



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"CRISTALES FOTÓNICOS SINTONIZADOS POR  
MATERIALES FERROELÉCTRICOS NANO-  
ESTRUCTURADOS"**

## **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

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

PRESENTA:

**ANA CECILIA FLORES ORTEGA**

ASESOR(ES):

**DR. JOSÉ OCTAVIO ESTEVÉZ ESPINOZA  
DR. ULISES SALAZAR KURI**

No. de CVU: 637202

**DICIEMBRE 2018**

*A mi hermano,  
Enrique*



## Agradecimientos

Quiero agradecerle al Dr. Ulises Salazar Kuri por el apoyo y consejos brindados durante el desarrollo de mis estudios de maestría y al Dr. Octavio Estevéz Espinoza porque sin la dirección y paciencia de ambos, este proyecto no se hubiese podido realizar.

Agradesco al Dr. Rutilo N. Silva González del IFUAP y a la Dra. Vivechana Agarwal del CIICAP-UAEM por el apoyo brindado para realizar estudios de SEM y reflectancia, respectivamente, y por el tiempo invertido en mi proyecto.

Por último agradezco al CONACyT por el financiamiento otorgado (603725) para la realización de mi proyecto de maestría.



## Resumen

Cristales fotónicos basados en silicio poroso fueron usados como matriz para formar compósitos (bicapas y multicapas) con los materiales ferroeléctricos  $BaTiO_3$  y  $LiNbO_3$  sintetizados por el método de sol-gel. La técnica de difracción de rayos-X en polvos (configuración Bragg-Brentano y bajo ángulo) fue usada para determinar la estructura cristalina tetragonal y trigonal del  $BaTiO_3$  y  $LiNbO_3$ , respectivamente. Ambas correspondientes a la fase ferroeléctrica. Se usó espectroscopia de micro-Raman para hacer un análisis puntual de las vibraciones de red asociadas a las fases ferroeléctricas, dentro de los poros. La presencia y morfología de las estructuras fueron observadas por microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de transmisión en alta resolución (HRTEM). Se observó que el  $LiNbO_3$  se formó en mucha mayor cantidad que el  $BaTiO_3$  dentro de los poros. Los espectros de reflectancia, tanto experimentales como simulados, mostraron un corrimiento hacia el azul al aumentar la temperatura, debido a que el índice de refracción efectivo disminuye. Sin embargo, dicho corrimiento no es reversible al enfriar, debido probablemente al anclaje de los cristales ferroeléctricos confinados en los poros como consecuencia de la nucleación heterogénea.



## Abstract

Photonic crystals, based on porous silicon matrix (bilayer and multilayer) were used to form composites with the ferroelectric materials  $BaTiO_3$  and  $LiNbO_3$  synthesized by the sol-gel method. Powder X-ray diffraction (Bragg-Brentano and low angle configuration) was used to determine the tetragonal and trigonal structures of the  $BaTiO_3$  and  $LiNbO_3$ , respectively. Both belonging to the ferroelectric phase. The morphology and presence of the crystals were observed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). It was very clear that  $LiNbO_3$  growing was larger inside the pores than  $BaTiO_3$ . The tuning of the composites optical properties was measured by reflectance spectroscopy as a function of temperature. In both, experimental and simulated spectra, as the temperature was increased the spectra shifted to the blue color a result of the decrease of the effective refractive index. The process was not totally reversible, probably due to the formation of the ferroelectric crystals inside the pores during the heterogeneous nucleation.



# Índice general

Resumen . . . . .	III
Abstract . . . . .	V
<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Motivación . . . . .	4
1.2. Objetivos . . . . .	4
1.2.1. Objetivo general . . . . .	4
1.2.2. Objetivos específicos . . . . .	4
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>7</b>
2.1. Cristales Fotónicos (CF's) . . . . .	7
2.1.1. Antecedentes . . . . .	7
2.1.2. Propiedades ópticas de los CF's . . . . .	8
2.2. Silicio poroso . . . . .	13
2.2.1. Antecedentes . . . . .	13
2.2.2. Fabricación del Silicio Poroso . . . . .	13
2.2.3. Mecanismos de disolución . . . . .	14
2.2.4. Formación de poros . . . . .	16
2.2.5. Efecto de las condiciones de anodizado . . . . .	18
2.3. Manipulación de la banda fotónica prohibida . . . . .	19
2.4. Materiales Ferroeléctricos . . . . .	21
2.4.1. Propiedades generales de los ferroeléctricos . . . . .	21
2.4.2. Polarización espontánea . . . . .	21
2.4.3. Dominios ferroeléctricos . . . . .	23
2.4.4. Ciclo de histéresis . . . . .	23
2.4.5. Punto de Curie ferroeléctrico y transiciones de fase . . . . .	25
2.4.6. Titanato de Bario ( $BaTiO_3$ ) . . . . .	25
2.4.7. Niobato de Litio ( $LiNbO_3$ ) . . . . .	27
<b>3. Metodología</b>	<b>29</b>
3.1. Fabricación de silicio poroso . . . . .	29
3.1.1. Gravimetría . . . . .	30

---

3.2. Método de la matriz de transferencia . . . . .	31
3.3. Transformada de Fourier . . . . .	33
3.4. Síntesis por sol-gel . . . . .	34
3.4.1. Síntesis de $BaTiO_3$ . . . . .	34
3.4.2. Síntesis de $LiNbO_3$ . . . . .	35
3.5. Fabricación de los materiales compósitos . . . . .	36
3.6. Técnicas de caracterización . . . . .	37
3.6.1. Difracción de Rayos-X . . . . .	37
3.6.2. Espectroscopia Raman . . . . .	37
3.6.3. SEM, EDS, HRTEM . . . . .	39
3.6.4. Espectrofotometría . . . . .	39
<b>4. Resultados</b>	<b>41</b>
4.1. Silicio Poroso . . . . .	41
4.2. Bicapa de silicio poroso . . . . .	42
4.3. Multicapa de silicio poroso . . . . .	48
4.4. $BaTiO_3$ y compuesto $BaTiO_3 - SP$ . . . . .	49
4.4.1. Difracción de rayos-X . . . . .	49
4.4.2. TEM . . . . .	50
4.4.3. Raman . . . . .	50
4.4.4. SEM, EDS . . . . .	51
4.4.5. Reflectancia . . . . .	52
4.5. $LiNbO_3$ y compuesto $LiNbO_3 - SP$ . . . . .	53
4.5.1. Difracción de rayos-X . . . . .	53
4.5.2. TEM . . . . .	54
4.5.3. Raman . . . . .	55
4.5.4. SEM, EDS . . . . .	56
4.5.5. Reflectancia . . . . .	56
4.6. Cambio en el índice de refracción . . . . .	58
<b>5. Conclusiones</b>	<b>61</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>63</b>



# Capítulo 1

## Introducción

La investigación e invención de nuevos materiales nano-estructurados que mejoren la funcionalidad y eficiencia de diversos sistemas opto-electrónicos y de control de la luz o mediciones ópticas, así como la creación de nuevas tecnologías ahorradoras de energía, es necesaria para expandir su uso, bajar sus costos y obtener dispositivos más funcionales en el futuro cercano. Los materiales nano-estructurados son aquellos en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de 1-100 nm. A esta escala los materiales presentan propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas distintas a los materiales en bulto [3].

El área de la ciencia dedicada al estudio de la propagación, confinamiento e interacción de campos electromagnéticos con materiales nano-estructurados es conocida como nano-fotónica o nano-óptica. Cuando la luz interactúa con estructuras que presentan dimensiones inferiores a la longitud de onda generan efectos ópticos en la superficie de la nano-estructura, los cuales se pueden controlar modificando el tamaño, la forma o la composición de los materiales [4].

Los metamateriales, tales como materiales hiperbólicos y cristales fotónicos (CF), han resultado atractivos ya que con ellos se puede controlar y manipular la propagación de la luz. Los CF son sistemas de materiales acoplados con distinta función dieléctrica, los cuales se ordenan de forma periódica. Debido al contraste en dichos medios dieléctricos se produce una banda prohibida de frecuencias en las que la luz no puede propagarse [5]. Es posible controlar el ancho de la banda y sintonizar la banda prohibida fotónica con la modulación del tamaño y composición de los material.

Los CF pueden ser fabricados con silicio poroso (SP), el cual es un material nanoestructurado formado principalmente por silicio, aire y dióxido de silicio, por lo que se considera como un medio efectivo con características ópticas y estructurales que permiten que los CF tengan una respuesta óptica

en la región visible e infrarroja del espectro electromagnético.

Cabe mencionar que el SP fue el primer material poroso propuesto como agente de nucleación heterogénea para crecer cristales de proteínas [1], Desde entonces se ha usado para crecer materiales orgánicos [2] e inorgánicos [19] generando cambios en hábitos cristalinos y en propiedades físicas de los materiales infiltrados.

Una vez establecidos la forma, tamaño y composición de un CF a base de SP no es posible alterar sus propiedades ópticas por elementos externos como la temperatura, presión, campos eléctricos o magnéticos. Cuando se infiltran/cristalizan materiales dentro de las paredes de los poros nanométricos del CF, tales como los ferroeléctricos,  $BaTiO_3$  y  $LiNbO_3$ , es posible manipular las propiedades ópticas del sistema compuesto al cambiar la función dieléctrica efectiva del compuesto con la temperatura.

## 1.1. Motivación

Dado que un material ferroeléctrico tiene una transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica al pasar por la temperatura de Curie en la que hay cambios en la permitividad dieléctrica que son totalmente reversibles al enfriar el material, se busca el acoplamiento de dichas propiedades ferroicas con las propiedades fotónicas del silicio poroso al formar un compuesto que tenga un cambio efectivo en su función dieléctrica al variar la temperatura. De esta forma se contribuye al desarrollo de un área de investigación muy reciente en México fortaleciendo así la línea de investigación de nuevos materiales ópticos multifuncionales.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo general

Sintetizar compósitos de cristales fotónicos basados en silicio poroso con ferroeléctrico  $BaTiO_3/LiNbO_3$  para sintonizar sus propiedades ópticas por medio de la temperatura o frecuencia.

### 1.2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar los ferroeléctricos  $BaTiO_3$  y  $LiNbO_3$  por el método de sol-gel.

- 
- Identificar las fases cristalinas, estudiar la morfología y microestructura de los materiales.
  - Estudiar teóricamente, fabricar y caracterizar las monocapas y multicapas (cristales fotónicos) porosas basadas en *Si* obtenidas por anodización electroquímica con y sin los materiales infiltrados.
  - Formar compósitos de SP y  $BaTiO_3/LiNbO_3$ .
  - Estudiar las propiedades ópticas en función de la temperatura de los materiales compósitos.



## Capítulo 2

### Marco Teórico

#### 2.1. Cristales Fotónicos (CF's)

##### 2.1.1. Antecedentes

El concepto de cristal fotónico (CF) fue propuesto por Eli Yablonovitch y Sajeev John de forma independiente en 1987. Yablonovitch propuso que en una matriz periódica tridimensional se podrían, por la presencia de una banda prohibida electromagnética, controlar las propiedades radiativas de los materiales y limitar la emisión espontánea [6]. John sugirió la idea de que las estructuras periódicas podrían afectar la localización de los fotones mediante una variación aleatoria del índice de refracción [7]. Estos dos descubrimientos y el posterior crecimiento en la investigación de los CF's ha llevado a mayores aplicaciones tecnológicas, como aparatos optoelectrónicos, biosensores ópticos, guías de onda, reflectores eficientes, filtros ópticos, sistemas termofotovoltaicos y almacenamiento de energía.

Los CF's se clasifican en: unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D), esto depende de la variación de la periodicidad. Estas estructuras periódicas las podemos observar en la naturaleza (Figura 2.1), desde las piedras preciosas de ópalos y los escarabajos, hasta las plumas de las aves y las alas de las mariposas, las cuales tienen una característica en común, todos sus colores son iridiscentes. Esta característica en el color no surge de ninguna absorción o pigmentación sino que es causado por la arquitectura periódica o aleatoria del diseño natural de estos sistemas, donde la porosidad de los dispersores que componen las estructuras es del orden de la longitud de onda de la luz dispersada. De manera artificial los CF's pueden diseñarse por varios métodos incluidas técnicas de litografía, métodos holográficos y la formación de ópalos artificiales.

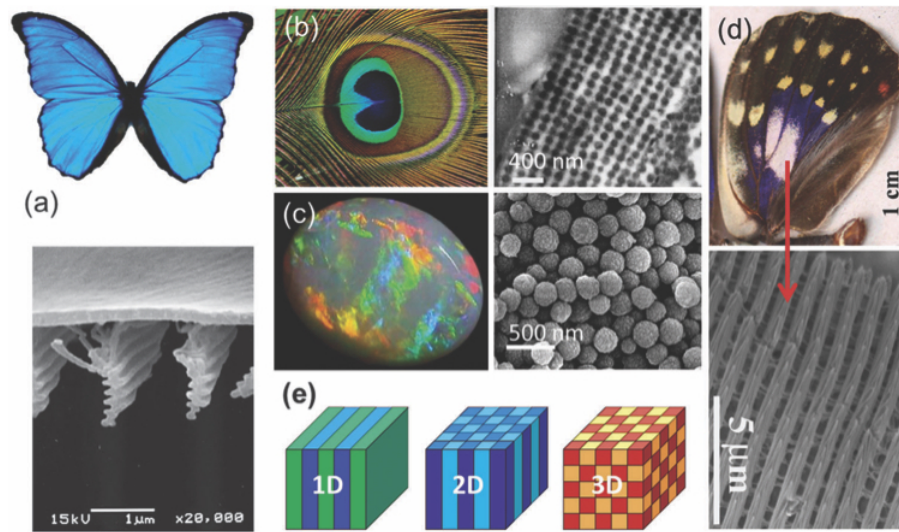


Figura 2.1: Cristales fotónicos naturales: (a) Iridiscencia azul e imagen SEM de la estructura 1D de la mariposa Morpho. (b) Pluma de pavo real multicolor e imagen TEM de la sección transversal de la estructura 2D del área azul del ala. (c) Piedra preciosa de ópalo natural e imagen SEM de la estructura de la esfera de sílice. (d) Ala de la mariposa macho Sasakia Charonda e imagen SEM de la estructura 3D del área iridiscente blanca. (e) Representación esquemática de CF's 1D, 2D y 3D, con diferentes constantes dieléctricas, que indican periodicidad en una, dos o tres dimensiones [5].

### 2.1.2. Propiedades ópticas de los CF's

Un CF es una estructura constituida por variaciones periódicas de la función dieléctrica que controla la propagación de los fotones. Se explica más fácilmente como un análogo a los materiales semiconductores: en un semiconductor, un electrón que pasa a través de una red ordenada de átomos experimenta un potencial periódico, esta interacción produce una banda de energía sobre la cual los electrones tienen prohibido transportarse en cualquier dirección. Así como un potencial periódico afecta el flujo de electrones, la variación periódica de la función dieléctrica en un CF afecta el flujo de fotones. Como consecuencia de los diferentes medios dieléctricos y el contraste del índice de refracción dentro del cristal, la luz es dispersada y/o difractada de las diferentes superficies, produciendo una banda prohibida de frecuencias donde la interferencia de las ondas es siempre destructiva. Dentro de esta región la luz no puede propagarse. Al modular el contraste de los índices de refracción, es posible controlar el ancho de la banda fotónica prohibida (BFP) [5].

En los CF donde la propagación de la luz está prohibida en todas las direcciones es posible encontrar una BFP completa, mientras que una BFP incompleta o pseudogap prohíbe que la luz se propague sólo en algunas direcciones. El contraste del índice de refracción y la topología de la red afectan la existencia de una BFP completa.

La propagación de la luz en un CF y la determinación de la BFP, invariablemente son descritas por las Ecuaciones de Maxwell, las cuatro ecuaciones que rigen todo el electromagnetismo macroscópico,

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J}, \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.4)$$

donde:

$\mathbf{E} \equiv$  campo eléctrico

$\mathbf{H} \equiv$  campo magnético

$\mathbf{D} \equiv$  desplazamiento eléctrico

$\mathbf{B} \equiv$  inducción magnética

$\rho \equiv$  densidad de carga

$\mathbf{J} \equiv$  densidad de corriente

Para relacionar  $\mathbf{E}$  con  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{B}$  con  $\mathbf{H}$  podemos utilizar las ecuaciones constitutivas, que pueden simplificarse en ausencia de cargas y corrientes, si suponemos que la constante dieléctrica  $\varepsilon$  es independiente de la frecuencia y asumimos que los materiales son isotrópicos. Estas consideraciones reducen las ecuaciones de los materiales constitutivos a:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (2.6)$$

donde,  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío,  $\varepsilon$  es la función dieléctrica escalar conocida como permitividad relativa,  $\mu_0$  es la permeabilidad en el vacío y  $\mu$  es la permeabilidad magnética relativa del medio dieléctrico que para la mayoría de los materiales dieléctricos se toma igual a 1.

Al usar estas relaciones y asumiéndolas libre de corrientes, junto con las suposiciones antes mencionadas las ecuaciones de Maxwell toman la forma:

$$\nabla \times \mathbf{E}(r, t) + \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}(r, t)}{\partial t} = 0, \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(r, t) - \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}(r, t)}{\partial t} = 0, \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H}(r, t) = 0, \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \varepsilon \mathbf{E}(r, t) = 0. \quad (2.10)$$

Los campos eléctrico y magnético son función del espacio y el tiempo, se pueden separar en un campo espacial real y una exponencial compleja para una parte temporal armónica variable, como:

$$\mathbf{E}(r, t) = \mathbf{E}(r) e^{-i\omega t}, \quad (2.11)$$

$$\mathbf{H}(r, t) = \mathbf{H}(r) e^{-i\omega t}. \quad (2.12)$$

Sustituyendo en (2.7) y (2.8) para encontrar las ecuaciones que relacionan  $\mathbf{E}(r)$  con  $\mathbf{H}(r)$ :

$$\nabla \times \mathbf{E}(r) - i\omega \mu_0 \mathbf{H}(r) = 0, \quad (2.13)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(r) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}(r) = 0. \quad (2.14)$$

Dividimos (2.14) por  $\varepsilon_r$  y aplicamos el rotacional:

$$\nabla \times \left( \frac{1}{\varepsilon_r} \nabla \times \mathbf{H}(r) \right) + i\omega \varepsilon_0 (\nabla \times \mathbf{E}(r)) = 0. \quad (2.15)$$

De (2.13) despejamos  $\nabla \times \mathbf{E}(r)$  y sustituimos en (2.15):

$$\nabla \times \left( \frac{1}{\varepsilon_r} \nabla \times \mathbf{H}(r) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H}(r), \quad (2.16)$$

donde  $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$  es la velocidad de la luz,  $\omega$  es la frecuencia y  $\varepsilon_r$  es la función dieléctrica macroscópica del material.

La ecuación (2.16) tiene la forma de un problema de eigenvalores con el eigenvector  $\mathbf{H}(r)$ , el eigenvalor  $\omega^2/c^2$  y el eigen-operator  $\nabla \times \frac{1}{\varepsilon_r} \nabla$ , este operador es hermítico, por lo tanto, tiene eigenvalores reales positivos, al igual que el operador Hamiltoniano en la mecánica cuántica, lo que permite asumir algunas de las mismas propiedades como la ortogonalidad y que todas las eigen-frecuencias son reales. Sin embargo, es importante aplicar la restricción de transversalidad; deben tenerse en cuenta las ecuaciones de divergencia (2.9) y (2.10). Con esta restricción la ecuación (2.16) para un material con  $\varepsilon(r)$  se puede resolver para producir el modo  $\mathbf{H}(r)$  y las frecuencias correspondientes.

Como un CF es un material cuya función dieléctrica varía periódicamente, por lo tanto:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon(r + \mathbf{R}), \quad (2.17)$$

donde  $\mathbf{R}$  es un vector de traslación de la red igual a  $l_1a_1 + l_2a_2 + l_3a_3$  con  $l_1, l_2$  y  $l_3$  enteros. Esta periodicidad exige que la solución a la ecuación (2.16) satisfaga el teorema de Floquet-Bloch, que establece que las soluciones a las ecuaciones para medios periódicos son ondas planas moduladas por una función periódica en la red, esto es:

$$\mathbf{H}(r) = h_k(r)e^{ikr}, \quad (2.18)$$

donde  $k$  es el vector de onda en la primera zona de Brillouin y  $h_k$  es una función periódica de posición conocida como función de Bloch:

$$h_k(r) = h_k(r + \mathbf{R}). \quad (2.19)$$

La solución de la ecuación (2.16) puede obtenerse utilizando el método de expansión de onda plana.

La ecuación (2.16), después de algunas operaciones vectoriales, puede reducirse a una matriz, cuyos eigenvalores son una serie de funciones de la forma  $\omega_n k$  con  $n = 1, 2, \dots$ , que forman las bandas fotónicas. Esta estructura de bandas muestra todas las frecuencias en las que se permiten los modos ópticos para un vector de onda  $k$  dado. Una BFP es un rango de frecuencia para el cual no hay propagación de eigensoluciones para cualquier  $k$ , aunque hay propagación por arriba y por abajo.

Para cada vector  $\mathbf{R}$  en el espacio real, hay un vector  $\mathbf{G}$  en el espacio recíproco para el cual se determina la relación de dispersión y la periodicidad en el espacio real da como resultado la periodicidad en la relación de dispersión.

La relación de dispersión para un material homogéneo con función dieléctrica uniforme está dada como:

$$\omega = \frac{ck}{n}, \quad (2.20)$$

donde  $n$  es el índice de refracción que está relacionado con la permitividad por  $n = \sqrt{\varepsilon}$ , para un material con poca absorción.

Al graficar  $\omega$  contra  $k$  se obtiene la relación de dispersión, que corresponde a los estados energéticos permitidos (Figura 2.2 a y b). Para un material con variación periódica en la función dieléctrica, existen BFP donde las ondas electromagnéticas decrecen exponencialmente y no pueden propagarse, esto es, donde no hay soluciones del vector  $k$  (Figura 2.2 c). Cuando el contraste en los valores de la función dieléctrica se incrementa, el ancho de la BFP también se incrementa, esto abre la posibilidad de fabricar cristales fotónicos con una amplia BFP, si los materiales son elegidos adecuadamente.

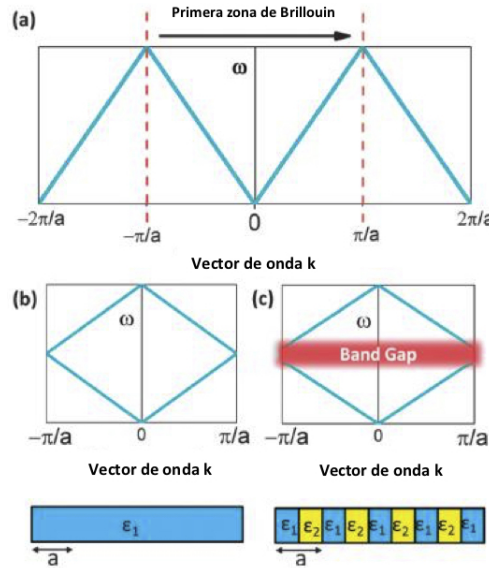


Figura 2.2: (a) Primera zona de Brillouin. (b) Relación de dispersión para un material homogéneo con función dieléctrica uniforme. (c) Material periódico con función dieléctrica variable [5].

## 2.2. Silicio poroso

### 2.2.1. Antecedentes

El silicio poroso (SP) se obtuvo por primera vez en 1956 en los laboratorios Bell [8], mientras Arthur Uhlir realizaba experimentos de electropulido sobre obleas de silicio y germanio, utilizando un electrolito que contenía ácido fluorhídrico (HF). Descubrió que el electropulido sólo se lograba para corrientes de anodizado por encima de cierto valor umbral, por debajo de ese umbral se generaba una superficie color marrón considerada como algún óxido de silicio. A principios de la década de 1970 se reportó la formación de poros durante el anodizado de Si tipo-n. En la década de los 80 se estableció que las películas marrón formadas por anodización en sustrato de silicio de todos los tipos son un material poroso con la misma estructura cristalina única del sustrato [9]. Durante esa época, el SP se usó para producir capas gruesas de óxido de alta calidad en tecnología de silicio sobre aislante (SOI, *silicon on insulator*). En 1990 Leigh Canham descubrió que las capas de Si mesoporoso exhiben fotoluminiscencia eficiente bajo excitación de luz verde, azul o UV en el espectro visible e infrarrojo cercano a temperatura ambiente [10]. Además se demostró que la longitud de onda de emisión podía ser sintonizada a través de dichos rangos seleccionando las condiciones de fabricación apropiadas. Canham explicó que la fuerte fotoluminiscencia surge de alambres cuánticos independientes generados en el material en los que el confinamiento cuántico de portadores ensancha la banda prohibida del Si. A partir de este descubrimiento se abrió el camino hacia el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos generados completamente de Si.

### 2.2.2. Fabricación del Silicio Poroso

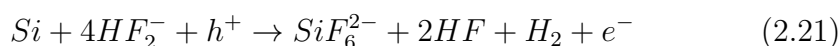
Desde su descubrimiento el SP ha sido generalmente fabricado por anodizado electroquímico de silicio monocristalino (Si-mono) en soluciones de HF y un surfactante, por lo general es un solvente como agua, etanol, dimetilformamida o dimetilsulfóxido, que ayuda a la penetración del HF dentro de los poros debido al carácter hidrofóbico del Si; además, sirve para liberar las burbujas de  $H_2$  que se producen en el proceso de anodizado. Este es el método más utilizado ya que es posible fabricar capas de SP homogéneas de hasta 8 pulgadas. Otras técnicas utilizadas para aplicaciones específicas de SP son por medio de ataque de obleas en soluciones de ácido fluorhídrico con ácido nítrico ( $HF : HNO_3$ ) en fase vapor, erosión por chispa (*spark-eroded*) [11], bajo iluminación [12], ataque por plasma (RIE, *Reactive Ion Etching*) [13] y ataque químico con solventes orgánicos [14].

Las obleas de Si que se utilizan durante la formación de SP en general están dopadas. El material que se utiliza para el dopaje define la cantidad de portadores mayoritarios (electrones o huecos). Si los portadores mayoritarios son los huecos el material se denomina tipo p (Si-p), esto se logra mediante impurezas donadoras, y por lo general se utiliza boro. El material en el que los electrones son los portadores mayoritarios es llamado tipo n (Si-n), esto se consigue mediante impurezas aceptoras como en el caso de obleas dopadas con fósforo o antimonio. La resistividad de las obleas se define por los niveles de dopaje.

En la producción de SP por anodizado electroquímico se utilizan distintas configuraciones de celdas, las cuales presentan ventajas y desventajas al momento de la implementación. El tipo de celda de anodizado más utilizada es la de tanque simple (Figura 2.3). En esta celda, la oblea de Si se coloca sobre un contacto metálico y se sella con un arosello resistente al HF, de tal forma que sólo una parte de la oblea queda expuesta al electrolito. Este tipo de celda produce capas de SP con mayor uniformidad, lo que simplifica la interpretación de las curvas características corriente-voltage; además, ofrece un buen control sobre la porosidad y el espesor de la capa.

### 2.2.3. Mecanismos de disolución

El mecanismo responsable de la disolución electroquímica de Si en soluciones basadas en HF aún no se ha explicado satisfactoriamente, diferentes modelos han sido propuestos para explicar el mecanismo exacto. Por lo general se acepta el hecho de que se requieren huecos para la formación de poros [5]. En soluciones que contienen HF el Si es estable en el punto de circuito abierto. Por debajo de la corriente crítica se forma el SP y la interfase electrolito/electrodo se cubre de enlaces  $Si-H$ . Las especies activas en el proceso de disolución son los componentes fluorados  $HF$ ,  $HF_2$  y  $HF_2^-$ . Una disolución propuesta dentro de este régimen de potencial es la siguiente [16]:



La disolución directa consume  $HF$  y libera  $H_2$ . La aparición de  $H^+$  en las reacciones indica que el índice pH de la solución del electrolito tiene algún efecto sobre la velocidad de reacción. Uno de los mecanismos más aceptados de disolución divalente lo podemos ver en la Figura 2.4. Este mecanismo involucra dos requerimientos fundamentales: la evolución del gas de hidrógeno durante el anodizado y la inyección de huecos para la disolución. La ventaja de este modelo es que explica la aparición de una capa de pasivación

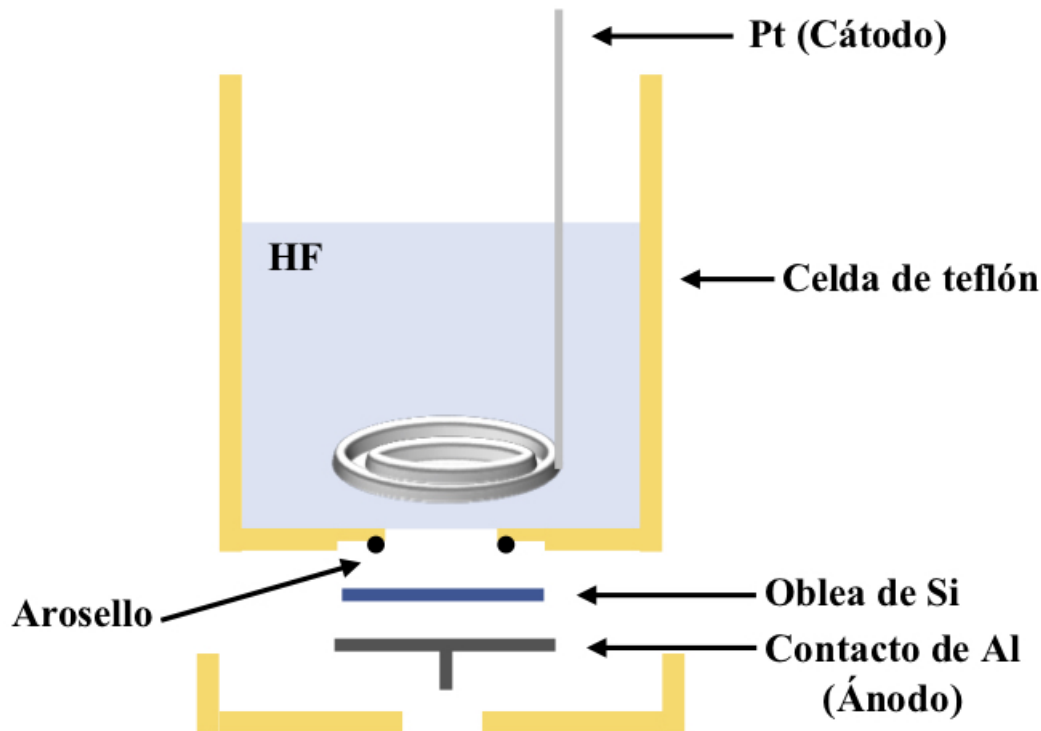


Figura 2.3: Sección transversal de una celda de tanque simple [15].

de hidrógeno contaminada con flúor inmediatamente después del proceso de anodizado. La secuencia propuesta por Lehmann y Gösele [17] para la disolución divalente es la siguiente:

1. Un hueco es inyectado desde el Si masivo hacia la interfase Si/electrolito, permitiendo el ataque nucleofílico de un átomo de Si. Las especies activas en el electrolito son el HF y sus dímeros  $(HF)_2$  o  $HF_2^-$ , los cuales se disocian cerca de la superficie en  $HF$  y  $F^-$ , siendo este último inactivo en el proceso de disolución.
2. Cuando se produce un enlace  $Si - F$ , se produce un segundo ataque nucleofílico con la inyección de un electrón. La iniciación del paso 2 proviene del resultado de la reacción que libera un electrón en la ecuación (2.21), y no de un portador de carga en sí mismo.
- 3-4. Se desprende hidrógeno gaseoso, mientras que la naturaleza iónica de los enlaces  $Si - F$  polarizan los enlaces posteriores de Si lo suficiente para que sean fácilmente anulados por  $HF$  o  $H_2O$ .



Durante el proceso de formación es necesario que las paredes de los poros sean pasivadas, mientras que las puntas de los poros deben ser activadas. Se tienen varias posibles causas de la pasivación las cuales se presentan en la Figura 2.5. Consecuentemente, una superficie que está en zona de depleción de huecos está pasivada contra el ataque electroquímico, lo que implica dos cuestiones elementales: el ataque es autolimitado y la depleción de huecos ocurre sólo cuando los huecos que alcanzaron la superficie reaccionan inmediatamente. La reacción química no está limitada por la transferencia de masa en el electrolito, además, la densidad de corriente debe ser menor que el valor crítico de electropulido.

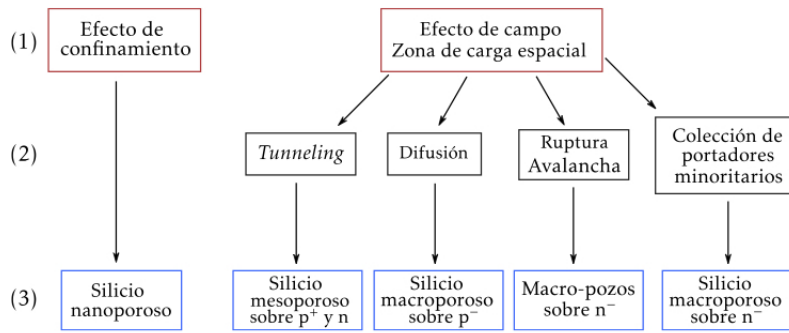


Figura 2.5: (1) Efectos propuestos para la pasivación de las paredes de los poros. (2) Efectos responsables de la ruptura de la pasivación en la punta de los poros. (3) Tipo de estructura resultante de silicio poroso de acuerdo al tipo de dopaje del sustrato.

La especie limitante es determinada por la densidad de corriente en el proceso de anodizado, esto debido a que los dos tipos de cargas necesarias en la reacción tienen una dinámica diferente. Para densidades de corrientes mayores que la de electropulido, la difusión de iones fluorados a la interfase es más lenta que el transporte de huecos, por lo tanto, en cualquier punto donde una molécula de  $HF$  alcance la superficie de Si existen huecos esperando para la disolución, en este caso se produce un suavizado de la superficie del Si, que se denomina electropulido.

Para densidades de corrientes bajas, debido a la distribución del campo eléctrico en las irregularidades de la superficie, la posibilidad de que los huecos alcancen la superficie es pequeña, por lo cual la difusión de los iones que contienen flúor es mayor que la velocidad de transporte de huecos, dando lugar a que mayor cantidad de iones alcancen las zonas profundas de las irregularidades (donde se concentran los huecos) favoreciendo así la formación

de poros. Después en la interface Si/electrolito se forma una superficie de depleción de huecos, con alta resistividad, comparada con la del Si intrínseco. El espesor de dicha región depende de la concentración de dopaje, siendo de varias micras para Si-n (moderadamente dopado), muy fina para Si-n<sup>++</sup> y Si-p<sup>++</sup> (altamente dopado) y casi inexistente para Si-p [17].

El tamaño del poro está relacionado con la capa de depleción y con el mecanismo de transferencia de carga. Para sustratos altamente dopados la transferencia de carga está dominada por el efecto túnel que experimentan los portadores, obteniendo un tamaño de poro de aproximadamente 10 nm. Para Si-n anodizado sin iluminación las dimensiones de los poros varían entre 10 nm y 100 nm, sin importar la densidad del dopaje, en cambio, bajo iluminación depende de la concentración de dopaje, con diámetros que oscilan entre 0.1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ .

Tamaño de poro (nm)	Tipo de poro
$\leq 2$	Microporoso
2 - 50	Mesoporoso
$> 50$	Macroporoso

Tabla 2.1: Clasificación por tamaño de poro (IUPAC).

Si las dimensiones de los cristales son de unos pocos nanómetros, independientemente del tipo de sustrato y dopaje, el confinamiento cuántico es efectivo y la banda prohibida del Si aumenta, siendo imposible que los huecos adquieran la energía necesaria para pasar esa barrera energética, por lo tanto, el confinamiento cuántico es responsable de los diámetros de poro menores a 2 nm denominados microporos. Para una clasificación del tamaño de poro ver la Tabla 2.1.

### 2.2.5. Efecto de las condiciones de anodizado

Todas las propiedades del SP como la porosidad, el espesor, el diámetro de poro y la microestructura, dependen de las condiciones de anodizado. Estas condiciones incluyen la concentración de HF, densidad de corriente, tipo y resistividad de la oblea, duración de anodizado, temperatura, humedad ambiental y condiciones de secado (Tabla 2.2).

Un incremento del parámetro	Provoca		
	Porosidad	Razón de grabado	Corriente crítica
Concentración de HF	Disminuye	Disminuye	Aumenta
Densidad de corriente	Aumenta	Aumenta	-
Tiempo de anodizado	Aumenta	Casi constante	-
Temperatura	-	-	Aumenta
Dopaje de la oblea (tipo-p)	Disminuye	Aumenta	Aumenta
Dopaje de la oblea (tipo-n)	Aumenta	Aumenta	-

Tabla 2.2: Efecto de los parámetros de anodizado sobre la formación de SP [17].

## 2.3. Manipulación de la banda fotónica prohibida

Diferentes estructuras han sido fabricadas a base de silicio poroso para manipular la banda fotónica prohibida. Principalmente se han realizado estudios sobre cómo se altera la BFP para la medición de moléculas orgánicas e inorgánicas, esto es, el índice de refracción efectivo de una capa de SP se define por la porosidad y el índice de refracción del medio dentro de los poros. A medida que aumenta el índice de refracción del espacio vacío, aumenta el índice de refracción efectivo de la capa de SP, lo que hace que el espectro óptico (reflectancia o transmitancia) de la capa porosa cambie a longitudes de onda más largas. Por lo tanto, al monitorear el espectro de reflectancia o el espectro de transmisión, se puede detectar la unión de moléculas dentro de los poros ya que la captura de moléculas o nucleación de diferentes estructuras dentro del espacio vacío aumenta el índice de refracción.

Se han reportado sensores de SP con diferentes tipos de estructuras. En la Figura 2.6 se muestran los espectros de reflectancia de diferentes tipos de estructuras para un espesor determinado y una porosidad media: estructura tipo Fabry-Perot de una sola capa, un filtro *rugate* y una microcavidad. Las simulaciones muestran que a medida que el índice de refracción del material de los poros ( $n_{poro}$ ) aumenta de 1.00 a 1.02, se observa un desplazamiento al rojo de 9 nm en los tres casos a 800 nm. Se puede observar en la Figura 2.6 que es mucho más fácil resolver un pequeño cambio del espectro de una microcavidad debido a la fuerte caída de la resonancia, la cual sirve como referencia. Sin embargo de la Figura 2.6b se observa que el filtro *rugate* se desplaza cuando hay un cambio en el índice de refracción efectivo de toda la estructura. Las BFP completas se comportan de forma totalmente análogas

a una BFP incompleta como lo es el filtro *rugate*. Un sensor de microcavidad requiere menos cambios en el índice de refracción en los poros que una sola capa y un filtro *rugate* o una BFP para producir un cambio óptico detectable. Así, una microcavidad es una plataforma más sensible [18].

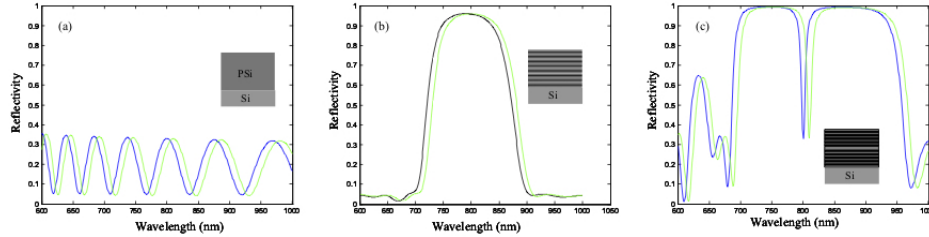


Figura 2.6: Espectro de reflectancia del silicio poroso (a) de una sola capa, (b) filtro *rugate*, (c) microcavidad. En azul las curvas corresponden a  $n_{poro} = 1,00$  y las curvas en verde a  $n_{poro} = 1,02$  [18].

Por otra parte, se ha reportado la fabricación de un material híbrido constituido de  $VO_2$  y  $SP$  que permite el monitoreo en tiempo real de su respuesta óptica efectiva (reflectancia) inducida por la temperatura [19], la cual es analizada en términos de un corrimiento rojo/azul y que a su vez se traduce en un switch óptico (ON/OFF) dependiente de la longitud de onda que se activa por la temperatura. La BFP puede ser sintonizada por medio de la temperatura, debido a que el  $VO_2$  infiltrado/nucleado dentro de los poros cambia la función dieléctrica efectiva de toda la estructura, monoclinica ( $VO_2(M)$ ) a baja temperatura, a una fase tetragonal rutilo ( $VO_2(R)$ ) a alta temperatura ( $68^\circ C$ ). Esta clase de materiales cromogénicos representan una alternativa interesante como plataformas funcionales para su aplicación como switch óptico activado por un estímulo externo en la forma de temperatura, campo eléctrico y luz incidente.

En este trabajo se infiltraron dentro de la matriz porosa, formada por dos sistemas independientes denotados como bicapa y multicapa (cristales fotónicos), nanoestructuras ferroeléctricas de  $BaTiO_3$  y  $LiNbO_3$ , con la finalidad de sintonizar las propiedades optoelectrónicas en el sistema compuesto. Principalmente se estudian las propiedades ópticas del material compuesto en función de la temperatura y de la longitud de onda. Además, se realizó un estudio teórico tomando como base el método de matriz de transferencia para hacer una comparación teórica y experimental.

## 2.4. Materiales Ferroeléctricos

### 2.4.1. Propiedades generales de los ferroeléctricos

Algunos materiales poseen dipolos eléctricos permanentes aún en la ausencia de un campo eléctrico externo aplicado, por lo que se dice que poseen una polarización espontánea. Tales materiales son conocidos como materiales polares. Si la dirección de la polarización puede cambiarse mediante un campo externo, es decir, si hay más de una dirección estable de polarización espontánea, el material se llama ferroeléctrico, en analogía con los ferromagnéticos [20].

La existencia de polarización espontánea supone una asimetría del cristal. De acuerdo con el principio Neumann, los elementos de simetría de cualquier propiedad física de un cristal deben incluir los elementos de simetría del grupo puntual del cristal [21].

A la geometría del cristal le corresponden 7 sistemas cristalinos (triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal y cúbico), según su simetría respecto a un punto éstos se clasifican en 32 grupos puntuales de los cuales 11 son centrosimétricos (no poseen propiedades polares), los 21 restantes son no-centrosimétricos, 20 de ellos exhiben polarización cuando se someten a tensiones mecánicas, conocidos como piezoeléctricos. Diez de estos 20 grupos tienen un único eje polar en el que ninguna de las operaciones de simetría del grupo puntual del cristal puede cambiar. La existencia de un eje polar en un cristal permite la aparición de polarización eléctrica espontánea (momento dipolar  $\neq 0$ ) cuando son sometidos a cambios en la temperatura. Estos materiales son llamados piroeléctricos [21]. Dentro de los piroeléctricos hay un subgrupo llamado ferroeléctricos, los cuales, como característica adicional presentan ciclo de histéresis. En la Tabla 2.3 se hace un resumen de los grupos puntuales.

La ferroelectricidad se observó por primera vez por Valasek en 1921 en la sal de Rochelle. Ocurre en sólidos inorgánicos y orgánicos, líquidos (cristales líquidos) y polímeros. Los materiales ferroeléctricos son un grupo importante de materiales, no sólo por la polarización conmutable, sino también por sus propiedades electro-ópticas, dieléctricas y piezoeléctricas.

### 2.4.2. Polarización espontánea

La polarización espontánea está definida por el valor del momento dipolar por unidad de volumen, o por el valor de la carga por unidad de área en la

Sistema cristalino	Grupos puntuales					
Triclínico	1 $\bar{1}^*$					
Monoclínico	2 m $2/m^*$					
Ortorrómbico	222 mm2 mmm*					
Trigonal	3 $\bar{3}^*$ 32 3m $\bar{3}m^*$					
Tetragonal	4 $\bar{4}$	4/m*	422	4mm	$\bar{4}2m$	4/mmm*
Hexagonal	6 $\bar{6}$	6/m*	622	6mm	$\bar{6}m2$	6/mmm*
Cúbico	23	$m\bar{3}^*$	<del>432</del>	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m^*$	

Tabla 2.3: Los 32 grupos puntuales. En negro con asterisco se muestran los grupos de Laue (Centrosimétricos). En rojo se muestran los grupos con eje polar único (piroeléctricos). El grupo 432 tiene la suficiente simetría para romper la piezoelectricidad.

superficie perpendicular al eje de polarización espontánea, con frecuencia es un eje del cristal, ya que las propiedades eléctricas están fuertemente relacionadas con la estructura cristalina.

Usualmente, la polarización espontánea puede escribirse de la forma:

$$\mathbf{P}_s = \frac{\iiint \mu dv}{Volumen}, \quad (2.22)$$

donde  $\mu$  es el momento dipolar por unidad de volumen. Esta fórmula implica que un material policristalino (cerámico o compuesto) puede tener una polarización remanente.

El efecto piroeléctrico se describe en términos de un coeficiente. Si el cambio en la temperatura  $\Delta\Theta$  en un cristal es gradual y pequeño en magnitud, el cambio en el vector de polarización espontánea es:

$$\Delta\mathbf{P}_s = \mathbf{p}\Delta\Theta, \quad (2.23)$$

donde  $\mathbf{p}$  es el vector del coeficiente piroeléctrico con tres componentes:

$$\mathbf{p}_m = \frac{\partial\mathbf{P}_s m}{\partial\Theta} \quad (m = 1, 2, 3). \quad (2.24)$$

De acuerdo con las ecuaciones piezoeléctricas, el vector de desplazamiento eléctrico  $\mathbf{D}$  en un cristal se expresa como:

$$\mathbf{D} = \mathbf{P}_s + \varepsilon \mathbf{E} + d\mathbf{T}, \quad (2.25)$$

donde  $\mathbf{E}$ ,  $\varepsilon$ ,  $d$  y  $\mathbf{T}$  son el campo eléctrico, la permitividad dieléctrica, el coeficiente piezoeléctrico y el trabajo respectivamente. Cuando cambia la temperatura,  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{T}$  permanecen constantes y la ecuación 2.25 puede reescribirse de la forma:

$$\Delta \mathbf{D} = \mathbf{p} \Delta \Theta \quad o \quad \mathbf{p} = \left( \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial \Theta} \right)_{\mathbf{E}, \mathbf{T}}. \quad (2.26)$$

En general el signo del coeficiente piroeléctrico depende de la orientación del eje piezoeléctrico en el cristal. De acuerdo con la recomendación de IRE *Standards on Piezoelectric Crystals*, el extremo positivo del eje donde las cargas positivas son generadas si una fuerza de tensión es aplicada a lo largo de ese eje.

### 2.4.3. Dominios ferroeléctricos

Los cristales piroeléctricos que exhiben una polarización espontánea  $\mathbf{P}_s$  en un cierto rango de temperatura y la dirección de  $\mathbf{P}_s$  puede ser revertida por un campo eléctrico externo son llamados cristales ferroeléctricos.

La fase ferroeléctrica es un estado particular que exhibe polarización espontánea que puede ser reorientada por un campo externo. Una inversión de la polarización es considerada como un caso especial de la reorientación de la polarización. En general, un alineamiento uniforme de dipolos eléctricos solo ocurre en ciertas regiones de un cristal, mientras en otras regiones  $\mathbf{P}_s$  puede estar en la dirección contraria. Tales regiones con polarización uniforme son llamadas dominios ferroeléctricos. La interfase entre dos dominios es llamada pared de dominio.

### 2.4.4. Ciclo de histéresis

Una de las características más importantes en los materiales ferroeléctricos es la formación de un ciclo de histéresis (Figura 2.7) cuando un campo eléctrico externo es aplicado.

Si primero aplicamos un campo eléctrico pequeño, se tiene una relación lineal entre  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{E}$ , porque el campo no es lo suficientemente grande para cambiar cualquier dominio y el cristal se comporta como un material dieléctrico normal (paraeléctrico). Este caso corresponde al segmento OA de la curva.

Cuando aumenta la intensidad del campo eléctrico, un número de dominios negativos (que tienen polarización opuesta a la dirección del campo) pueden cambiar en dirección positiva (a lo largo de la dirección del campo) y la polarización incrementa rápidamente (segmento AB) hasta que todos los dominios son alineados en la dirección positiva (segmento BC). Éste es el estado de saturación en el cual el cristal se compone de un solo dominio.

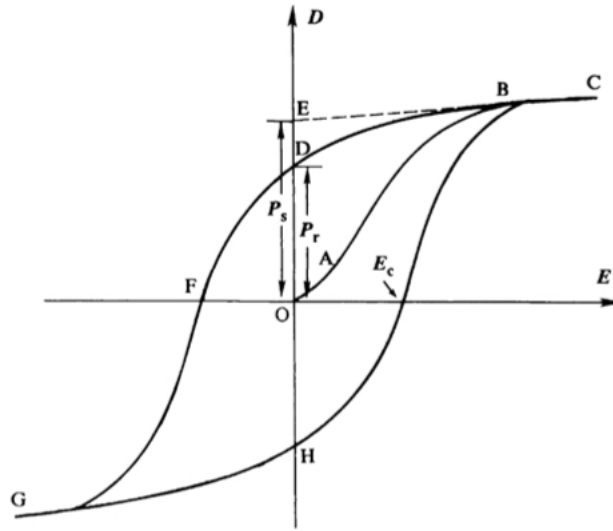


Figura 2.7: Ciclo de histéresis [21].

Cuando la intensidad del campo decrece, la polarización generalmente disminuye (punto  $D$  en la figura) pero no regresa a cero. Cuando el campo se reduce a cero, algunos dominios permanecerán alineados en la dirección positiva y el cristal exhibirá una polarización remanente  $\mathbf{P}_r$ . La extrapolación del segmento lineal  $BC$  de la curva al eje de polarización (en el punto  $E$  en el eje vertical) representa el valor de la polarización espontánea  $\mathbf{P}_s$ .

$\mathbf{P}_r$  en el cristal no puede ser removida hasta que el campo aplicado en la dirección opuesta (negativa) alcance un cierto valor (punto  $F$ ). La intensidad del campo requerida para reducir la polarización  $\mathbf{P}$  a cero es llamada “intensidad de campo coercitivo”  $\mathbf{E}_c$ . Además, aumentando el campo en dirección negativa se genera un alineamiento completo de los dipolos en esta dirección, el ciclo puede ser completado al invertir nuevamente la dirección del campo.

Entonces la relación entre  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{E}$  es representada por un ciclo de histéresis (CDFGHC) como se muestra en la figura 2.7.

#### 2.4.5. Punto de Curie ferroeléctrico y transiciones de fase

Una característica importante de los ferroeléctricos es la temperatura de transición de fase llamada punto de Curie  $\Theta_c$ . Cuando la temperatura disminuye pasando el punto de Curie, un cristal ferroeléctrico sufre una transformación de fase estructural de una fase paraeléctrica hasta una fase ferroeléctrica. La estructura ferroeléctrica de un cristal es generada por una pequeña distorsión de la estructura paraeléctrica tal que la simetría en la fase ferroeléctrica es siempre menor que en la fase paraeléctrica.

Si se tienen dos o más fases ferroeléctricas en un cristal, el punto de Curie sólo especifica la temperatura a la cual ocurre una transición paraeléctrica-ferroeléctrica. La temperatura en la que ocurre un cambio de una fase ferroeléctrica a otra, es llamada temperatura de transición.

Cuando la temperatura se encuentra en la vecindad del punto de Curie, la constante dieléctrica tiene un valor muy grande ( $10^4 - 10^5$ ) y la estructura del cristal cambia. Esta dependencia de la temperatura de la constante dieléctrica por arriba del punto de Curie (en la región paraeléctrica) puede describirse con bastante precisión por la ley de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{\Theta - \Theta_0} \quad (\Theta > \Theta_0), \quad (2.27)$$

donde  $C$  y  $\Theta_0$  son la constante y la temperatura de Curie-Weiss respectivamente. Para transiciones de fase de primer orden  $\Theta_0 < \Theta_c$ , es diferente al punto de Curie, mientras que para transiciones de segundo orden  $\Theta_0 = \Theta_c$ .

#### 2.4.6. Titanato de Bario ( $BaTiO_3$ )

El  $BaTiO_3$  presenta una estructura cristalina cúbica tipo perovskita y simetría  $m\bar{3}m$  a una temperatura superior a  $120^\circ\text{C}$  en la fase de alta simetría (Figura 2.8). Tiene una unidad fórmula por celda unitaria, con parámetro de red del orden de  $4\text{\AA}$ . Los átomos se encuentran en las siguientes posiciones:

$$\begin{aligned} \text{Ba}^{2+} & \quad (0,0,0), \\ \text{Ti}^{4+} & \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ \text{O}^{2-} & \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

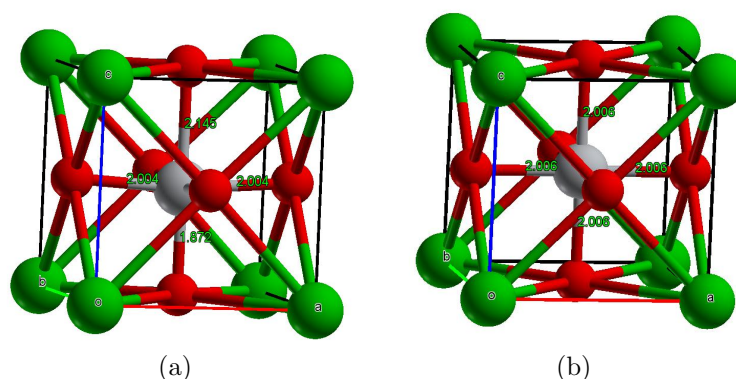


Figura 2.8: Estructura del  $BaTiO_3$  en a) fase ferroeléctrica y b) fase paraeléctrica.

Por debajo del punto de Curie ( $T_c = 120^\circ\text{C}$ ), la red cúbica se distorsiona, pasando a una estructura tetragonal con simetría  $4mm$ . Los átomos experimentan cambios a lo largo de los cuatro ejes, el octaedro de oxígeno se distorsiona y la celda unitaria se extiende en la dirección del desplazamiento atómico, Figura 2.8b.

Al enfriar más, el cristal experimenta otras dos transiciones de fase (Figura 2.9), por debajo de  $0^\circ\text{C}$  y hasta  $-88^\circ\text{C}$  presenta una estructura ortorrómbica con simetría  $mm2$ , a temperaturas inferiores pasa a romboédrica con simetría  $3m$ .

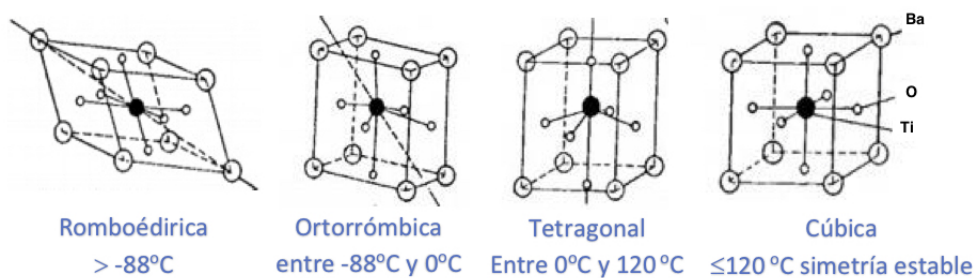


Figura 2.9: Distorsiones de la red cristalina en función de la temperatura.

La transición de la fase cúbica se acompaña de una anomalía significativa de la constante dieléctrica (Figura 2.10); aquí  $\varepsilon$  está dada por la ley de Curie-Weiss (ecuación (2.27)), donde  $C \approx 169,727^\circ\text{C}$ ,  $\Theta_0 = \Theta_c - 263^\circ\text{C}$  y  $\Theta > \Theta_c = 120^\circ\text{C}$  [22]. El valor de la constante dieléctrica en un monocristal a temperatura ambiente es aproximadamente 4,000 en dirección del eje  $a$  y 170 en el eje  $c$ . En un material policristalino, donde los granos están orientados al azar, el valor es un promedio [23].

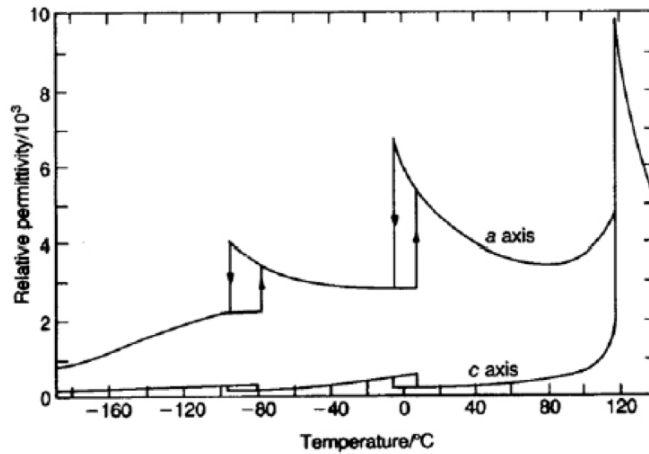


Figura 2.10: Constante dieléctrica como función de la temperatura de cristales de  $BaTiO_3$  a lo largo del eje polar  $\varepsilon_c$  y en dirección al eje  $\varepsilon_a$  [23].

#### 2.4.7. Niobato de Litio ( $LiNbO_3$ )

El  $LiNbO_3$  es un material que no existe en la naturaleza. Por debajo del punto de Curie ( $1140^\circ C$ ), el  $LiNbO_3$  se encuentra en su estado ferroeléctrico, con estructura cristalina romboédrica y grupo espacial  $R3m$ , pasando a una estructura paraeléctrica con grupo espacial  $R\bar{3}m$  por arriba de  $T_c$  (Figura 2.11).

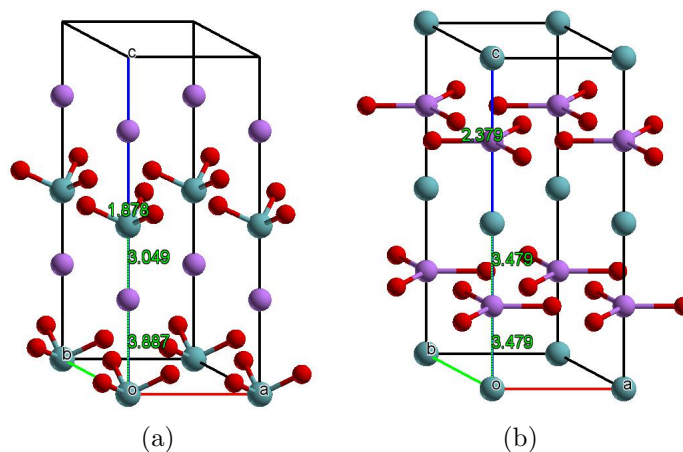


Figura 2.11: Estructura del  $LiNbO_3$  en a) fase ferroeléctrica y b) fase paraeléctrica.

La estructura cristalina del  $LiNbO_3$  consiste en capas de átomos de oxígeno paralelas entre sí, con cationes de  $Li^+$  y  $Nb^{5+}$  situados a lo largo del eje  $c$ , rodeados por octaedros de oxígeno. En el estado ferroeléctrico, los cationes de  $Li^+$  y  $Nb^{5+}$  se desplazan hacia arriba o abajo del centro de los planos de oxígeno generando una polarización espontánea a lo largo del eje  $c$  (Figura 2.12 a y c). Para temperaturas mayores al punto de Curie, los cationes se mueven a sitios de la red que se encuentran en los planos de las capas de oxígeno (Figura 2.12 b) [25].

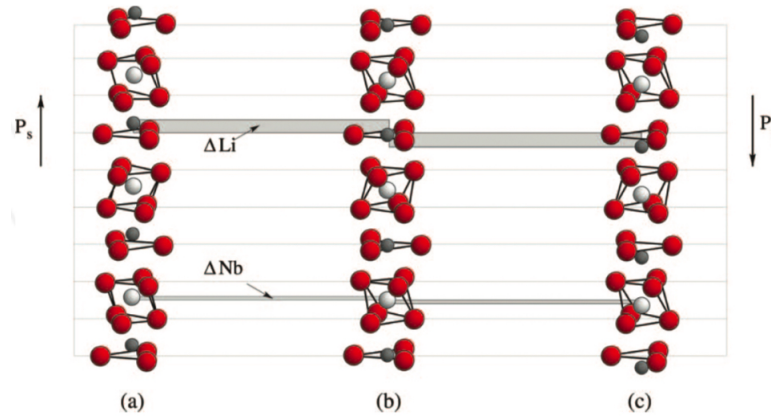


Figura 2.12: a) y c) Fase ferroeléctrica del  $LiNbO_3$ . b) Fase paraeléctrica del  $LiNbO_3$ .  $\Delta Li$  y  $\Delta Nb$  indican los desplazamientos a lo largo del eje  $c$  de los cationes de  $Li^+$  y  $Nb^{5+}$ , respectivamente [25].

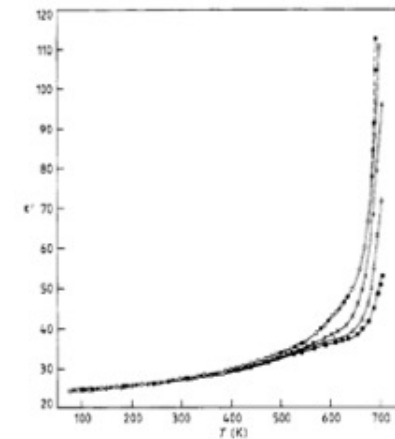


Figura 2.13: Constante dieléctrica como función de la temperatura del  $LiNbO_3$  [25].

## Capítulo 3

### Metodología

#### 3.1. Fabricación de silicio poroso

El SP se obtuvo mediante ataque electroquímico en soluciones de HF. Se usaron obleas de Silicio tipo-p dopadas con boro y orientación (100) con resistividad de 0.001-0.005 Ohm-cm y una solución de HF (48 %) con etanol de alta pureza utilizando una relación volumétrica 1:1.

Para la elaboración de las muestras se utilizó una celda de anodizado tipo tanque similar a la mencionada en la sección 2.2.3. En la Figura 3.1 se observa la celda electroquímica empleada. La oblea de Si que se desea hacer porosa se coloca sobre una placa de aluminio (Al) que actúa como ánodo, para el cátodo se utiliza alambre de platino (Pt), ya que es un material conductor y resistente al HF. El cátodo y ánodo se conectan a una fuente de corriente, la cual, proporciona el amperaje y el tiempo necesario para la fabricación de capas porosas como se muestra en la Figura 3.3. La celda que contiene el HF se requiere resistente al ácido por lo cual se construyó de Teflon (politetrafluoroetileno). Entre el Si y la celda se coloca un arosello (o-ring) para evitar cualquier filtración de HF. El diámetro efectivo de ataque es de 1.6 cm.

Antes de realizar el ataque electroquímico, se lavan las obleas de Si con jabón hasta verse como espejo, después se colocan en ultrasonido por 5 min dentro de una solución con 80 % agua desionizada y 20 % etanol. Posteriormente la oblea es enjuagada con etanol y secada con gas nitrógeno.



Figura 3.1: Celda de teflon para ataque electroquímico.

### 3.1.1. Gravimetría

El parámetro a optimizar para lograr la interferencia óptica que otorgue una respuesta específica en multicapas de SP es el espesor óptico. Conociendo la porosidad es posible determinar el índice de refracción efectivo y junto con el espesor físico se obtiene el espesor óptico ( $nd$ ). La porosidad se define como la fracción de vacío dentro de la capa de SP y se puede determinar mediante gravimetría. Para determinar la porosidad por medio del peso de las muestras se utilizó una balanza analítica Adventurer con resolución de 0.1 mg. La oblea de 2x2 cm se pesa antes de la anodización ( $m_1$ ), justo después de la anodización ( $m_2$ ) de una superficie circular de 1.6 cm de diámetro y finalmente después de la disolución rápida de la capa porosa en una solución de NaOH 1 molar ( $m_3$ ) (Figura 3.2) con secados con  $N_2$  entre cada proceso. La porosidad se calcula por la siguiente ecuación:

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}. \quad (3.1)$$

Conociendo la densidad ( $\rho$ ) del Si, es posible obtener el espesor ( $d$ ) de la capa

$$d = \frac{m_1 - m_3}{\rho S}, \quad (3.2)$$

donde  $S$  es la superficie grabada.

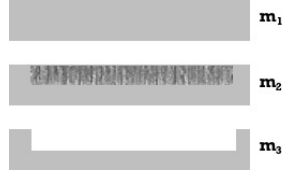


Figura 3.2: Esquema del método gravimétrico.

Para estimar el índice de refracción a distintas densidades de corriente se utilizó la aproximación del medio efectivo de Bruggeman [26, 27].

$$P \frac{n_{poro}^2 - n_{SP}^2}{n_{poro}^2 + n_{SP}^2} + (1 - P) \frac{n_{Si}^2 - n_{SP}^2}{n_{Si}^2 + n_{SP}^2} = 0, \quad (3.3)$$

donde  $P$  es la porosidad calculada en la ecuación (3.1),  $n_{SP}$ ,  $n_{Si}$  y  $n_{poro}$  son los índices de refracción del silicio poroso, el silicio y el poro respectivamente.

Al resolver la ecuación (3.3) para  $n_{SP}$  y considerando que el índice de refracción  $n_{poro} = 1$ , se obtiene:

$$n_{SP} = \frac{1}{2} \left[ 3P(1 - n_{Si}^2) + (2n_{Si}^2 - 1) + \left( (3P(1 - n_{Si}^2) + (2n_{Si}^2 - 2))^2 + 8n_{Si}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.4)$$

Utilizando este método se calculó el porcentaje de porosidad y el espesor para distintas corrientes de anodizado (10 y 200 mA), con ello fue posible obtener las velocidades y tiempos de formación de poros. En este trabajo se fabricaron bicapas y multicapas con longitudes de onda de 780 nm con los parámetros indicados en la Figura 3.3. Además, se consideró que los materiales son poco absorbentes, esto es, que el índice de refracción es igual a la raíz cuadrada de la permitividad dieléctrica.

## 3.2. Método de la matriz de transferencia

Una vez que se tienen los índices de refracción para fabricar el SP en el laboratorio, calcularemos la reflectividad del sistema 1D resolviendo las ecuaciones de Maxwell de forma numérica usando el método de la matriz de transferencia [28]. La esencia del método es el siguiente: si consideramos una onda electromagnética que se propaga en una estructura periódica 1D, es posible relacionar las intensidades del campo eléctrico para cada uno de los modos independientes (TE o TM) en la  $n$ -ésima celda unitaria con las intensidades en la celda  $n + 1$  de acuerdo a:

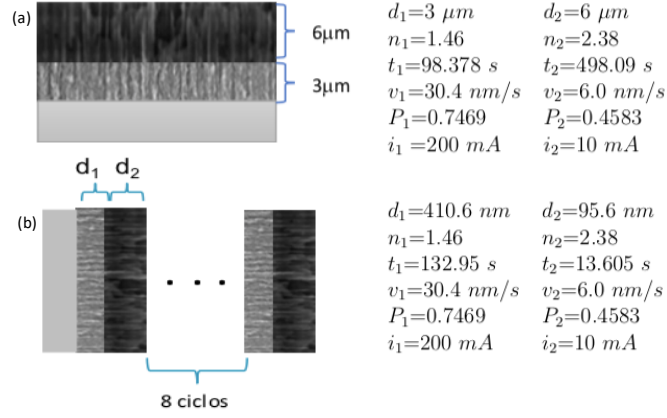


Figura 3.3: Esquema y parámetros de formación de a) bicapa y b) multicapa

$$\begin{pmatrix} E_{n\mu}^+ \\ E_{n\mu}^- \end{pmatrix} = \mathbf{M}_\mu \begin{pmatrix} E_{n+1\mu}^+ \\ E_{n-1\mu}^- \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

donde  $E_{n\mu}^+$  ( $E_{n\mu}^-$ ) es la amplitud del campo en la  $n$ -ésima celda con polarización  $\mu$  viajando hacia la derecha (izquierda) en el medio, y  $\mathbf{M}_\mu$  es la matriz de transferencia que conecta dos celdas vecinas. Por otro lado, debido al teorema de Bloch [28], la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\begin{pmatrix} E_{n\mu}^+ \\ E_{n\mu}^- \end{pmatrix} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{D}} \begin{pmatrix} E_{n+1\mu}^+ \\ E_{n-1\mu}^- \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

en esta ecuación,  $\mathbf{K}$  es el vector de Bloch de la estructura. Usando éstas dos ecuaciones la estructura de bandas para una onda electromagnética con polarización  $\mu$  ( $\mu = S, P$ ) se obtiene de la condición:  $Det(\mathbf{M}_\mu - \mathbf{I}e^{-i\mathbf{K}\mathbf{D}}) = 0$ , siendo  $\mathbf{I}$  la matriz unitaria. La relación de dispersión se obtiene de:  $\cos(\mathbf{K}\mathbf{D}) = (\mathbf{M}_{11} + \mathbf{M}_{22})/2$ . Regímenes para los cuales  $|(\mathbf{M}_{11} + \mathbf{M}_{22})/2| < 1$  corresponden a valores reales de  $\mathbf{K}$ , y por lo tanto son ondas que se propagan en la estructura. Para calcular la reflectividad, es necesario suponer el sistema con tamaño finito. Si una onda electromagnética, con determinada polarización, incide desde uno de los extremos del sistema, el método de la matriz de transferencia nos permite relacionar las intensidades de los campos entre los extremos del sistema. La reflectividad se obtiene mediante una razón de los elementos de la matriz de transferencia total conectando los dos extremos del sistema [28], esto es:

$$R = \left| \frac{M_{11}}{M_{22}} \right|^2. \quad (3.7)$$

### 3.3. Transformada de Fourier

Las bicapas de SP muestran espectros de reflectancia que no se pueden analizar fácilmente. Un método conveniente para el estudio de dichos espectros es a partir del método de espectroscopia de transformada de Fourier interferométrica reflectiva (RIFTS) [29], el cual consiste en obtener un espectro de frecuencias a partir del espectro de reflectancia y aplicar la transformada de Fourier, lo cual produce picos cuyas posiciones a lo largo del eje x corresponden al espesor óptico (ecuación (3.8)), de cada capa como se presenta en la Figura 3.4. El espesor óptico está dado por:

$$m\lambda_{max} = 2nd, \quad (3.8)$$

donde  $m$  es un entero correspondiente al orden espectral de cada pico,  $d$  es el espesor de la capa de silicio poroso,  $n$  es el índice de refracción promedio de la capa y  $\lambda_{max}$  es la longitud de onda en el máximo de cada pico.

Al conocer el espesor óptico y el espesor de las capas de SP, es posible calcular el índice de refracción efectivo de las muestras a estudiar.

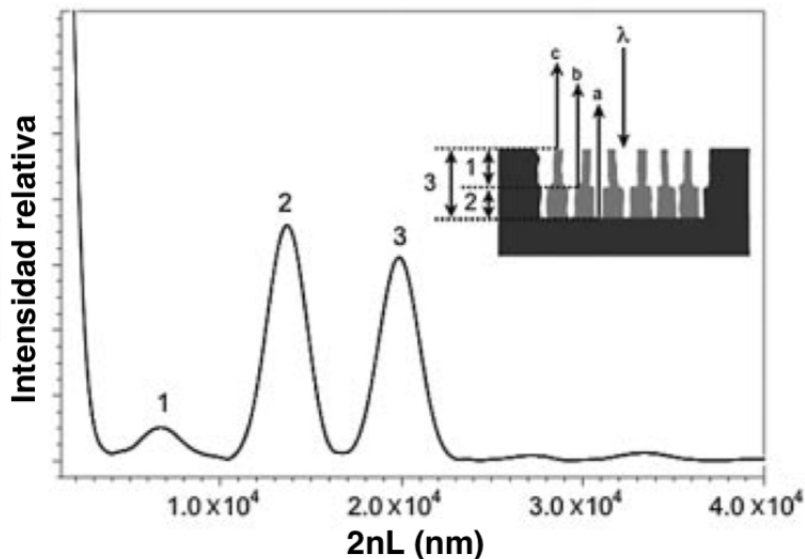


Figura 3.4: Transformada de Fourier del espectro de reflectancia para una bicapa.

### 3.4. Síntesis por sol-gel

Definimos la técnica de sol-gel de forma general como la elaboración de materiales cerámicos mediante la preparación de un sol (dispersión de partículas coloidales en un líquido) el cual se produce a partir de precursores inorgánicos u orgánicos. Puede consistir en partículas densas de óxido o agrupaciones poliméricas, el cual posteriormente se gelifica mediante la eliminación del disolvente para obtener un óxido amorfo que mediante un tratamiento térmico induce la cristalización [30]. Hay tres pasos básicos involucrados en el proceso:

1. Hidrólisis parcial del alcóxido metálico para formar monómeros reactivos;
2. Policondensación de estos monómeros para formar oligómeros de tipo coloide (sol);
3. Hidrólisis adicional para promover la polimerización que conduce a una matriz tridimensional (gel). A medida que progresa la polimerización, la viscosidad del sol aumenta gradualmente hasta el punto de transición sol-gel, donde la viscosidad aumenta de forma abrupta y se produce el gel.

Una de las variaciones más sencillas de la técnica de sol-gel es el método de complejo polimerizable conocida como método de Pechini [31]. La implementación más simple de esta técnica requiere sólo productos químicos de bajo costo, un vaso de precipitados, un agitador, una placa caliente y un horno. No es sensible a la humedad, no requiere una atmósfera inerte, e incluso es posible obtener muestras con buena homogeneidad sin un control cuidadoso del tiempo y las condiciones de procesamiento del gel. Los pasos esenciales del método de Pechini se presentan en la Figura 3.5.

#### 3.4.1. Síntesis de $BaTiO_3$

El  $BaTiO_3$  se sintetizó utilizando el método de sol-gel. Los reactivos utilizados son carbonato de bario ( $BaCO_3$ ) (99.98%), ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) (99%) e isopropóxido de titanio ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) ( $\geq 97,0\%$ ) todos de Sigma-Aldrich.

Se disolvieron 0.029 g de  $BaCO_3$  y 0.1 g de  $C_6H_8O_7$  en 30 ml de agua desionizada y se mezcló con 1 g de  $C_6H_8O_7$  y 0.048 ml de  $C_{12}H_{28}O_4Ti$  en 30 ml de etanol. La mezcla se secó a  $80^\circ C$  hasta reducir a gel, posteriormente se calcina a  $780^\circ C$  por 5 h [33].

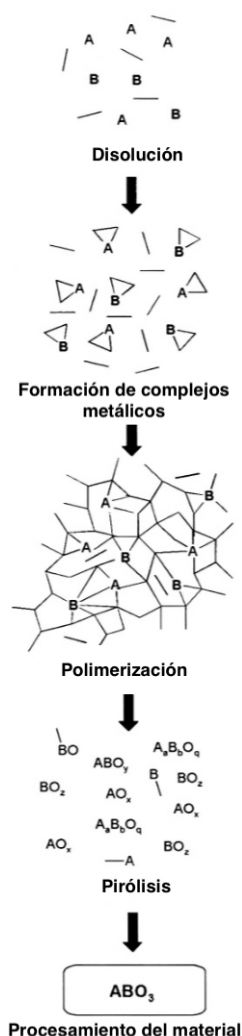


Figura 3.5: Esquema de el método de Pechini [32].

### 3.4.2. Síntesis de $LiNbO_3$

El  $LiNbO_3$  se sintetizó utilizando el método de Pechini antes descrito. Los reactivos utilizados son nitrato de litio ( $LiNO_3$ ) (99,99%), ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) (99%), cloruro de niobio ( $NbCl_5$ ) (99%), peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ ) (99,8%) todos de Sigma-Aldrich.

En una primera etapa, se disolvieron 0.232 g de  $LiNO_3$  en 97.33 ml de agua desionizada y se mezclaron con 1.947 g de  $C_6H_8O_7$  disueltos en 30 ml de agua desionizada. De forma simultánea se disolvieron 0.913 g de  $NbCl_5$  en una solución de peróxido de hidrógeno (87.97 ml de  $H_2O$  y 10 ml de

$H_2O_2$ ) y se mezclaron en 30 ml de agua desionizada con 1.947 g de  $C_6H_8O_7$ . Posteriormente se mezclaron ambas soluciones dejándose 30 min en agitación constante. Pasado este tiempo se agregan 0.847 ml de  $C_2H_6O_2$  dejando otras 3 h en agitación constante. La solución obtenida se secó a  $80^\circ C$  hasta reducir a gel, después se calcina a  $450^\circ C$  por 4 h [34].

### 3.5. Fabricación de los materiales compósitos

La fabricación de los materiales compósitos se realizó infiltrando el precursor de los materiales ferroeléctricos dentro del SP por capilaridad (Figura 3.6) [35]. El procedimiento utilizado fue el siguiente:

1. Debido a que el silicio poroso es un material hidrofóbico y las soluciones a infiltrar son a base de agua, se oxida el SP a  $700^\circ C$  por 5 min, para obtener un material hidrofílico. Además de que el proceso de oxidación, estabiliza las propiedades ópticas del SP debido a que se forma una capa nanométrica de óxido de silicio la cual no cambia por el tiempo.
2. En el proceso de sol-gel, con el cual se sintetizan los materiales ferroeléctricos, se detiene la síntesis antes de promover la gelificación, para sumergir las muestras de SP en la solución por 7 días.
3. Después de 7 días, se seca a  $80^\circ C$  hasta reducir a gel.
4. Para inducir la cristalización se aplica un tratamiento térmico. El  $BaTiO_3$  se calcina a  $780^\circ$  por 5 h, mientras que el  $LiNbO_3$  a  $450^\circ$  por 4 h.

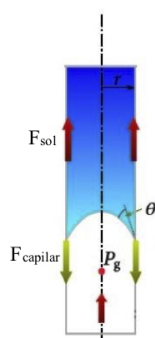


Figura 3.6: Esquema del llenado de un capilar cilíndrico ideal de radio  $r$ . En la interfase líquido/aire se forma un menisco que por fuerzas capilares hace entrar el líquido en el poro. El menisco forma un ángulo de contacto  $\theta$  definido por la interfase,  $P_g$  es la presión dentro del poro [35].

## 3.6. Técnicas de caracterización

### 3.6.1. Difracción de Rayos-X

Dado que el espacio entre los átomos en un cristal es generalmente de varios ángstroms al igual que la longitud de onda de los rayos-X, al interactuar se produce el fenómeno de difracción.

Para que exista difracción de rayos-X se debe cumplir con la ley de Bragg (ecuación 3.7) [36], donde  $m$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (Figura 3.7). La condición para la intensidad máxima contenida en esta ley nos permite calcular detalles sobre la estructura cristalina. Debido a que cada material tiene distancias interplanares características, el conjunto de haces difractados forma un patrón de difracción propio del cristal.

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (3.9)$$

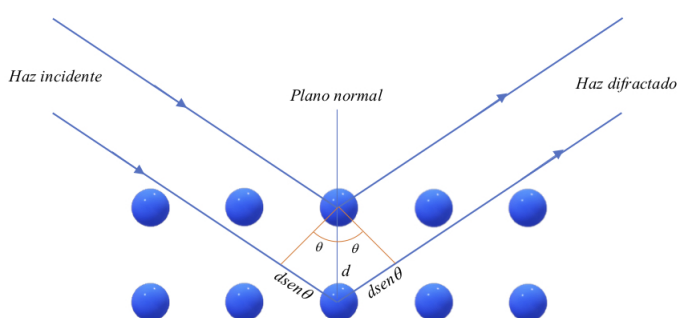


Figura 3.7: Difracción de rayos-X en un cristal.

La difracción de rayos-X se realizó en el laboratorio de difracción de rayos-X del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP, con un difractómetro marca PANalitical X-ray empyrean con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å) a 45 KV y 40 mA. Para los polvos se utilizó la configuración Bragg-Brentano y para los compósitos la configuración en bajo ángulo, utilizando un ángulo de incidencia de 0.5 grados.

### 3.6.2. Espectroscopia Raman

El efecto Raman resulta de la interacción de la radiación electromagnética con el movimiento vibracional o rotacional de moléculas. Dicha interacción

produce dispersión elástica e inelástica generando absorción y emisión de fotones. La dispersión elástica (efecto Rayleigh) ocurre cuando el fotón absorbido tiene la misma frecuencia que el fotón emitido. En el proceso inelástico hay un cambio neto en el estado de la molécula, dando como resultado una diferencia de frecuencias en el fotón que se absorbe y emite. Si la dispersión de la luz se observa a una frecuencia menor que la luz incidente se producirá un espectro Raman Stokes. Por otro lado, se observará un espectro anti-Stokes si el fotón creado es más energético que el fotón incidente [37]. En la Figura 3.8 se esquematizan las tres posibles dispersiones arriba descritas.

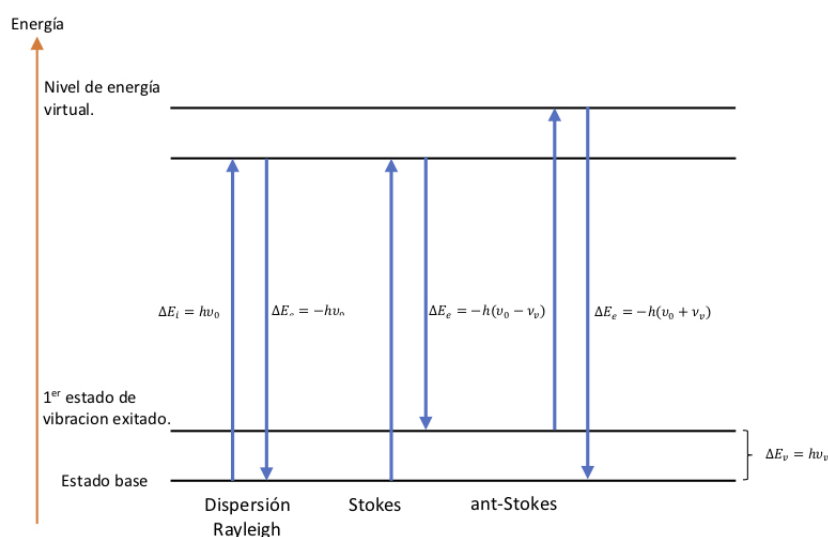


Figura 3.8: Distintas posibilidades de dispersión: Dispersión de Rayleigh (interacción elástica), dispersión Stokes (se absorbe energía) y dispersión anti-Stokes (hay pérdida de energía).

El análisis por espectroscopia Raman en materiales sólidos proporciona información de los modos vibracionales característicos en una muestra a partir de superficies pequeñas ( $<1 \mu\text{m}$  de diámetro) que puede ayudar a identificar su composición.

En este trabajo se usó un equipo microRaman Thermo Scientific realizando el escaneo de  $100$  a  $1200 \text{ cm}^{-1}$  iluminando con un laser de  $532 \text{ nm}$ .

### 3.6.3. SEM, EDS, HRTEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica utilizada para estudiar y analizar microestructuras proporcionando información morfológica, topográfica y de composición química [38]. La formación de imágenes en SEM depende de la adquisición de señales producidas a partir de la interacción de un haz de electrones con la muestra. Dentro de dichas señales se encuentran los electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE), rayos-X característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia; siendo de nuestro interés los que se describen a continuación.

Los SE se generan por una interacción inelástica del haz de electrones con la muestra. La señal generada por SE proporciona información topográfica con buena resolución. Debido a que tienen poca energía, alrededor de 3 a 5 eV, sólo pueden escapar de una región dentro de unos pocos nanómetros de la superficie del material.

Otro tipo de señal producida son los rayos-X característicos, su análisis mediante un espectro de dispersión de energía (EDS) permite identificar los elementos presentes en la muestra.

Cuando se tiene una muestra ultrafina es recomendable utilizar microscopía electrónica de transmisión (TEM) ya que brinda información contenida en aquellos electrones que traspasan la muestra sobre la que se ha hecho incidir un haz de electrones a gran velocidad. La distribución heterogénea de densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia, que revelan sus características morfológicas y estructurales [39].

La caracterización morfológica se realizó en el laboratorio de análisis de superficies del IFUAP con un microscopio de emisión de campo Joel JSM-7800F que además de SEM permite realizar análisis elemental por EDS, y en el IF-UNAM con un microscopio HRTEM Jeol JEM-2010F.

### 3.6.4. Espectrofotometría

De forma general la reflectancia espectral brinda la misma información que el ojo humano, sólo que con un espectrómetro se realiza de forma objetiva y cuantitativa. Es decir, se obtiene la fracción de luz reflejada desde una superficie como función de la longitud de onda.

En este trabajo se utilizó un espectrómetro Ocean Optics USB-4000 UV-VIS con un rango de detección de 200-800 nm. Se utilizó una fuente de luz de halógeno de Tungsteno y una sonda de reflexión a incidencia normal; todos interconectados por cables de fibra óptica los cuales transmiten la señal que muestra el comportamiento de reflectancia en el software SPECTRASuite Spectroscopy propio del equipo. Para variar, homogeneizar y monitorear la temperatura se colocó sobre una parrilla de calentamiento una placa de aluminio sobre la cual posicionamos las muestras junto con un termopar DS18B20.

## Capítulo 4

### Resultados

#### 4.1. Silicio Poroso

Con el método de gravimetría fue posible obtener la porosidad de capas porosas con diferentes condiciones de anodización electroquímica (corriente aplicada), posteriormente se usó el método de aproximación del medio efectivo de Bruggeman para conocer el índice de refracción de dicha capa porosa. La Figura 4.1 muestra el comportamiento del índice de refracción en función de la longitud de onda para distintas corrientes de anodizado (10 y 200 mA). A medida que aumenta la corriente, la capa se hace más porosa, por lo que el índice de refracción tiende a igualar al del aire, es decir va disminuyendo como se observa en la Figura 4.1.

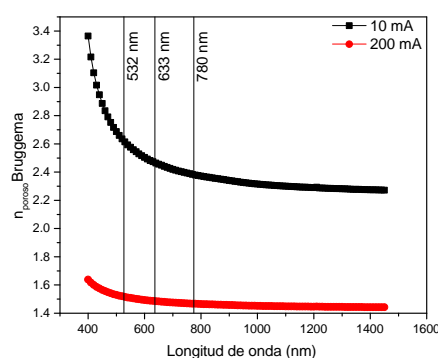


Figura 4.1: Índice de refracción del medio efectivo en función de la longitud de onda, obtenido a partir del método de gravimetría y el modelo de Bruggeman para monocapas fabricadas a diferentes corrientes de anodización.

En particular se eligió la longitud de onda de 780 nm, en el límite entre visible e infrarrojo en donde el índice de refracción es más estable con respecto a la longitud de onda como se observa en la Figura 4.1. Como se mencionó anteriormente las corrientes de 10 mA y 200 mA corresponden a índices de refracción calculados de 2.38 y 1.46, respectivamente. Con estos valores se creció una bicapa y una multicapa (8 ciclos) las cuales fueron usadas para formar los materiales compósitos con  $BaTiO_3$  y  $LiNbO_3$ .

## 4.2. Bicapa de silicio poroso

En la Figura 4.2, se muestra la sección transversal de la bicapa crecida con los parámetros mencionados en la Figura 3.3. La Figura 4.2a muestra ambas capas, siendo la externa de  $6.4 \mu m$  y la interna de  $2.7 \mu m$ . Para mayor claridad, la figura 4.2 b y c muestran una ampliación de la capa exterior e interior respectivamente. La capa externa tiene un tamaño de poro promedio de 34.4 nm y la capa interna tiene tamaño de poro mucho menor que los de la capa externa por lo que por SEM no fue posible distinguir un tamaño de poro promedio.

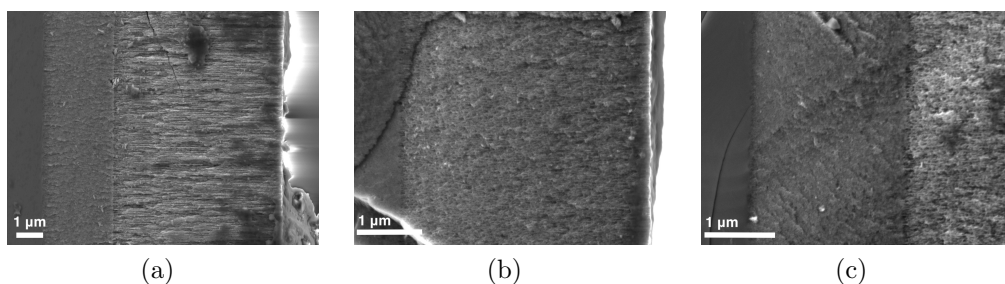


Figura 4.2: Micrografías a diferentes ampliaciones de la bicapa de SP. El silicio cristalino se encuentra en la región oscura del lado izquierdo de las micrografías a y c.

La Figura 4.3 muestra el compósito  $BaTiO_3$ -bicapa de SP. En la Figura 4.3a se muestran ambas capas y no se observa gran diferencia con respecto a la Figura 4.2a. La Figura 4.3 b y c muestran la capa exterior e interior, respectivamente. En ambos casos se observa una diferencia de contraste provocado por la acumulación de carga debido a la presencia del  $BaTiO_3$ . El efecto es más marcado en la Figura 4.3b, sugiriendo que tiene más material que la capa interna de la Figura 4.3c.

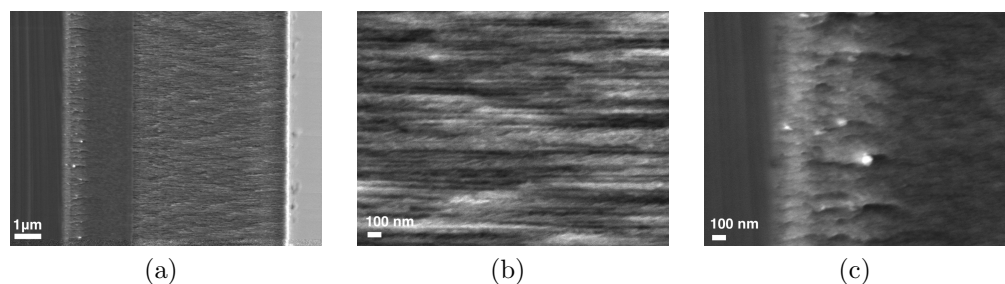


Figura 4.3: Micrografías a diferentes ampliaciones del compuesto  $BaTiO_3$ -bicapa de SP.

La Figura 4.4 muestra el espectro de reflectancia del compuesto  $BaTiO_3$ -bicapa de SP medido a tres diferentes temperaturas: por debajo de  $T_C$  a  $40^\circ\text{C}$  (fase ferroeléctrica), por arriba de  $T_C$   $200^\circ$  (fase paraeléctrica) y finalmente enfriando nuevamente por debajo de  $T_C$  a  $50^\circ$  (fase ferroeléctrica).

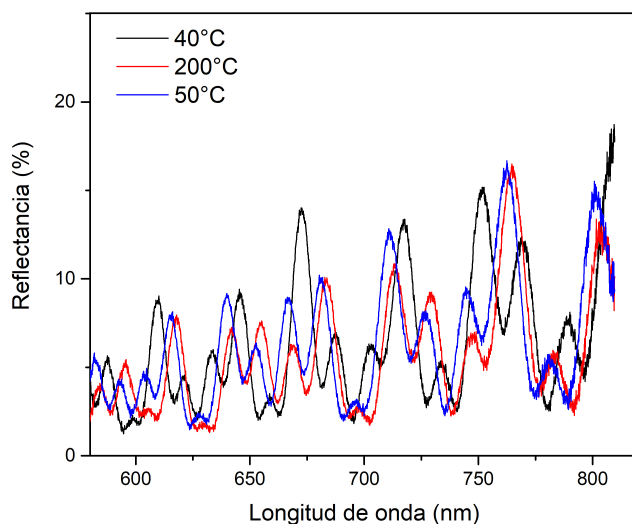


Figura 4.4: Espectro de reflectancia del compuesto  $BaTiO_3$ -bicapa de SP en función de la longitud de onda para diferentes temperaturas.

Debido a que en la Figura 4.4 es complicado distinguir los corrimientos del espectro de reflectancia a diferentes temperaturas, la Figura 4.5 muestra el espectro RIFTS a esas mismas temperaturas tomando los datos de la Figura 4.4, además, se anexa el espectro RIFTS calculado de los datos ex-

perimentales del espectro de reflectancia de la bicapa virgen. Al infiltrar el material ferroeléctrico hay un cambio en el espectro RIFTS notándose más picos (curva roja de la Figura 4.5), lo que sugiere que al no tener de forma uniforme el material ferroeléctrico dentro de la bicapa, se forman regiones con diferente porosidad. Al aumentar la temperatura por arriba de la temperatura de Curie ( $200^{\circ}\text{C}$ ) hay un ligero corrimiento de  $3.2 \times 10^3$  nm hacia menores espesores ópticos que tiende a regresar cuando la muestra se enfría nuevamente por debajo de la temperatura de Curie; sin embargo queda desplazada por  $2.6 \times 10^3$  nm con respecto a la posición original al llegar a la temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ .

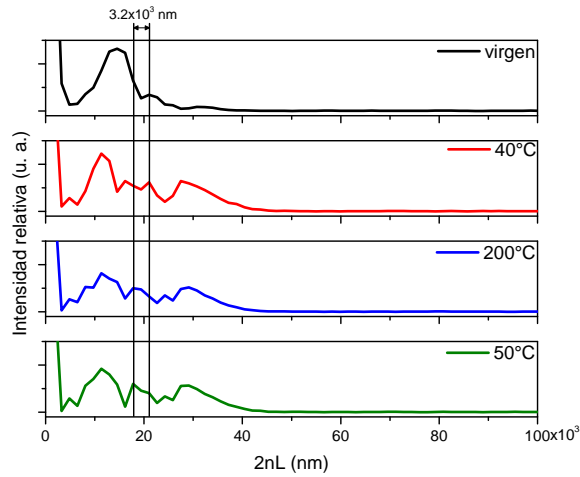


Figura 4.5: RIFTS de los espectros de reflectancia de la Figura 4.4.

Se simularon los espectros de la reflectancia usando la matriz de transferencia para el compuesto  $BaTiO_3$ -bicapa de SP, con las mismas características que los experimentales, de los cuales se muestran los espectros RIFTS en la Figura 4.6. De forma análoga a los espectros RIFTS experimentales, en los espectros simulados de la Figura 4.6 existe un corrimiento muy pequeño de  $0.8 \times 10^3$  nm hacia menor espesor cuando se pasa de  $40^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$  que está muy por debajo de los  $3.2 \times 10^3$  nm obtenidos experimentalmente. Esto es debido a que en la simulación se consideran todos los poros de un mismo tamaño y con forma cilíndrica perfecta y con una capa del material ferroeléctrico uniforme, no se consideraron los efectos de absorción del Si y no se toma en cuenta la capa de dióxido de silicio presente en la muestra. Adicionalmente, es importante mencionar que para el  $BaTiO_3$  el cambio de índice de refracción a temperaturas cercanas a la ambiente y por arriba de

la temperatura de Curie es muy pequeño, como se mostrará más adelante.

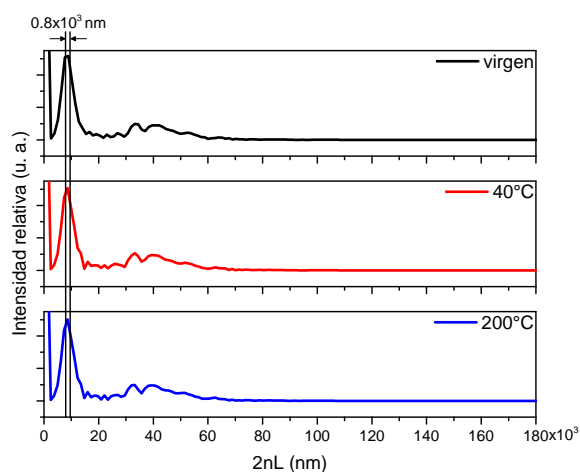


Figura 4.6: RIFTS del espectro de reflectancia simulado para el compuesto  $BaTiO_3$ -bicapa de SP.

En la Figura 4.7 se observa el compuesto  $LiNbO_3$ -bicapa de SP. En la Figura 4.7a se muestran ambas capas y a diferencia del  $BaTiO_3$  (Figura 4.2a) aquí se observa una diferencia de contraste marcada, indicando que el  $LiNbO_3$  se infiltra más en la bicapa que el  $BaTiO_3$ . Esto se corrobora con las imágenes de la Figura 4.7 b y c que muestran las capas exterior e interior, respectivamente.

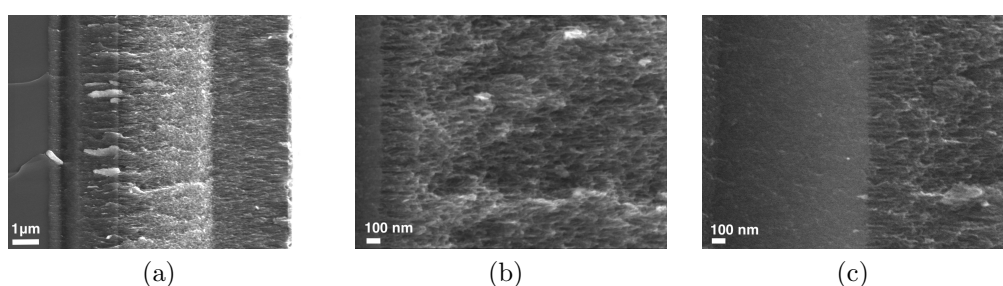


Figura 4.7: Micrografías a diferentes ampliaciones del compuesto  $LiNbO_3$ -bicapa de SP.

La Figura 4.8 presenta el espectro de reflectancia del compuesto  $LiNbO_3$ -bicapa de SP, medido a tres diferentes temperaturas: 20°C, 300°C y nuevamente a temperatura ambiente después de enfriarse, todas en la fase fe-

rroeléctrica.

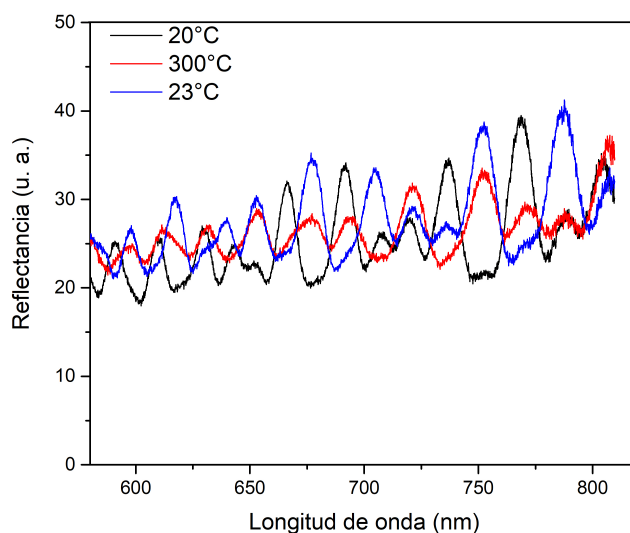


Figura 4.8: Espectro de reflectancia del compuesto  $LiNbO_3$ -bicapa de SP en función de la temperatura.

Para mayor claridad, la Figura 4.9 muestra el espectro RIFTS a diferentes temperaturas basados en los datos de la Figura 4.8 (además del espectro RIFTS de la bicapa virgen). Al infiltrar el  $LiNbO_3$  en la bicapa se formaron más picos en el espectro (curva roja de la Figura 4.9). Nuevamente esto es debido a la infiltración no homogénea en todo el volumen de la bicapa. Al aumentar la temperatura de 20°C a 300°C hay un desplazamiento del espectro de  $4.9 \times 10^3$  nm hacia menores espesores ópticos que es parcialmente reversible al enfriar la muestra a temperatura ambiente. Sin embargo, el espectro queda aún desplazado por  $1.5 \times 10^3$  nm hacia menores espesores ópticos con respecto a la posición original. Este comportamiento, es similar al observado en el compuesto  $BaTiO_3$ -bicapa de SP y también se observó en las multicapas, como se describirá a continuación.

El espectro RIFTS simulado para el compuesto  $LiNbO_3$ -bicapa de SP se presenta en la Figura 4.10. Para este espectro no se observó corrimiento alguno al cambiar la temperatura. Esto se atribuye a que, como se observará en la Figura 4.23, en éstos intervalos de temperatura no hay cambios significativos del índice de refracción. Este resultado es altamente

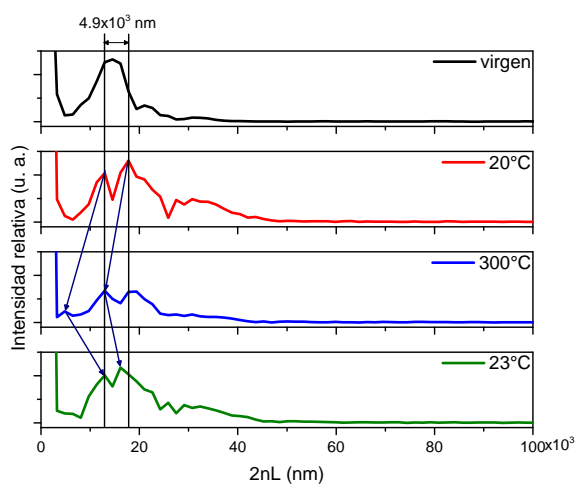


Figura 4.9: RIFTS del espectro de reflectancia 4.8 en función de la longitud de onda para diferentes temperaturas.

contrastante con el experimental donde hay un desplazamiento del espectro muy claro, sin embargo, esto ocurre debido a que en el espectro RIFTS simulado los índices de refracción ordinario y extraordinario se promedian, además de que no se toman en cuenta las propiedades ópticas no lineales y la absorción.

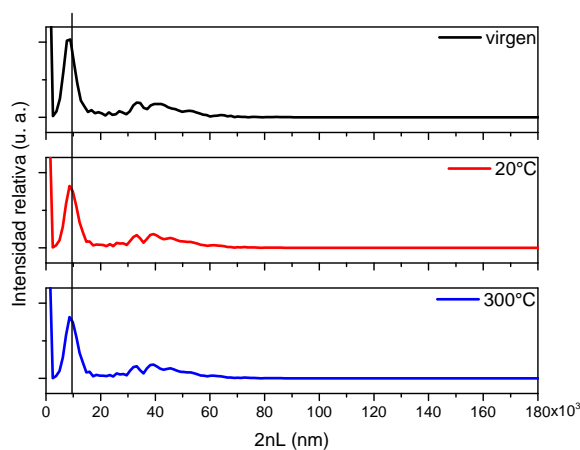


Figura 4.10: RIFTS simulado para el compuesto  $LiNbO_3$ -bicapa de SP.

### 4.3. Multicapa de silicio poroso

En la Figura 4.11 se muestran las micrografías correspondientes a distintas ampliaciones de la multicapa de SP. La estructura periódica esta conformada por dos capas con un porcentaje de porosidad de 0.7464 para la primera y 0.4583 en la segunda capa (Figura 4.11a), las cuales se repiten ocho ciclos. El espesor para la primera capa es de 410.6 nm con índice de refracción de 1.46, mientras que la segunda capa tiene un espesor es de 95.6 nm con índice de refracción de 2.38 (Figura 4.11b) como se menciona en la Figura 3.3. De la figura 4.11c se obtuvo un diámetro de poro promedio de 34.4 nm. Uno de los poros se indica con flechas rojas. El análisis elemental (EDS) de la Figura 4.11d muestra solamente señales de Si y O provenientes del sustrato de silicio y del  $SiO_2$  de los poros.

A continuación se presentan los estudios de los patrones de difracción de rayos-X y los espectros Raman para los compósitos formados por multicapas. No se observaron diferencias significativas en estos estudios para los compósitos bicapa y la multicapa.

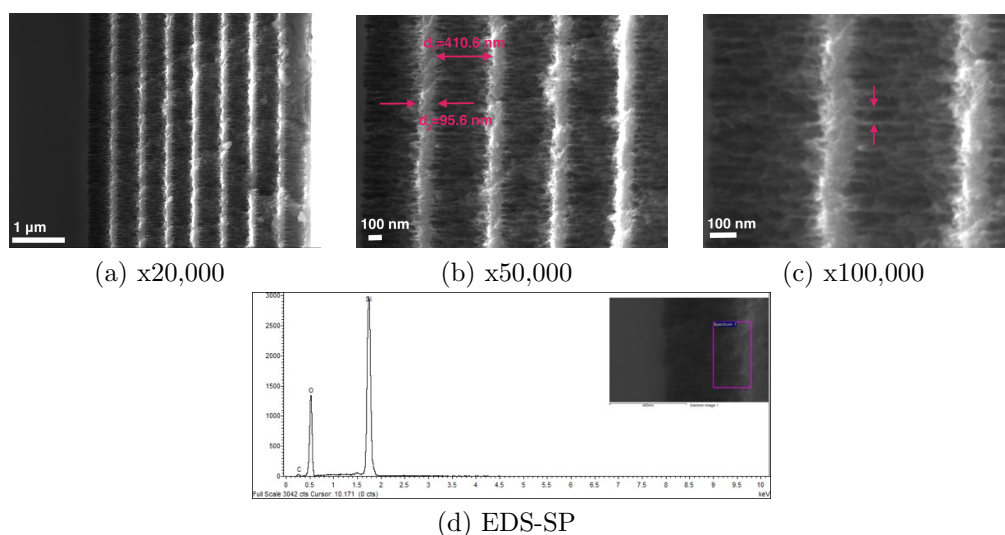


Figura 4.11: Micrografías a distintas ampliaciones y EDS de multicapa de SP. El silicio cristalino se encuentra en la región oscura del lado izquierdo de la micrografía a.

## 4.4. $BaTiO_3$ y compósito $BaTiO_3 - SP$

### 4.4.1. Difracción de rayos-X

La figura 4.12a muestra el patrón de difracción medido a temperatura ambiente del  $BaTiO_3$  sintetizado por la técnica de sol-gel. Se observan picos bien definidos que son consistentes con la fase tetragonal con grupo espacial  $P4mm$  (PDF 01-075-2116), asociada a la fase ferroeléctrica del  $BaTiO_3$ . No se observan picos extras que indiquen la presencia de impurezas o formación de otras fases.

La figura 4.12b muestra el patrón de difracción del compósito de  $BaTiO_3 - SP$ . Se muestran los picos de planos cristalográficos correspondientes a la oblea de Si en rojo, los asociados al  $SiO_2$  en azul con asterisco y en negro con signo más los picos del  $BaTiO_3$ . Comparando las figuras 4.12 a y b se observa que en el patrón de difracción del compósito sólo los picos de mayor intensidad del  $BaTiO_3$ , (101), (111), (002) y (201) sobresalen claramente indicando que al formar el compósito la fase ferroeléctrica tetragonal se conserva.

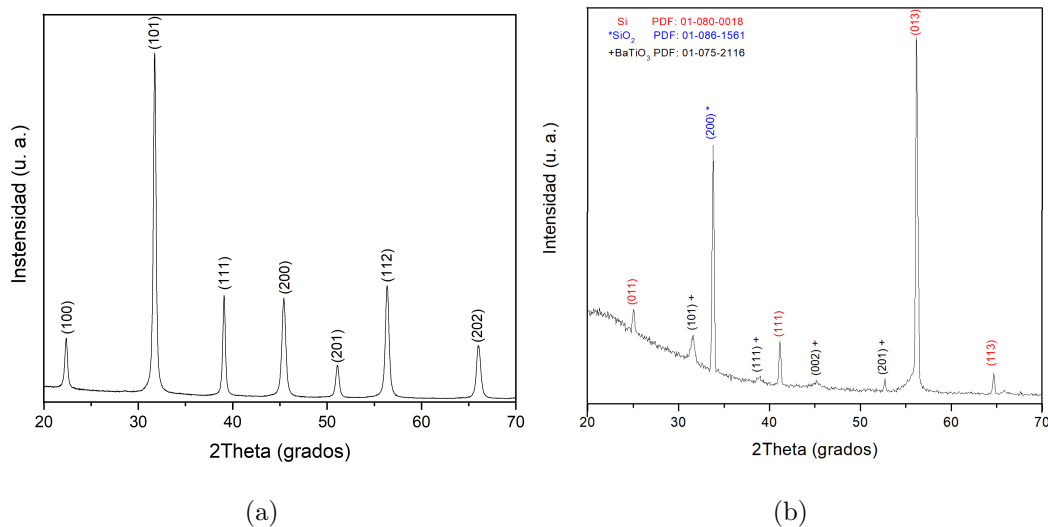


Figura 4.12: Patrón de difracción (a)  $BaTiO_3$  en polvo, (b) compósito  $BaTiO_3 - SP$ .

#### 4.4.2. TEM

La morfología del polvo de titanato de bario fue estudiada por TEM. La Figura 4.13 a y b presentan la micrografía TEM y HRTEM, respectivamente, del material. De la Figura 4.13a podemos percibir que la morfología de las nanopartículas no está bien definida, es decir se obtienen partículas amorfas y aglomeradas. Sin embargo, hay fronteras de grano distinguibles que permiten medir tamaños de partícula entre 53 y 93 nm, con un tamaño promedio de 69.5 nm. Estos tamaños de partícula son mayores que los tamaños de los poros observados para los sustratos de SP. Si bien el precursor para formar el *BaTiO<sub>3</sub>* se infiltró en solución, es decir, antes de la gelificación, el crecimiento natural de las partículas (69.5 nm) es de mayor tamaño que el diámetro promedio de los poros (34.4 nm), esto podría explicar lo observado por SEM en donde se tiene muy poca formación de *BaTiO<sub>3</sub>* dentro de los poros. La Figura 4.13b muestra la imagen HRTEM del material, donde se puede observar el comportamiento cristalográfico de las nanoestructuras fabricadas. Se midió el espaciamiento interplanar, *d*, con lo que se pudieron identificar dos orientaciones de planos cristalográficos (111) y (101), que como se vió en la Figura 4.12 corresponden a la fase ferroeléctrica del *BaTiO<sub>3</sub>*.

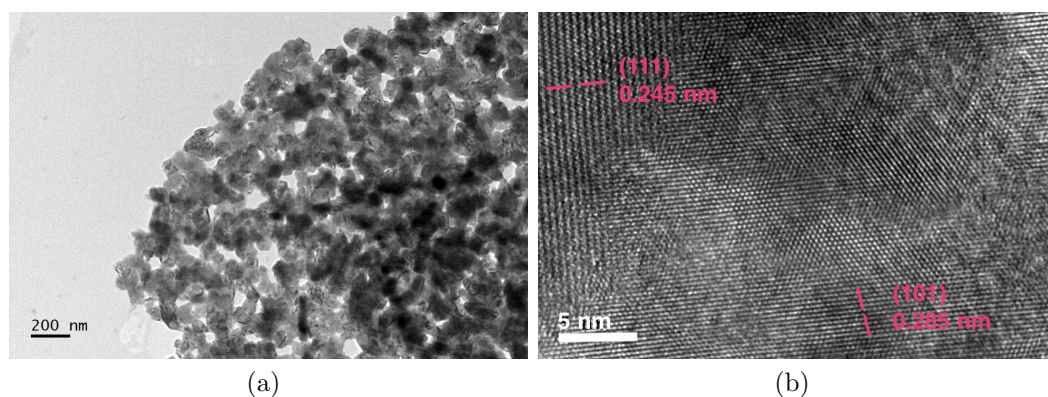


Figura 4.13: Micrografías de (a) nanopartículas de *BaTiO<sub>3</sub>* con tamaño medio de 69.5 nm, (b) planos cristalográficos de una nanopartícula vista en HRTEM.

#### 4.4.3. Raman

La Figura 4.14a muestra el espectro Raman del polvo de *BaTiO<sub>3</sub>*. Las bandas en 184, 253 y 524  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a los modos transversales ópticos (TO) de la simetría A1. El pico en 306  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a una asimetría (B1) dentro del octaedro *TiO<sub>6</sub>*. Finalmente, el pico en 721  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado

con la frecuencia mayor del modo longitudinal óptico (LO) con simetría A1. Todas las bandas se observan también en la estructura cúbica de alta temperatura del  $BaTiO_3$ , excepto el pico en  $306\text{ cm}^{-1}$  el cual es característico de la fase tetragonal ferroeléctrica [42, 43].

En la Figura 4.14b se muestra el espectro Raman del compuesto  $BaTiO_3 - SP$ . Los picos en rojo son los asociados al Si de la oblea, los azules con asterisco  $SiO_2$  y en negro con signo más los asociados a las vibraciones del  $BaTiO_3$ . El pico en  $306\text{ cm}^{-1}$  coincide con el de la fase tetragonal del  $BaTiO_3$ . También se observan dos picos de la fase  $BaTiO_3$  en  $359$  y  $823\text{ cm}^{-1}$ , reportados anteriormente cuando el material se deposita sobre un sustrato de Si [42].

Tanto en el patrón de difracción de rayos-X como en el espectro Raman es claro que la intensidad de los picos del  $BaTiO_3$  en el compuesto no es significativa como consecuencia del poco material que se infiltró, como se observará en las micrografías SEM.

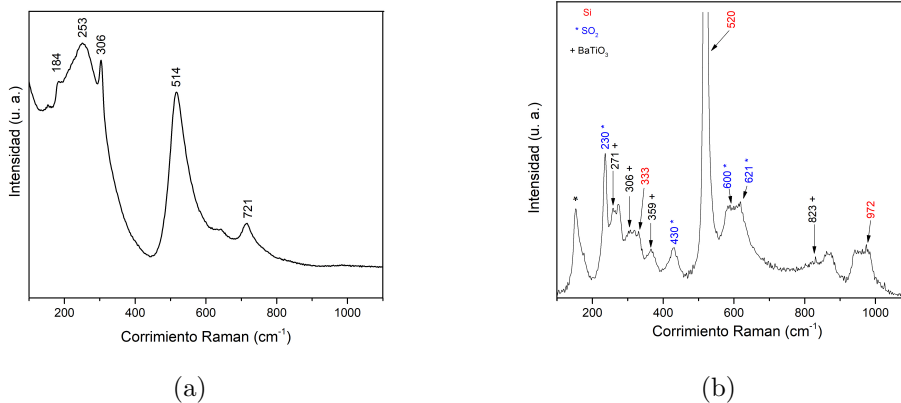


Figura 4.14: Espectro Raman de (a)  $BaTiO_3$  y (b) compuesto  $BaTiO_3 - SP$ .

#### 4.4.4. SEM, EDS

Las micrografías de la Figura 4.15 corresponden al compuesto formado por la multicapa de  $SP$  y  $BaTiO_3$ . Las zonas más brillantes en la Figura 4.15a se deben a acumulación de carga como consecuencia de una baja conductividad del  $BaTiO_3$ , lo que nos indica una mayor concentración del material ferroeléctrico en las capas más cercanas a la superficie. Para corroborar la presencia de  $BaTiO_3$  en todas las capas del cristal fotónico se realizaron mediciones EDS en distintas regiones de la sección transversal del compuesto. La Figura 4.15d muestra el espectro EDS medido en las capas más alejadas

de la superficie, es decir, aquellas más internas y cercanas al silicio cristalino, ubicado en la parte izquierda de todas las micrografías de la figura. A pesar de estar alejados de la superficie del SP, aún hay señal de los elementos Ba y Ti, lo que indica que el material se infiltró hasta el fondo de las capas. En la Figura 4.15c se midió un diámetro de poro promedio de 19.7 nm el cual es 42.7% menor que el diámetro de poro del SP virgen. Por lo que se infiere que la reducción es debido a la presencia del material ferroeléctrico.

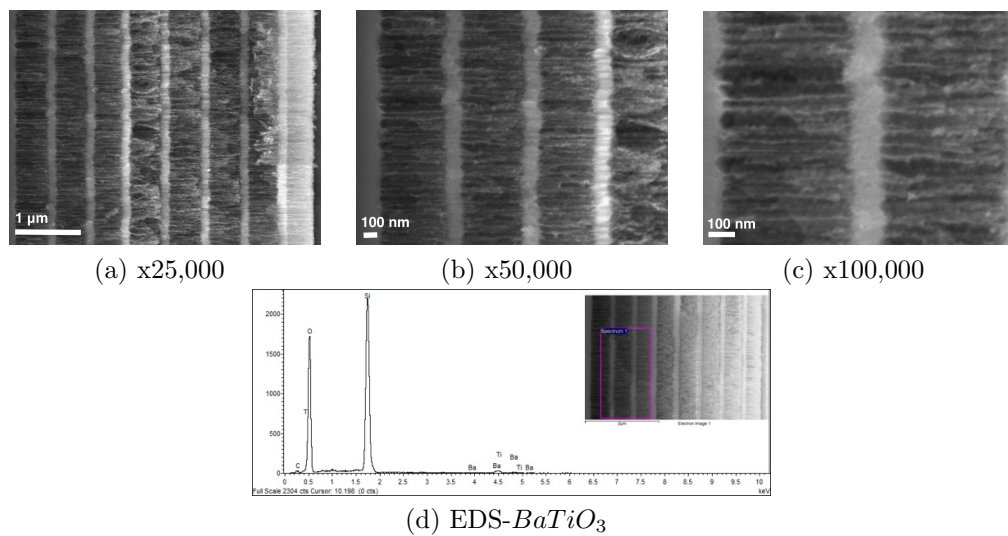


Figura 4.15: a-c) Micrografías y d) EDS del compuesto *BaTiO<sub>3</sub> – SP*.

#### 4.4.5. Reflectancia

En la Figura 4.16 se presenta el espectro de reflectancia del compuesto *BaTiO<sub>3</sub>* a 40°C (fase ferroeléctrica), 140°C (fase paraeléctrica) y 23°C (fase ferroeléctrica después de enfriarse nuevamente). A diferencia del espectro del compuesto *BaTiO<sub>3</sub>*-bicapa de SP (figura 4.4), aquí se puede apreciar de forma directa el corrimiento hacia menores longitudes de onda (hacia el azul) al aumentar la temperatura que ya no regresa a su estado original cuando el material se enfría nuevamente. No fue sino hasta después de varias horas (arriba de 12 hrs) que la posición del espectro regresa a su posición original.

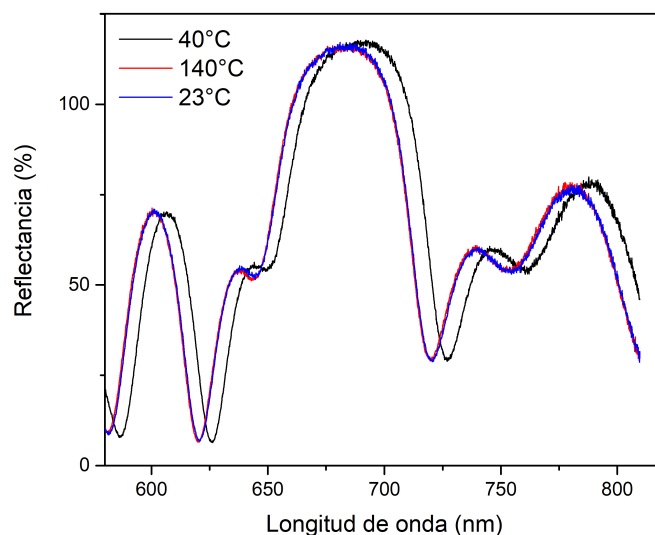


Figura 4.16: Espectro de reflectancia del compuesto  $\text{BaTiO}_3 - \text{SP}$  en función de la longitud de onda para diferentes temperaturas.

## 4.5. $\text{LiNbO}_3$ y compuesto $\text{LiNbO}_3 - \text{SP}$

### 4.5.1. Difracción de rayos-X

En la Figura 4.17a se presenta el patrón de difracción a temperatura ambiente del polvo de  $\text{LiNbO}_3$  sintetizado por la técnica de sol-gel. Los picos presentes están bien definidos y se asocian con la fase trigonal ferroeléctrica de grupo espacial R3c (PDF 04-009-5526). En este caso tampoco se observaron picos adicionales que indiquen la formación de otras fases. En la Figura 4.17b se muestra el patrón de difracción del compuesto  $\text{LiNbO}_3 - \text{SP}$ . En rojo se muestran los picos correspondientes a la oblea de Si, en azul con asterisco los asociados al  $\text{SiO}_2$  y en negro con signo más los picos correspondientes al  $\text{LiNbO}_3$ . A diferencia del compuesto con  $\text{BaTiO}_3$ , aquí se observan más picos en el patrón de difracción asociados a la fase del  $\text{LiNbO}_3$ . Al comparar las Figuras 4.17a y b, el pico de mayor intensidad en el patrón de difracción en polvos, asociado al plano (012), en el compuesto compete en intensidad con el asociado al plano (122) indicando que el material al estar dentro de los poros tiene una ligera orientación cristalográfica en ésta dirección.

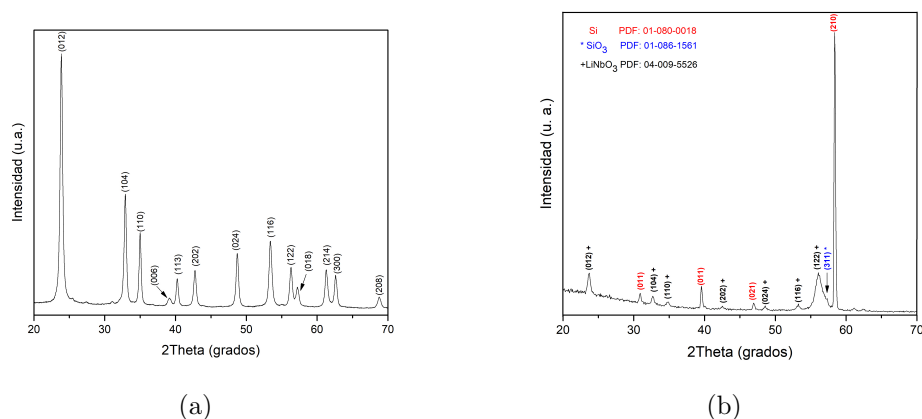


Figura 4.17: Patrón de difracción (a) *LiNbO<sub>3</sub>* en polvo, (b) compuesto *LiNbO<sub>3</sub> – SP*.

#### 4.5.2. TEM

La Figura 4.18 a y b presentan la micrografía TEM y HRTEM, respectivamente, del polvo de *LiNbO<sub>3</sub>*. De la Figura 4.18a podemos observar una morfología semi-esférica de la mayoría de las nanopartículas. A pesar de que están aglomeradas se distingue claramente la separación entre partículas. Los tamaños de partícula están entre 10 y 59 nm, con un tamaño promedio de 33 nm. La Figura 4.18b muestra la imagen HRTEM del material, de donde se midió el espaciamento interplanar de una de las partículas mostrando el plano cristalográfico (012).

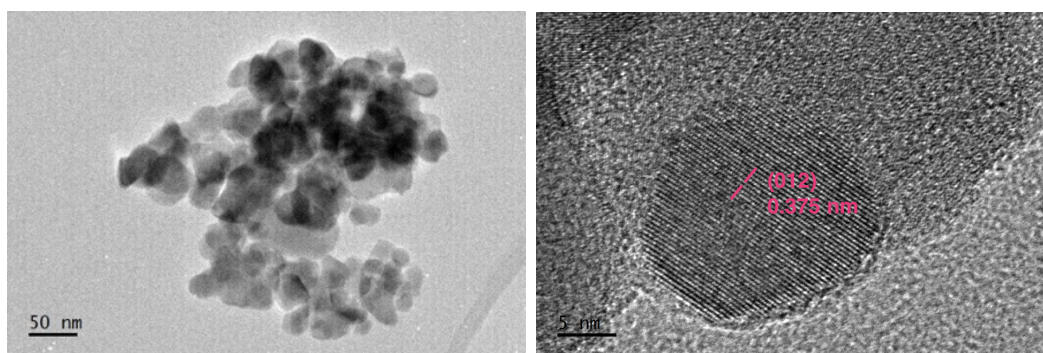


Figura 4.18: Micrografías de (a) Nanopartículas de *LiNbO<sub>3</sub>* con tamaño medio de 33 nm, (b) Planos cristalográficos.

### 4.5.3. Raman

La Figura 4.19a muestra el espectro Raman del polvo de  $LiNbO_3$ . Todos los picos corresponden a las frecuencias de vibración del material en la fase ferroeléctrica [45]. La Tabla 4.1 muestra la posición y los modos asociados. La Figura 4.19b muestra el espectro Raman del compuesto  $LiNbO_3 - SP$ . En rojo se muestran los picos asociados al Si, en azul con asterisco los picos asociados al  $SiO_2$  y en negro con signo más los asociados al  $LiNbO_3$ . La mayor intensidad de picos de  $LiNbO_3$  en el compuesto  $LiNbO_3 - SP$  nos indica que hubo un mayor crecimiento de cristales de  $LiNbO_3$  que en el caso del compuesto  $BaTiO_3 - SP$ .

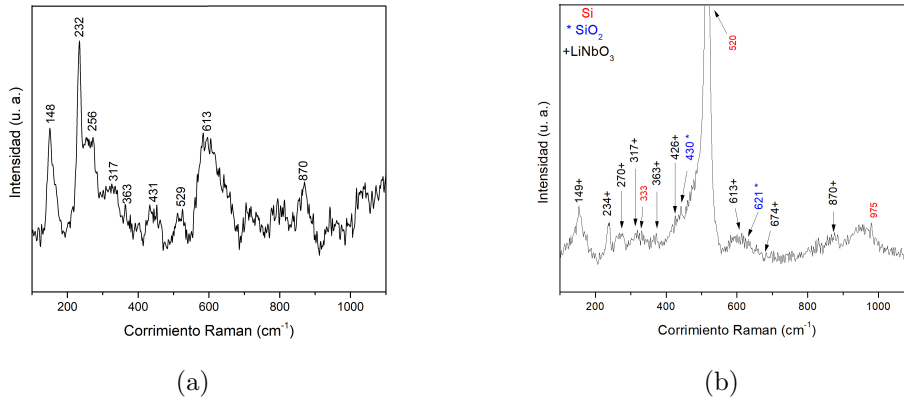


Figura 4.19: Espectro Raman de (a)  $LiNbO_3$  y (b) compuesto  $LiNbO_3 - SP$ .

Modos - E	Frecuencia ( $cm^{-1}$ )
TO1	148
TO3	256
TO4	317
TO5	363
TO6	431
TO7	529
TO8	613
TO9	870

Tabla 4.1: Frecuencias y modos obtenidos del espectro Raman del  $LiNbO_3$ .

#### 4.5.4. SEM, EDS

El compuesto formado por la multicapa de *SP* y *LiNbO<sub>3</sub>* se observa en las micrografías de la Figura 4.20. Se puede ver en la Figura 4.20a que a diferencia del SP virgen el contraste de porosidad entre cada capa del SP es casi imperceptible, esto se debe al llenado de los poros con el material ferroeléctrico infiltrado. Al ampliar la imagen (Figura 4.20c) se midió un diámetro promedio de 10.9 nm, 68.4% menor que el SP virgen. Al realizar EDS en distintas zonas del material, se confirmó la presencia de *Nb* aún en capas muy próximas al silicio cristalino, indicando la presencia de los cristales de *LiNbO<sub>3</sub>* en todas las capas. En el análisis elemental por EDS no es posible observar el *Li*.

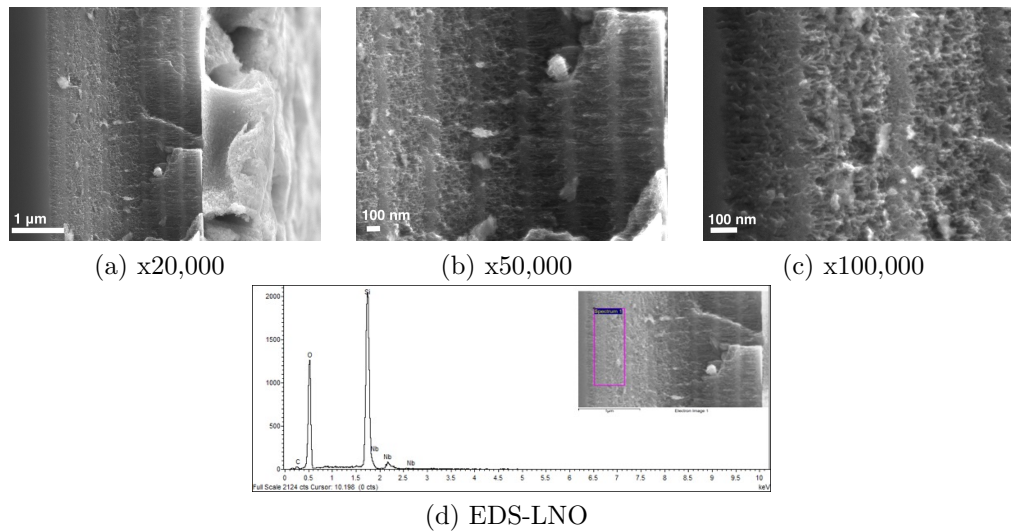


Figura 4.20: Micrografías y EDS del compuesto *LiNbO<sub>3</sub> – SP*.

#### 4.5.5. Reflectancia

La Figura 4.21 muestra el espectro de reflectancia del compuesto *LiNbO<sub>3</sub> – SP* a 20°C, 280°C y a 40°C, este último después de enfriarse. Al calentar el material hay un corrimiento hacia el azul de aproximadamente 20 nm. El corrimiento es mucho más marcado que en el caso del *BaTiO<sub>3</sub> – SP* y se asocia a dos factores: primero, debido a que hay mayor infiltración del niobato de litio que del titanato de bario, y segundo, debido a que hay un cambio mayor de la permitividad dieléctrica en *LiNbO<sub>3</sub>* que en el *BaTiO<sub>3</sub>* al calentarse (ver Figuras 2.11 y 2.14). Además debe recordarse que para el *LiNbO<sub>3</sub>* a estas temperaturas se está aún en la fase ferroeléctrica, mientras que en el *BaTiO<sub>3</sub>*

ya pasó a la fase paraeléctrica por lo que existe una relajación de la permitividad dieléctrica. También para el caso de este compuesto con  $LiNbO_3$ , al enfriar nuevamente el material, el espectro de reflectancia no regresa a su posición original sino después de varias horas.

Este comportamiento observado consistentemente en los compósitos de bicapas y multicapas de SP, para ambos materiales ferroeléctricos se asocia a los esfuerzos mecánicos que generan los poros en los cristales ferroeléctricos. Murzina et al. observaron también un corrimiento de los espectros hacia el azul al infiltrar el ferroeléctrico  $NaNbO_3$  [46]. Además, se ha observado en otros compósitos, por ejemplo en el  $VO_2 - SP$  [19], que los esfuerzos mecánicos generados por los poros en los cristales afectan a diferentes propiedades ópticas de los materiales infiltrados.

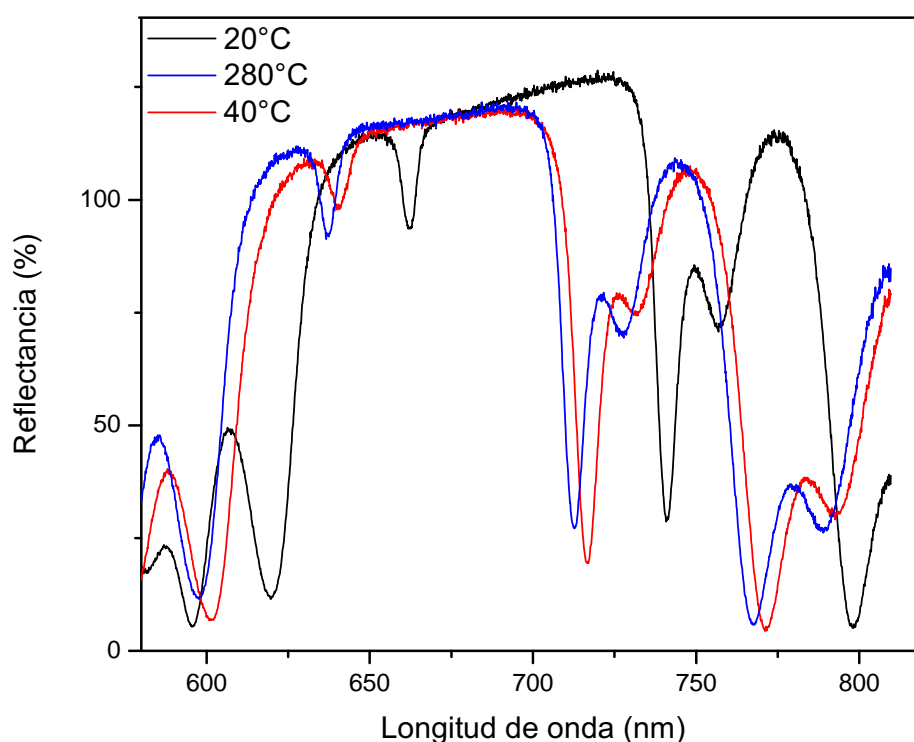


Figura 4.21: Espectro de reflectancia del compuesto  $LiNbO_3 - SP$  en función de la temperatura.

## 4.6. Cambio en el índice de refracción

Para analizar cuantitativamente el cambio del índice de refracción de los poros después de infiltrar una capa uniforme de los materiales ferroeléctricos en la pared de los poros se utilizó una aproximación del medio efectivo simplificada basada en relaciones de volumen [47]:

$$\Delta n_{poro} = n_{poro}^d - n_{poro}^a = 4 \left( \frac{t}{D} - \frac{t^2}{D^2} \right) (n_{capa} - n_{poro}^a) \quad (4.1)$$

$$t \ll D \quad \Delta n_{poro} \approx 4 \frac{t}{D} (n_{capa} - n_{poro}^a), \quad (4.2)$$

donde  $D$  es el diámetro de los poros,  $t$  y  $n_{capa}$  son el espesor y el índice de refracción de la capa del material ferroeléctrico en la pared de los poros respectivamente, y  $n_{poro}^d$  y  $n_{poro}^a$  son los índices de refracción antes y después de la infiltración del material ferroeléctrico. Siendo  $n_{capa}$  el índice de refracción de la capa del material ferroeléctrico existe una dependencia con la temperatura por lo que basados en los datos reportados en la referencia 16 para el *BaTiO<sub>3</sub>* y [48] para el *LiNbO<sub>3</sub>* se calculó el índice de refracción de los poros con los materiales ferroeléctricos en función de la temperatura usando la ecuación (4.1). Dicho cambio en el índice de refracción del poro después de infiltrados los materiales, fue agregado en el modelo de Bruggeman para posteriormente calcular los espectros de Reflectancia.

En la Figura 4.22 se muestra el cambio del índice de refracción dentro de un poro cilíndrico considerando que se formó una capa uniforme de *BaTiO<sub>3</sub>* de 5 nm de espesor dentro del poro. Se observa que para diámetros de poro mayores a 30 nm el cambio en el índice de refracción es casi nulo, mientras que para diámetros menores (10 y 20 nm) aumenta lentamente hasta llegar a la temperatura de Curie (120°C), a partir de esta temperatura el índice de refracción permanece constante.

El cambio del índice de refracción con la temperatura de un poro cilíndrico con un capa uniforme de *LiNbO<sub>3</sub>* de 10 nm de espesor se muestra en la figura 4.23. Para temperaturas menores a 200°C el cambio del índice de refracción es casi imperceptible y por arriba mantiene un crecimiento constante.

Estos resultados coinciden con lo observado en los espectros de reflectancia de los compósitos en donde los corrimientos del espectro del *LiNbO<sub>3</sub> – SP* es mayor al del *BaTiO<sub>3</sub> – SP*.

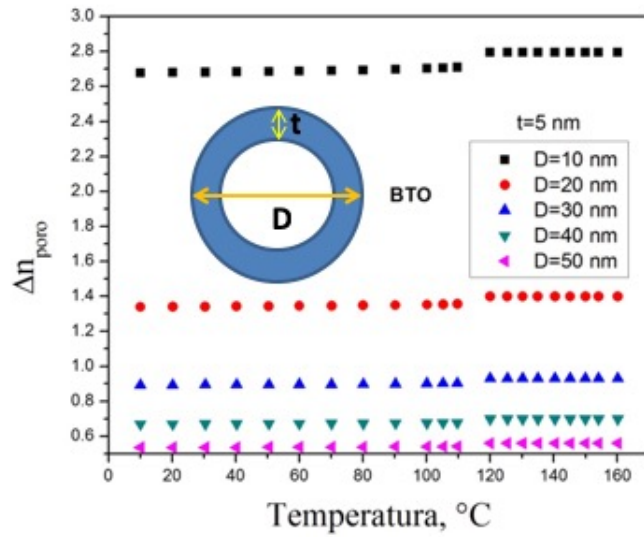


Figura 4.22: Cambio del índice de refracción de un poro cilíndrico con una capa de  $BaTiO_3$ .

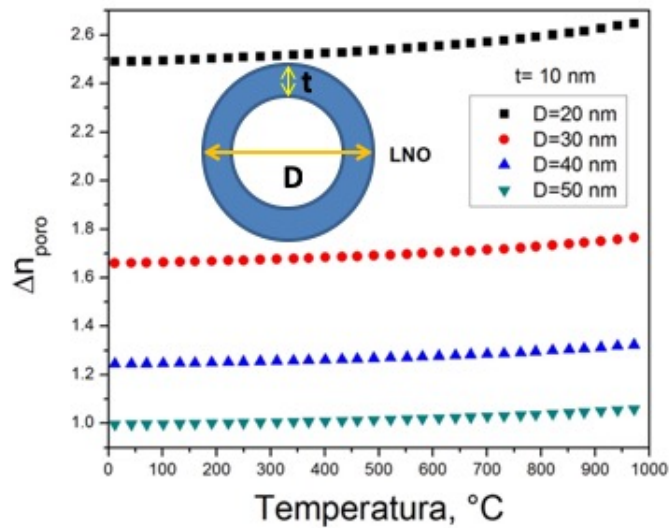


Figura 4.23: Cambio del índice de refracción de un poro cilíndrico con una capa de  $LiNbO_3$ .



## Capítulo 5

### Conclusiones

- Se sintetizaron por sol-gel nanopartículas de  $BaTiO_3$  con tamaño promedio de 69.5 nm y de  $LiNbO_3$  con tamaño promedio de 33 nm. Por difracción de rayos-X en polvos a temperatura ambiente se observó que los materiales se encuentran en la fase ferroeléctrica tetragonal P4mm para el caso del  $BaTiO_3$  y la fase trigonal R3c para el caso del  $LiNbO_3$ , ambos sin la presencia de fases extras o contaminantes.
- Se crecieron cristales fotónicos basados en silicio poroso, bicapa y multicapa, con tamaño de poro promedio de 34 nm y menores (mesoporos).
- Al formar los compósitos de  $BaTiO_3/LiNbO_3 - SP$ , se observó por SEM e indirectamente por DRX y espectroscopia Raman que el  $LiNbO_3$  tuvo una buena infiltración dentro de los poros del SP, no así el  $BaTiO_3$ . Esto puede deberse al tamaño natural mayor de partícula que se forma del  $BaTiO_3$  como se mostró por TEM.
- Por espectroscopia de reflectancia se observó que al aumentar la temperatura de los compósitos existe un corrimiento, tanto en las bicapas como en las multicapas, hacia el azul, debido a una disminución de la función dieléctrica efectiva causada por el material ferroeléctrico. Dicho corrimiento es mucho más marcado en el caso de los compósitos  $LiNbO_3 - SP$  que en los de  $BaTiO_3 - SP$ . Esto se atribuye a dos cosas: la mucho mayor infiltración de  $LiNbO_3$  en los poros y a que además, al aumentar la temperatura, la pendiente de crecimiento de la permitividad dieléctrica del  $LiNbO_3$  es mayor que la del  $BaTiO_3$ , el cual además, arriba de 120°C pasa a la fase paraeléctrica, por lo que su permitividad dieléctrica se relaja y no aumenta.
- El corrimiento hacia el azul no es completamente reversible después de que los compósitos regresan a la temperatura ambiente, el proceso

tarda varias horas. Esto puede deberse al anclaje mecánico que generan los poros sobre los cristales ferroeléctricos confinados dentro de dichos poros.

- La simulación del espectro RIFTS del compósito  $BaTiO_3$ -bicapa de SP también muestran un corrimiento hacia menores longitudes de onda en concordancia con el experimento, sin embargo, debido a las aproximaciones realizadas los cambios son menores a los observados experimentalmente. Por otro lado, en la simulación del espectro RIFTS del compósito  $LiNbO_3$ -bicapa de SP, no se observó corrimiento alguno, lo que se atribuye a que el índice de refracción calculado no cambia en ese intervalo de temperaturas.
- El cambio de índice de refracción calculado para el  $BaTiO_3 - SP$  no tiene cambios considerables para diámetros de poro mayores a 30 nm y por el contrario para tamaños menores aumenta lentamente hasta llegar a la temperatura de Curie en donde el índice de refracción permanece constante. Por otro lado, para el compósito con  $LiNbO_3 - SP$  el cambio en el índice de refracción a temperaturas menores a 200°C es pequeño pero por arriba va siempre en aumento.

En resumen, se lograron crecer compósitos de materiales ferroeléctricos y cristales fotónicos basados en silicio poroso que son sintonizables ópticamente por medio de cambios de temperatura. Sin embargo, la interacción mecánica presente de forma natural debido al proceso de nucleación heterogénea de los cristales ferroeléctricos dentro de los poros del silicio poroso genera un anclaje mecánico de dichos cristales confinados dentro de los poros. Esto impide que el proceso de modulación óptica con la temperatura sea reversible en intervalos de tiempo razonables para el desarrollo de dispositivos. Empero, considerando la mejor infiltración y respuesta del  $LiNbO_3$  que del  $BaTiO_3$ , a futuro se propone investigar este tipo de compósitos aprovechando además las propiedades ópticas no lineales del  $LiNbO_3$ .

## Bibliografía

- [1] Chayen, N. E., Saridakis, E., El-Bahar, R and Nemirovsky, Y. (2001). Porous silicon: an effective nucleation-inducing material for protein crystallization. *Journal of Molecular Biology*. 10.1006/jmbi.2001.4995.
- [2] Salazar-Kuri, U., Estevez, J. O. et al. Nucleation of Sub-Micrometer Protein Crystals in Square-Shaped Macroporous Silicon Structures. *Crystal Growth and design*.
- [3] Nalwa, H. S. (2000). *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. San Diego, USA: Academic Press.
- [4] Gaponenko, S. V. (2010). *Introduction to Nanophotonics*. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press.
- [5] Armstrong, E., and O'Dwyer, C. (2015). Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures - fundamentals and applications from optics to energy storage. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(24), 6109-6143. <https://doi.org/10.1039/c5tc01083g>.
- [6] Yablonovitch, E. (1987). Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Physical Review Letters*, 58(20), 2059-2062.
- [7] John, S. (1987). Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices. *Physical Review Letters*, 58(23), 2486-2489.
- [8] Uhlir, A. (1956). Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, 35, 333-347.
- [9] Zhang, G. X. (2006). *Porous silicon: Morphology and formation mechanisms*. Springer Science, 36, 65-133.
- [10] Canham, L. T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10), 1046-1048. <http://doi.org/10.1063/1.103561>.

- [11] Hummel, R. E, Morrone, A., Ludwing, M., and Chang, S. S. (1993). On the origin of photoluminescence in sparkeroled (porous) silicon. *Applied Physics Letters*, 63, 2771-2773. <https://doi.org/10.1063/1.110792>.
- [12] Koker, L., and Kolasinski, K. W. (2000). Photoelectrochemical etching of Si and porous Si in aqueous HF. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 277-281. <https://doi.org/10.1039/A908383I>.
- [13] Marso, M., Wolter, M., Arens-Fischer, R., and Lüth, H. (2001). Fabrication of laterally displaced porous silicon filters. *Thin Solid Films*, 382(1-2), 218-221. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)01762-4](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)01762-4).
- [14] Carstensen, J., Christophersen, M., Lölkes, S., Ossei-Wusu, . . . Föll, H. (2005). Large area etching for porous semiconductors. *physica status solidi (c)*, 2(9), 3339-3343. <https://doi.org/10.1002/pssc.200461159>.
- [15] Canham, L. T. (1997). *Properties of porous silicon*. London, United Kingdom: INSPEC, IEE.
- [16] Lehmann, V. *Electrochemistry of silicon: Instrumentation. Science, Materials and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [17] Bisi, O., Ossicini, S., and Pavesi, L. (2000). Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38, 1-126.
- [18] Ouyang, H. and Fauchet P. M. (2005). *Biosensing using Porous Silicon Photonic Bandgap Structures. Photonic Crystals and Photonic Crystal Fibers for Sensing Applications*, 10.1117/12.629961
- [19] Antunez, E. E., Salazar-Kuri, U., Estevez, J. O., Campos, J., Basurto, M. A., Jiménez Sandoval, S., and Agarwal, V. (2015). Porous silicon-VO<sub>2</sub> based hybrids as possible optical temperature sensor: Wavelength-dependent optical switching from visible to near-infrared range. *Journal of Applied Physics*, 118(13), 134503. <https://doi.org/10.1063/1.4932023>.
- [20] Newnham, R. E. (s.f.). *Structure-Property Relations*. University Park, PA, USA: Springer-Verlang.
- [21] Xu, Y. (1991). *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Amsterdam, Netherlands: North-Holland.
- [22] Strukov, B. A., and Levanyuk, A. P. (1998). *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-60293-1>

- [23] Caballero, A. C., Fernandez, J. F., Duran, P., and Moure, C. (1994). Titanato de bario cerámico. BOL. SOC. ESf. CERAM. VIDR, 33(1), 5–21.
- [24] Weis, R. S., and Gaylord, T. K. (1985). Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. Applied Physics A Solids and Surfaces, 37(4), 191–203. <https://doi.org/10.1007/bf00614817>
- [25] Prezas, P. R., and Graça, M. P. (2016). Structural Characterization of Lithium Niobate Nanoparticles Prepared by the Sol-Gel Process, Using X-Ray and Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences, . <https://doi.org/10.5772/64395>
- [26] Estevez, J. O., Arriaga, J., Blas, A. M., and Agarwal, V. (2008). Omnidirectional photonic bandgaps in porous silicon based mirrors with a Gaussian profile refractive index. Applied Physics Letters, 93(19), 191915. <https://doi.org/10.1063/1.3028073>.
- [27] Estevez, J. O., Arriaga, J., Méndez Blas, A., and Agarwal, V. (2009). Enlargement of omnidirectional photonic bandgap in porous silicon dielectric mirrors with a Gaussian profile refractive index. Applied Physics Letters, 94(6), 061914. <https://doi.org/10.1063/1.3081113>.
- [28] Pochi Yeh. (1998) Optical Waves in Layered Media. Jhon Wiley and Sons.
- [29] Sailor, M. J. (2012). Porous Silicon in Practice. Preparation, Characterization and Applications. Weinheim, Germany: Wily-Vch.
- [30] Brinker, C. J., and Scherer, G. W. (1990). Sol-Gel Science. The Physical and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego, CA, USA: Academic Press, Inc..
- [31] Pechini M.P. (1967) Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent 3, 330, 697.
- [32] Sakka, S., and Kozuka, H. Sol-Gel Science and Technology. Processing Characterization an Applications: Kluwer Academic Publishers.
- [33] Salazar-Kuri, U., Estevez, J., Silva-González, N., Pal, U., and Mendoza, M. (2017). Structure and magnetic properties of the  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ - $\text{BaTiO}_3$  core-shell nanoparticles.

- Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 442, 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.126>
- [34] Graça, M. P. F., Prezas, P. R., Costa, M. M., and Valente, M. A. (2012). Structural and dielectric characterization of LiNbO<sub>3</sub> nano-size powders obtained by Pechini method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64(1), 78–85. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2829-0>.
- [35] Acquaroli, L. N. (2009). Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado. Argentina: Universidad Nacional del Litoral.
- [36] Hecht, E. (2002). *Optics* (4<sup>a</sup> ed.). San Francisco CA, USA: Addison Wesley.
- [37] Turrell, G. (1996). *Raman Microscopy Developments and Applications*. San Diego CA, USA: Elsevier.
- [38] Zhou, W., and Wang, Z. L. (2006). *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. New York, USA: Springer.
- [39] Williams, D. B, and Carter, C. B. (s.f.). *Transmission Electron Microscopy*. New York, USA: Plenum.
- [40] Ewald, P. P. (1962). Fifty years of X-ray diffraction. Netherlands: International Union of Crystallography.
- [41] Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray Diffraction* (2<sup>a</sup> ed.). University of Notre Dame: Addison-Wesley Publishing Company, Inc..
- [42] Garcia-Hernandez, M., Garcia-Murillo, A., Carrillo-Romo, F., Jaramillo-Vigueras, D., Chadeyron, G., De la Rosa, E., and Boyer, D. (2009). Eu-Doped BaTiO<sub>3</sub> Powder and Film from Sol-Gel Process with Polyvinylpyrrolidone Additive. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(9), 4088-4101. <https://doi.org/10.3390/ijms10094088>.
- [43] Ikegami, S. (1964). Raman Spectrum of BaTiO<sub>3</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19(1), 46-51.
- [44] Borowicz, P., Latek, M., Rzodkiewicz, W., Laszcz, A., Czerwinski, A., and Ratajczak, J. (2012). Deep-ultraviolet Raman investigation of silicon oxide: thin film on silicon substrate versus bulk material. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 3(4), 045003. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/045003>.

- 
- [45] Zezulová, M., Jelínek, M., Železný, V., and Kocourek, T. (2011). Study of thin films of LiNbO<sub>3</sub> using FTIR and Raman spectroscopy. *Photonics, Devices, and Systems V*, . <https://doi.org/10.1117/12.910590>.
- [46] Murzina, T. V., Sychev, F. Y., Kolmychek, I. A., and Aktsipetrov, O. A. (2007). Tunable ferroelectric photonic crystals based on porous silicon templates infiltrated by sodium nitrite. *Applied Physics Letters*, 90(16), 161-120. <https://doi.org/10.1063/1.2724928>.
- [47] Ouyang, H., Striemer, C. C., and Fauchet, P. M. (2006). Quantitative analysis of the sensitivity of porous silicon optical biosensors. *Applied Physics Letters*, 88(16), 163108. <https://doi.org/10.1063/1.2196069>.
- [48] Smith D. S. and Riccius H. D. (1976). Refractive indices of lithium niobate. *Optics communications*, 17(3), 332-335.