absolute value of the refractive index and its wavelength average within the whole experimental spectral range for PBG structure calculations; it was necessary because this theory is not applicable to materials that present wavelength dispersion.

In order to find the theoretical frequency of a localized mode inside the bandgap, we use the method of the Optical Transfer Matrix (OTM)³⁹. It is closely related to the Transfer Matrix Method, and it directly allows the description of the connection between adjacent regions by continuity conditions at the endpoints. It can be

calculated at separate regions, so the optical properties of BRs with N periods and a defect layer are determined by considering a superposition of a right-traveling plane wave and a left-traveling plane wave.

Thus, the function $\gamma_N = \frac{M_{11} - M_{21}}{M_{22} - M_{12}}$ relates the matrix elements. It has a relationship to the function $\kappa(\omega)$, which depends on the frequency; and it can be written as:

$$\kappa(\omega) = k_d \operatorname{Im} \left(\frac{1 + \gamma_N}{1 - \gamma_N} \right), \quad (14)$$

where k_d is the z component of the wavevector for the first layer (defect layer), where z-axis is taken along of the normal direction to the layers (Fig. 1). We can obtain the variation of the localized mode frequencies for an antisymmetric mode or a symmetric mode. In the antisymmetric case these frequencies can be expressed as:

$$h(\omega) = -k_d \cot(k_d L) \text{ for antisymmetric modes} \quad (15)$$

here L is the half-length of the defect layer and k_d is the z component of the wavevector as it was mentioned before. We consider only the antisymmetric case because our microcavity design is antisymmetric and the condition where the functions $\kappa(\omega)$ and $h(\omega)$ intersect gives the localized mode frequency. For the localized mode calculation, we used the wavelength average of the complex refractive index absolute value.

Photon losses analysis of microcavities. The photon losses in the infrared range are mainly related to Rayleigh scattering on the rough structure of PS and in the VIS range due to absorption and scattering. One theoretical study on the optical losses at localized mode wavelengths of free-standing MCs has been reported. The localized mode is shown as one resonant transmission peak, whose amplitude is modified by optical losses. The equation of Breit-Wigner was modified by Miller to get the dispersion in the localized mode due to absorption and scattering losses^{25,30}; it can be related to the transmission spectrum close to the localized mode wavelength. This equation is written as

$$T(\omega) = \frac{\Gamma^2}{(\Gamma + \Gamma_p)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (16)$$

where Γ_p represents the photon loss rate in the microcavity whereby the lifetime of photons can be defined at the localized mode wavelength as $\tau = 1/\Gamma_p$, which also includes the Rayleigh scattering losses and absorption losses, which are given by $\alpha = 1/\tau c$, where c is the speed of light.

The tunneling of photons in MCs follow Bose-Einstein statistics, where some of the photons can be scattered and lost; it is similar to the electron tunneling. Photon tunneling through in a microcavity goes from the first BR to the defect region and finally to the second BR.

We used the Beer-Lambert law to get the absorbance spectrum of MCs on quartz substrates; this equation can be expressed as

$$A = \log_{10} 1/T \quad (17)$$

where A is the absorbance and T represents the transmission. Therefore, this equation is related to the light intensity that passes through the microcavity, where part of the light is absorbed, and part of the light is transmitted.

If the porosity is not very small or high, the volume-averaged fluctuation of porous silicon dielectric constant is well approximated by

$$\langle (\delta\varepsilon)^2 \rangle_V = 16p(1-p)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 a_{\perp}^2 a_{\parallel} \quad (18)$$

where p is the mean porosity of the porous structure, which takes values between 0 to 1. ε_1 and ε_2 are the minimum and maximum dielectric constant bounds of the porous and solid-phase regions, respectively. For PS $\varepsilon_1 = 1$ and $\varepsilon_2 = 12$ and porous SiO₂ $\varepsilon_1 = 1$ and $\varepsilon_2 = 3.9$.

The Rayleigh Scattering Losses (RSL) can be obtained as

$$\alpha_{RSL} = \frac{\Gamma_{RSL}}{c} = \frac{\pi \langle (\delta\varepsilon)^2 \rangle_V \omega_0^2}{6\varepsilon^{*2} c} D(\omega_0) \quad (19)$$

where Γ_{RSL} represents the Rayleigh Scattering Loss Rate in the microcavity, ω_0 is the angular frequency of the localized mode, c is the speed of light and $D(\omega_0)$ is the density of photon states in the Bragg Reflector given by $D(\omega_0) = \varepsilon^{*3/2} \omega_0^2 / \pi^2 c^3$, which is close to the density of states in uniform media with the dielectric constant ε^* expressed as

$$\varepsilon^* = \frac{d_H \varepsilon_H + d_L \varepsilon_L}{\Lambda} \quad (20)$$

where d_H is the high porosity layer thickness and d_L is the low porosity layer thickness, and Λ is the period ($\Lambda = d_H + d_L$), ε_H and ε_L correspond to the dielectric constant of porous silicon layers, $\varepsilon_H = n_H^2$ for high porosity and $\varepsilon_L = n_L^2$ for low porosity.

It is known⁶³ that $2a_{\perp} \approx 5 \text{ nm}$ for the same type of crystalline silicon used here thus a value of 2.5 nm for a_{\perp} will be utilized before oxidation. The growth of an oxide layer of thickness x_0 will consume a layer of silicon of

0.45 \times_0 thick³¹. If all crystalline silicon becomes silicon dioxide, the final size for $a_{||}$ will be $2.5 \text{ nm}/0.45 = 5.5 \text{ nm}$. The expansion of the radius occurs because the density of silicon dioxide is less than the density of crystalline silicon.

Since practically all optical losses α in the UV range are due to Rayleigh scattering (the fraction of crystalline silicon is less than 1% in samples MC6, MC7, and MC8) then $\alpha \approx \alpha_{RSL}$. Using the experimental values for α in the UV range, presented in Table 6, and feeding Eqs. 18 to 20 with the corresponding parameters values (see Table 7) we can estimate the typical length of the silicon dioxide wires $a_{||SiO_2}$, whose related values are shown in Table 7. We can notice that their values are less than the period of the microcavities after oxidation.

Now we can use $a_{||SiO_2}$ values to obtain $a_{||Si}$ values by considering that after oxidation, the period sample increased by 27%. Table 8 shows the final values, and again their magnitudes are less than the samples periods before oxidation. Using these values and feeding Eqs. 18–20 again with the corresponding parameters values (see Table 8), we can estimate the related Rayleigh scattering losses before oxidation, whose values are displayed in Table 8.

The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

Received: 7 June 2019; Accepted: 23 January 2020;

Published online: 10 February 2020

References

- Pavesi, L. & Dubos, P. Random porous silicon multilayers: application to distributed Bragg reflectors and interferential Fabry-Perot filters. *Semiconductor science and technology* **12**, 570 (1997).
- Setzu, S., Ferrand, P. & Romestain, R. Optical properties of multilayered porous silicon. *Materials Science and Engineering: B* **69**, 34–42 (2000).
- Do, T. C., Bui, H., Van Nguyen, T., Nguyen, T. H. & Pham, V. H. A microcavity based on a porous silicon multilayer. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2**, 035001 (2011).
- Reece, P., Léronel, G., Zheng, W. & Gal, M. Optical microcavities with subnanometer linewidths based on porous silicon. *Applied physics letters* **81**, 4895–4897 (2002).
- Torres-Costa, V., Martín-Palma, R. & Martínez-Duart, J. Optical characterization of porous silicon films and multilayer filters. *Applied Physics A* **79**, 1919–1923 (2004).
- Mescheder, U., Khazi, I., Kovacs, A. & Ivanov, A. Tunable optical filters with wide wavelength range based on porous multilayers. *Nanoscale research letters* **9**, 427 (2014).
- Charrier, J., Le Gorju, E., Haji, L. & Guendouz, M. Optical waveguides fabricated from oxidised porous silicon. *Journal of Porous Materials* **7**, 243–246 (2000).
- Kilian, K. A., Böcking, T. & Gooding, J. J. The importance of surface chemistry in mesoporous materials: lessons from porous silicon biosensors. *Chemical Communications*, 630–640 (2009).
- Jiménez Vivanco, Md. R., García, G., Doti, R., Faubert, J. & Lugo Arce, J. E. Time-Resolved Spectroscopy of Ethanol Evaporation on Free-Standing Porous Silicon Photonic Microcavities. *Materials* **11**, 894 (2018).
- Ould-Abbas, A., Bouchaour, M., Trari, D. & Sari, N. C. The impact of drying phenomena and heat treatment on the structure of porous silicon. *Journal of thermal analysis and calorimetry* **109**, 1347–1351 (2012).
- Hadjersi, T. & Gabouze, N. Photodetectors based on porous silicon produced by Ag-assisted electroless etching. *Optical Materials* **30**, 865–869 (2008).
- Ghulinyan, M., Oton, C., Bonetti, G., Gaburro, Z. & Pavesi, L. Free-standing porous silicon single and multiple optical cavities. *Journal of Applied Physics* **93**, 9724–9729 (2003).
- Ghulinyan, M. *et al.* Stabilized porous silicon optical superlattices with controlled surface passivation. *Applied Physics Letters* **93**, 061113 (2008).
- Ruzyllo, J. In *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface* 391–400 (Springer, 1988).
- Berger, M. *et al.* Dielectric filters made of PS: advanced performance by oxidation and new layer structures. *Thin Solid Films* **297**, 237–240 (1997).
- Zangoie, S., Bjorklund, R. & Arwin, H. Water interaction with thermally oxidized porous silicon layers. *Journal of The Electrochemical Society* **144**, 4027–4035 (1997).
- Yon, J., Barla, K., Herino, R. & Bomchil, G. The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates. *Journal of Applied Physics* **62**, 1042–1048 (1987).
- Pirasteh, P. *et al.* The effect of oxidation on physical properties of porous silicon layers for optical applications. *Applied Surface Science* **253**, 1999–2002 (2006).
- Pap, A. E. *et al.* Thermal oxidation of porous silicon: study on structure. *Applied Physics Letters* **86**, 041501 (2005).
- Agarwal, V. & Del Rio, J. Filters, mirrors and microcavities from porous silicon. *International Journal of Modern Physics B* **20**, 99–110 (2006).
- Gelloz, B. & Koshida, N. Stabilization and operation of porous silicon photonic structures from near-ultraviolet to near-infrared using high-pressure water vapor annealing. *Thin Solid Films* **518**, 3276–3279 (2010).
- Morales, F. *et al.* UV distributed Bragg reflectors build from porous silicon multilayers. *Journal of the European Optical Society-Rapid publications* **10** (2015).
- Ocier, C. R., Krueger, N. A., Zhou, W. & Braun, P. V. Tunable Visibly Transparent Optics Derived from Porous Silicon. *ACS Photonics* **4**, 909–914 (2017).
- Léronel, G., Romestain, R., Madéore, F. & Muller, F. Light scattering from porous silicon. *Thin Solid Films* **276**, 80–83 (1996).
- Rubo, Y. G., Solano, M. T. & Del Rio, J. Photon losses in porous silicon microcavities. *physica status solidi (a)* **202**, 2626–2632 (2005).
- Ferrand, P. & Romestain, R. Optical losses in porous silicon waveguides in the near-infrared: Effects of scattering. *Applied Physics Letters* **77**, 3535–3537 (2000).
- Pirasteh, P., Charrier, J., Dumeige, Y., Haesaert, S. & Joubert, P. Optical loss study of porous silicon and oxidized porous silicon planar waveguides. *Journal of Applied Physics* **101**, 083110 (2007).
- Vorozov, N. *et al.* Self-aligned oxidised porous silicon optical waveguides with reduced loss. *Electronics Letters* **36**, 722–723 (2000).
- Morazzani, V. *et al.* Thermal nitridation of p-type porous silicon in ammonia. *Thin solid films* **276**, 32–35 (1996).
- Toledo Solano, M., Rubo, Y. G., Del Rio, J. & Arenas, M. Rayleigh scattering in multilayered structures of porous silicon. *physica status solidi (c)* **2**, 3544–3547 (2005).
- Lugo, J., Lopez, H., Chan, S. & Fauchet, P. Porous silicon multilayer structures: A photonic band gap analysis. *Journal of applied physics* **91**, 4966–4972 (2002).

32. Amato, G., Boarino, L., Rossi, A., Lerondel, G. & Parisini, A. Low dimensional porous silicon superlattices. *Materials Science and Engineering: B* **69**, 48–52 (2000).
33. Simonsen, M. E., Sonderby, C., Li, Z. & Sogaard, E. G. XPS and FT-IR investigation of silicate polymers. *Journal of Materials Science* **44**, 2079 (2009).
34. Coyopol, A. *et al.* Morphological and optical properties of porous silicon annealed in atomic hydrogen. *Superficies y vacío* **25**, 226–230 (2012).
35. Guillermain, E. *et al.* Bragg surface wave device based on porous silicon and its application for sensing. *Applied physics letters* **90**, 241116 (2007).
36. Águila Rodríguez, G., García-Salgado, G., Romero-Paredes, G. & Peña-Sierra, R. FTIR and photoluminescence studies of porous silicon layers oxidized in controlled water vapor conditions. *Revista mexicana de física* **53**, 431–435 (2007).
37. Gatta, G. D., Nestola, F., Bromiley, G. & Mattauch, S. The real topological configuration of the extra-framework content in alkali-poor beryl: a multi-methodological study. *American Mineralogist* **91**, 29–34 (2006).
38. Pochi, Y. *Optical Waves in Layered Media*. 102–139 (John Wiley & Sons, Inc., 2005).
39. Van Groesen, E., Sopaheluwakan, A. & Andonowati. Direct characterization of states and modes in defect grating structures. *Journal of nonlinear optical physics & materials* **13**, 155–173 (2004).
40. Hembram, K., Dutta, G., Waghmare, U. V. & Rao, G. M. Electrical and structural properties of zirconia thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Physica B: Condensed Matter* **399**, 21–26 (2007).
41. Charrier, J., Alaiwan, V., Pirasteh, P., Najar, A. & Gadonna, M. Influence of experimental parameters on physical properties of porous silicon and oxidized porous silicon layers. *Applied surface science* **253**, 8632–8636 (2007).
42. Astrova, E. & Tolmachev, V. Effective refractive index and composition of oxidized porous silicon films. *Materials Science and Engineering: B* **69**, 142–148 (2000).
43. Astrova, E., Voronkov, V., Remenyuk, A., Shuman, V. & Tolmachev, V. Variation of the parameters and composition of thin films of porous silicon as a result of oxidation: ellipsometric studies. *Semiconductors* **33**, 1149–1155 (1999).
44. Sze, S. M. *Semiconductors Devices Physics and Technology*. 2nd edition edn, 370–378 (John Wiley & Sons, Inc., 2002).
45. Charrier, J., Pirasteh, P., Boucher, Y. & Gadonna, M. Bragg reflector formed on oxidised porous silicon. *Micro & Nano Letters* **7**, 105–108 (2012).
46. Lérondel, G., Reece, P., Bruyant, A. & Gal, M. Strong light confinement in microporous photonic silicon structures. *MRS Online Proceedings Library Archive* **797** (2003).
47. El-Gamal, A., Ibrahim, S. M. & Amin, M. Impact of thermal oxidation on the structural and optical properties of porous silicon microcavity. *Nanomaterials and Nanotechnology* **7**, 1847980417735702 (2017).
48. Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. 561–565, 759, 760 (Academic Press, Inc., 1985).
49. Yu, Z. *et al.* Structural and optical properties of Si/SiO₂ superlattices prepared by low pressure chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **100**, 013524 (2006).
50. Alayo, M., Pereyra, I., Scopel, W. & Fantini, M. On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO₂N_x films. *Thin Solid Films* **402**, 154–161 (2002).
51. Chan, S., Horner, S. R., Fauchet, P. M. & Miller, B. L. Identification of gram negative bacteria using nanoscale silicon microcavities. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 11797–11798 (2001).
52. Teberio, F. *et al.* Chirping techniques to maximize the power-handling capability of harmonic waveguide low-pass filters. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **64**, 2814–2823 (2016).
53. Birks, T. A., Knight, J. C. & Russell, P. S. J. Endlessly single-mode photonic crystal fiber. *Optics letters* **22**, 961–963 (1997).
54. Knight, J. *et al.* Anomalous dispersion in photonic crystal fiber. *IEEE photonics technology letters* **12**, 807–809 (2000).
55. Wadsworth, W. J. *et al.* Very high numerical aperture fibers. *IEEE Photonics Technology Letters* **16**, 843–845 (2004).
56. Coey, J. M. D., Venkatesan, M., Stamenov, P., Fitzgerald, C. & Dorneles, L. Magnetism in hafnium dioxide. *Physical Review B* **72**, 024450 (2005).
57. Khoshman, J. M. & Kordesch, M. E. Optical properties of a-HfO₂ thin films. *Surface and Coatings Technology* **201**, 3530–3535 (2006).
58. Tokas, R., Sahoo, N., Thakur, S. & Kamble, N. A comparative morphological study of electron beam co-deposited binary optical thin films of HfO₂:SiO₂ and ZrO₂:SiO₂. *Current Applied Physics* **8**, 589–602 (2008).
59. Bright, T. J., Watjen, J. I., Zhang, Z., Muratore, C. & Voevodin, A. A. Optical properties of HfO₂ thin films deposited by magnetron sputtering: From the visible to the far-infrared. *Thin Solid Films* **520**, 6793–6802 (2012).
60. Stenzel, O. *et al.* Mixed oxide coatings for optics. *Applied optics* **50**, C69–C74 (2011).
61. Cho, M.-H. *et al.* Change in the chemical state and thermal stability of HfO₂ by the incorporation of Al₂O₃. *Applied physics letters* **84**, 571–573 (2004).
62. Salem, M., Sailor, M., Harraz, F., Sakka, T. & Ogata, Y. Electrochemical stabilization of porous silicon multilayers for sensing various chemical compounds. *Journal of applied physics* **100**, 083520 (2006).
63. Cullis, A. & Canham, L. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature* **353**, 335 (1991).

Acknowledgements

The development of this work has been supported by CONACYT and DGDI-BUAP which made possible that M.R.J.V. visited Université de Montréal. The authors acknowledge Ph.D. Ruth Balderas for the FTIR measurements also they appreciate the technical assistance provided by Ph.D. Laura Serrano for the UV-VIS-NIR measurements. J.F., R.D. and J.E.L. want to acknowledge NSERC Discovery grant that partially funded this research.

Author contributions

M.R.J.V. designed and fabricated the samples. G.G., J.C. and T.D.-B. provided materials and tools to create the samples. V.A. acquired the FTIR measurements. J.E.L. performed the simulation part. J.E.L., R.D., J.F. supported the SEM measurements. All the authors contributed to the analysis of data and wrote the manuscript.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Correspondence and requests for materials should be addressed to J.E.L.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2020

Apéndice C. Patente



PROGRAMA 2019 DE APOYO AL REGISTRO DE INVENCIONES

De conformidad con la Convocatoria del Programa 2019 de Apoyo al Registro de Invenciones se dan a conocer los resultados de aquellas propuestas que cumplen con la viabilidad de patentabilidad en su primera etapa.

PROYECTOS ACEPTADOS

No. Proyecto	Investigador Responsable	No. Proyecto	Investigador Responsable
2019-01	Aurora Vargas Treviño	2019-18	Carmen Cerón Garnica
2019-02	Juan Paredes Bautista	2019-19	Mireya Tovar Vidal
2019-03	Rodrigo Ramos Hernández	2019-20	Diana Pazos Guameros
2019-04	Jenaro Reyes Matamoros	2019-21	Gregorio Trinidad García
2019-05	Albino Moreno Rodríguez	2019-22	Carmen Cerón Garnica
2019-06	Jorge Bello Salazar	2019-23	Edna Serrano Acuña
2019-07	Albino Moreno Rodríguez	2019-24	Filiberto Candia García
2019-08	Aaron Pérez Benitez	2019-25	Elizabeth Morales García
2019-09	Luis Javier Martínez Morales	2019-26	Enrique De la Fuente Morales
2019-10	Albino Moreno Rodríguez	2019-27	Deysi Santamaría Juárez
2019-11	Jesús Sandoval Ramírez	2019-28	Gerardo Landeta Cortés
2019-12	Enrique Soto Equibar	2019-29	Gregorio Trinidad García
2019-13	Geolar Fetter	2019-30	Aurora Vargas Treviño
2019-14	Albino Moreno Rodríguez	2019-31	Aurora Vargas Treviño
2019-15	Ma. del Rayo Jiménez Vivanco	2019-32	Aurora Vargas Treviño
2019-16	Bertha Alicia León Chávez	2019-33	Aurora Vargas Treviño
2019-17	Gregorio Trinidad García		

Atte.

Dr. David Pinto Avendaño

Dirección de Innovación y Transferencia de Conocimiento
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla