



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESPEJOS OMNIDIRECCIONALES BASADOS
EN MULTICAPAS DE SILICIO POROSO"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)

PRESENTA:
JOSÉ OCTAVIO ESTEVEZ ESPINOZA

ASESOR(ES):
DR. JESÚS ARRIAGA RODRÍGUEZ

MAYO DE 2009

Agradecimientos

A mi asesor, Dr. Jesús Arriaga Rodríguez, por sus consejos y apoyo para el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Antonio Méndez Blas, por sus consejos y apoyo para el desarrollo de esta tesis.

A la Dra. Vivechana Agarwal, por sus consejos y apoyo para el desarrollo de esta tesis.

A mis padres y hermanos.

A mis amigos y compañeros del Instituto.

El desarrollo de este trabajo fue posible gracias al apoyo económico de:

Proyecto PROMEP No. BUAP-PTC-133.

Resumen

En este trabajo se presentan resultados teóricos y experimentales para cristales fotónicos unidimensionales fabricados a base de silicio poroso. Usando el método de la matriz de transferencia, se calculó la estructura de bandas para algunos arreglos periódicos (cristales fotónicos) unidimensionales que consisten de dos partes alternantes de materiales dieléctricos A y B con índices de refracción n_A y n_B respectivamente. El índice de refracción de la parte A varía de acuerdo a una función Gaussiana envolvente, mientras que la parte B tiene índice de refracción constante. También se estudian algunas estructuras con perfil cuadrado (arreglos periódicos de materiales dieléctricos $ABAB\dots$), así como espejos de Bragg y microcavidades (filtros de Frabry-Perot). Se seleccionaron los parámetros adecuados para obtener un rango de omnidireccionalidad en las estructuras con perfil Gaussiano para aplicaciones en la región infrarroja y visible del espectro. Además con el fin de incrementar el intervalo de omnidireccionalidad en las estructuras con perfil Gaussiano, se consideró una heteroestructura formada por una secuencia de subestructuras del mismo tipo pero con diferentes espesores D_i . Estas estructuras con perfil Gaussiano son fabricadas con el propósito de tener interfaces suaves entre las capas consecutivas que conforman la estructura y así mejorar la infiltración de algún tipo de material con posibles aplicaciones en sensores químicos y biosensores.

Contenido

Resumen	i
Contenido	iii
Introducción	1
1 Antecedentes	5
1.1 Generalidades	5
1.2 Interés por los cristales fotónicos	7
1.3 Estructuras 1D	9
1.3.1 Espejos omnidireccionales	10
1.4 Estructuras con banda prohibida fotónica a base de silicio poroso	13
1.5 Monocapas y multicapas 1D de silicio poroso	15
1.6 Aplicaciones potenciales del silicio poroso	16
2 Obtención del silicio poroso	18
2.1 Proceso de formación del silicio poroso	18
2.2 Tipos de celdas usadas para la anodización electroquímica	19
2.3 Mecanismos de anodización electroquímica	21
2.4 Química de formación del silicio poroso	22
2.5 Formación del poro	25
2.6 Características principales del silicio poroso	26
2.7 Parámetros de anodización	28
2.7.1 Dopaje del sustrato	28
2.7.2 Resistividad	28
2.7.3 Densidad de corriente	29

2.7.4	Tiempo de ataque electroquímico	29
2.7.5	Electrolito	29
2.8	Preparación de las muestras	31
2.9	Secado de las muestras	32
2.10	Estabilización del silicio poroso	33
2.11	Propiedades del silicio poroso	34
2.11.1	Propiedades químicas	34
2.11.2	Propiedades eléctricas	35
2.11.3	Propiedades ópticas	35
2.12	Caracterización del silicio poroso	37
2.12.1	Porosidad	37
2.12.2	Espesor	37
2.12.3	Índice de refracción	38
2.12.4	Métodos de aproximación del medio efectivo	39
2.13	Detalles experimentales	41
2.13.1	Celda electroquímica	41
2.13.2	Características de la celda utilizada	41
2.13.3	Electrodos	43
2.13.4	Fuente de corriente programable	43
2.13.5	Composición del electrolito	44
2.13.6	Pasos para la fabricación de silicio poroso	44
2.13.7	Caracterización por gravimetría	47
3	Análisis y diseño de las estructuras basadas en silicio poroso	49
3.1	Método de la matriz de transferencia	49
3.2	Espejos omnidireccionales	52
3.2.1	Perfil cuadrado de espejos omnidireccionales	52
3.2.2	Indices de refracción n_H y n_L	53
3.3	Estructura omnidireccional con perfil Gaussiano	54
4	Análisis y discusión general	57
4.1	Espejos de Bragg	57
4.1.1	Fabricación y caracterización de los espejos de Bragg	57
4.2	Filtro de Fabry-Perot	60

4.2.1	Fabricación y caracterización de los Filtros de Fabry-Perot	61
4.3	Espejo omnidireccional con perfil cuadrado	62
4.3.1	Simulación, fabricación y caracterización de las estructuras con perfil cuadrado	62
4.4	Cristal fotónico con perfil Gaussiano	64
4.4.1	Estructura Gaussiana en la región visible	66
4.5	Heteroestructura con perfil Gaussiano	67
	Conclusiones	69
	Bibliografía	72

Introducción

La propagación de ondas electromagnéticas en un medio periódico fue estudiada primeramente por Lord Rayleigh en 1887, en conexión con las peculiares propiedades reflectivas de un mineral cristalino con planos periódicos. Estos corresponden a cristales fotónicos unidimensionales. También identificó el hecho de que tienen una estrecha banda prohibida impidiendo la propagación de la luz en el medio. Esta banda prohibida es dependiente del ángulo debido a las diferentes periodicidades experimentadas por la luz propagándose en diferentes direcciones, produciendo un color reflejado que varía con la dirección de propagación. Un efecto similar es responsable de muchos otros colores iridiscentes en la naturaleza, tales como las alas de la mariposa, las conchas de abulón y algunos helechos tropicales. Aunque las películas multicapas recibieron un intensivo estudio en el siguiente siglo, no fue sino hasta 1987, cuando Eli Yablonovitch y Sajeev John unieron las herramientas del electromagnetismo clásico y la física del estado sólido dando origen al campo de los llamados cristales fotónicos. El primero de ellos al tratar de inhibir la emisión espontánea de los electrones en semiconductores, mientras que el segundo al estudiar los efectos de localización de la luz en sistemas desordenados [1, 2]. Fue entonces cuando surgió el concepto de banda prohibida fotónica omnidireccional (Omnidirectional Photonic Band Gap, OPBG por sus siglas en inglés) en dos y tres dimensiones. Esta generalización, la cual inspiró el nombre de “cristal fotónico”, condujo a muchos desarrollos subsecuentes en su fabricación, teoría y aplicaciones.

Para comprender mejor a los cristales fotónicos (CFs), hacemos una analogía con nuestros exitosos materiales electrónicos. Un cristal es un arreglo periódico de átomos o moléculas; esto es, la red cristalina resulta cuando un pequeño bloque de átomos o moléculas es repetido en el espacio. Un cristal por consiguiente, presenta un potencial periódico a un electrón propagándose a través de éste y la geometría del cristal dicta muchas de las propiedades de conducción del material. En particular, la red puede introducir zonas prohibidas dentro de la estructura de bandas de energía del cristal, de manera que (debido a la difracción de Bragg proveniente de los átomos) los electrones no pueden propagarse con ciertas energías y en ciertas direcciones. Si el potencial de la red es bastante fuerte la banda prohibida puede extenderse a todas las direcciones, resultando en una banda prohibida electrónica completa. Por ejemplo, un semiconductor tiene una banda prohibida electrónica completa entre la banda de energía de valencia y la banda de

energía de conducción. El análogo óptico es el CF, en el cual el “potencial” periódico es debido a una red de medios dieléctricos macroscópicos en lugar de átomos. Si las constantes dieléctricas de los materiales en el cristal son bastante diferentes y la absorción de la luz por el material es mínima, entonces las dispersiones en las interfases pueden producir muchos de los fenómenos para los fotones (modos de luz) como el potencial atómico lo hace para los electrones. Una solución al problema de manipulación y control óptico es por consiguiente un cristal fotónico, un medio periódico dieléctrico con baja absorción. En particular, podemos diseñar y construir CFs con bandas prohibidas fotónicas impidiendo que la luz se propague en ciertas direcciones con frecuencias específicas. Los cristales fotónicos no solo pueden imitar las propiedades de las guías de ondas y cavidades, sino que también pueden ser escalables y aplicables a un rango amplio de frecuencias. Podemos construir un CF de una geometría dada con dimensiones de milímetros para control de micro-ondas o con dimensiones de micras para el control en el infrarrojo. Otro dispositivo óptico ampliamente usado es el espejo dieléctrico, el familiar “arreglo de cuarto de onda” de capas alternantes de diferentes materiales dieléctricos. La luz con longitud de onda apropiada, cuando incide sobre tal material periódico, es completamente reflejada. La razón es que la onda de luz es dispersada en las interfases de las capas y si el espaciado es justamente el correcto, las múltiples dispersiones de las ondas interfieren destructivamente dentro del material. Este hecho forma las bases de muchos dispositivos, incluyendo espejos dieléctricos, filtros dieléctricos de Fabry-Perot, etc. Todos estos sistemas contienen dieléctricos de baja pérdida que son periódicos en una dimensión (1D). Así por nuestra definición, éstos son CFs-1D. Sin embargo, mientras que tales espejos son ampliamente utilizados, sólo reflejan luz a incidencia normal o cercanamente normal al material periódico. Si para algún rango de frecuencias un CF refleja luz de cualquier polarización incidente a cualquier ángulo decimos que el cristal tiene una banda prohibida fotónica completa. En tal cristal no hay modos de luz que puedan propagarse si tienen una frecuencia dentro de aquel rango. Un espejo dieléctrico simple no puede tener una banda prohibida fotónica completa porque las dispersiones ocurren sólo a lo largo de un eje. Para crear un material con una banda prohibida fotónica completa debemos fijar el contraste dieléctrico en una red que es periódica a lo largo de tres ejes [3].

En este trabajo, sólo nos enfocaremos al estudio de estructuras fotónicas en una dimensión. Recientemente se han fabricado este tipo de estructuras periódicas a base de silicio poroso (SP) por medio de anodización electroquímica, debido a que es una técnica

barata y sencilla de desarrollar. Se ha establecido que los principales parámetros que fijan las características obtenidas por medio de anodización electroquímica son: la composición del electrolito, la densidad de corriente aplicada, y el tiempo de aplicación de la corriente. Mientras el tiempo determina el espesor de la capa porosa, la corriente determina la porosidad o equivalentemente, el índice de refracción. Debido a que la disolución del silicio solo ocurre en las puntas de los poros, en la interfase entre el substrato de silicio y el electrolito, la capa de SP ya formada no es afectada por las subsecuentes condiciones de fabricación (corriente y espesor de la siguiente capa porosa). Por consiguiente, cualquier tipo de perfil de porosidad o equivalentemente índice de refracción puede ser considerado para su fabricación.

En este contexto, esta Tesis se enfoca sobre el estudio de dispositivos ópticos de multicapas dieléctricas 1D a base de SP. Para lograr este objetivo, se realizaron diferentes etapas. Primeramente, se desarrolló el estudio teórico de multicapas considerando estructuras periódicas donde el índice de refracción de alguna de las partes que conforman la celda unitaria (periodo de la estructura) varía de acuerdo a la envolvente de una función Gaussiana. Con las simulaciones obtenidas aplicando el método de la matriz de transferencia, estudiamos la posibilidad de diseñar estos dispositivos ópticos usando SP. Una vez simulada y diseñada la estructura de multicapas de SP, procedimos a su fabricación. Para este propósito, un sistema de crecimiento electroquímico para SP se estableció y calibró previamente. Finalmente, las multicapas de SP fueron estabilizadas y caracterizadas para determinar sus propiedades ópticas. Todos estos pasos fueron necesarios para lograr nuestro objetivo principal y final: la fabricación de un espejo con una banda prohibida omnidireccional lo más grande posible, usando al silicio poroso para este fin.

La presente Tesis está organizada de la siguiente manera: En el Capítulo 1 se explican algunos de los conceptos más importantes de los cristales fotónicos. También se menciona el interés que han generado estas estructuras fotónicas y sus amplias y novedosas aplicaciones cuando estas se fabrican a base de silicio poroso. En el Capítulo 2 se detalla el proceso de fabricación del silicio poroso por el método de anodización electroquímica, en donde se exponen los parámetros principales que involucran la generación de las capas porosas. También se detallan algunas técnicas para la caracterización de dichas capas porosas y se describen los pasos experimentales empleados para generar las multicapas de silicio poroso. En el Capítulo 3 se describe el método de la matriz de trans-

ferencia aplicado a las estructuras de multicapas y también se analiza la estructura de bandas de los principales dispositivos ópticos estudiados en este trabajo, considerando los parámetros óptimos que muestran un rango de omnidireccionalidad en tales dispositivos. En el Capítulo 4 se analizan y discuten los resultados obtenidos para todas las estructuras estudiadas en este trabajo. Se presentan espectros de reflectancia experimental y teórica para algunas estructuras, así como también algunas imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las estructuras fabricadas que muestran la morfología y la calidad de las capas generadas. Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Generalidades

Con el fin de construir dispositivos cada vez más rápidos para la transferencia de información, en los últimos años ha surgido un gran interés por controlar las propiedades ópticas de los materiales. Ésto ha dado origen al campo de los cristales fotónicos. Los CFs son materiales ópticos novedosos que poseen características que no se encuentran en los materiales convencionales. Son candidatos prometedores para realizar todas la funciones ópticas de circuitos ópticos integrados o componentes de fibras ópticas. A diferencia de los cristales naturales o cristales semiconductores, los CFs son estructuras periódicas artificiales. Para determinadas combinaciones de los materiales y determinadas geometrías, es posible obtener regiones de frecuencia prohibida para la propagación de las ondas electromagnéticas. Los cristales fotónicos fueron propuestos por Eli Yablonovitch y Sajeev John [1, 2]. Muchas de las propiedades de los CFs se deducen a partir de su estructura de bandas, de la misma forma que en los semiconductores se deduce para los electrones [3, 4, 5]. En los CFs, la variación periódica de la constante dieléctrica, debido a la repetición periódica de los materiales, es la que juega el papel equivalente al potencial periódico de los semiconductores. En el caso de los cristales fotónicos bidimensionales, la forma compleja de su estructura de bandas da origen a nuevos e interesantes fenómenos abriendo un campo conocido como óptica cristalina fotónica. Esto ha permitido la fabricación de superprismas y supercolimadores [6, 7]. Un prisma fabricado con un CF es muy sensible a la variación tanto de la dirección de incidencia como de la longitud de onda de

la radiación electromagnética, obteniéndose en algunos casos y al aplicar directamente la ley de *Snell*, índices de refracción negativos [8, 9]. La propiedad más importante de los cristales fotónicos es su banda prohibida fotónica, ya que ésta impone fuertes condiciones sobre la propagación de la radiación electromagnética dentro de la estructura.

Recientemente se ha demostrado, tanto de forma teórica como experimental, que se pueden construir espejos omnidireccionales usando cristales fotónicos unidimensionales [10]. Los espejos omnidireccionales son espejos dieléctricos que tienen la propiedad de reflejar completamente la radiación incidente independientemente de su ángulo de incidencia y polarización [11, 12]. Sin embargo, ya que los cristales fotónicos unidimensionales no poseen una banda prohibida fotónica completa para todos los valores del vector de onda, la propiedad de reflexión omnidireccional requiere que la luz incida ya sea desde el vacío o desde un medio con un índice de refracción menor al de cualquiera de los materiales que forman la estructura [13].

La forma más sencilla de generar un cristal fotónico unidimensional es construir una superred dieléctrica mediante la repetición periódica de dos materiales con diferente índice de refracción. Este tipo de estructuras presentan una alta reflectividad sobre un rango ancho de longitudes de onda, si tanto los índices de refracción como los grosores de las capas constituyentes se seleccionan adecuadamente. De todos los materiales considerados en la fabricación de este tipo de estructuras, el silicio es el que recientemente más ha llamado la atención de los investigadores debido a su potencialidad para utilizarlo en dispositivos optoelectrónicos. Se han fabricado ya los primeros espejos omnidireccionales a base de silicio. En esta estructura, la variación periódica de índices de refracción se consigue mediante la variación periódica de capas de silicio con diferente porosidad [14, 15, 16]. La porosidad del silicio es una cantidad que puede controlarse con bastante precisión durante el proceso de fabricación por ataque electroquímico [17, 18] permitiendo obtener un amplio rango de índices de refracción (aproximadamente de 1.2 a 2.8). También es posible variar la banda prohibida fotónica utilizando un índice de refracción que varíe de acuerdo a una cierta función envolvente [19]. Debido a que el rango de banda prohibida fotónica omnidireccional es muy limitada para las estructuras unidimensionales fabricadas a partir del silicio poroso, las preguntas que trataremos de resolver en el siguiente trabajo son: ¿De qué manera se puede aumentar el ancho de ésta banda prohibida fotónica omnidireccional?, ¿Cuál es la estructura más eficiente para conseguir el mayor rango

omnidireccional en espejos de silicio poroso?

1.2 Interés por los cristales fotónicos

En la década pasada surgió un gran interés en el uso de cristales fotónicos como un nuevo material que puede ser usado para el control de ondas electromagnéticas. Varias aplicaciones han sido propuestas y demostradas para CFs unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales. Por ejemplo, la localización de la luz en sistemas con defectos fue investigada teórica y experimentalmente [20]. Este tipo de fenómeno que ocurre en los cristales fotónicos también lo encontramos en la naturaleza. Miles de años en la evolución de algunas especies ha generado este tipo de estructuras en muchos sistemas vivos tales como insectos, mariposas, conchas de mar y algunas plantas. La figura 1.1 muestra algunas fotos con sus respectivas imágenes TEM (Microscopía Electrónica de Trasmisión) de CFs en la naturaleza. La mayoría de estas estructuras tienen arreglos periódicos en dos dimensiones como se observa en las imágenes de TEM.

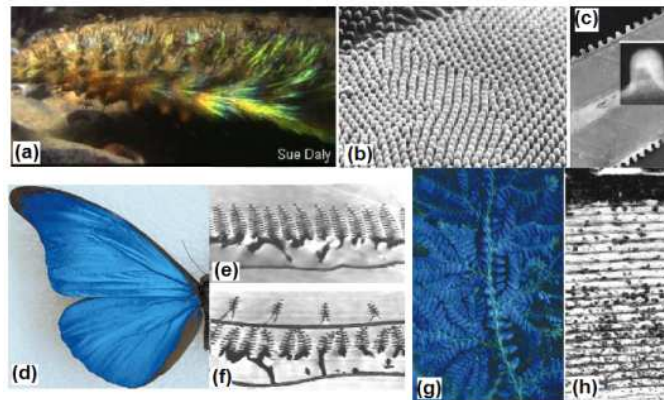


Figura 1.1: Estructuras fotónicas en la naturaleza: (a) gusano con arreglos estructurales que reflejan la luz en la región visible. (b) Arreglo antirreflejante de chupones sobre la superficie del ojo de un lepidóptero que parecen idénticos a aquellos encontrados sobre (c) las alas transparentes de ciertos halcones. (d) Color azul real de ala de una mariposa (*M. rhetenor*). (e) Imagen TEM de la sección transversal de la ala de mariposa (*M. rhetenor*). (f) Imagen TEM de la sección transversal de la especie *M. didius*. (g) Iridiscencia azul del helecho tropical de los montes (del género *Selaginella*). (h) Imagen TEM de la sección transversal de una hoja joven de la planta *Diplazium Tomentosum*. Figuras tomadas de [21, 22]

Las multicapas dieléctricas pueden ser omnidireccionales en regiones específicas de lon-

gitudes de onda [3], con la ventaja sobre los espejos metálicos simples de ser no dispersivos y no absorbentes en la región infrarroja y visible del espectro [10]. Alternando capas de materiales dieléctricos con dos constantes dieléctricas diferentes se obtiene el CF más simple posible [23]. Debido a la versatilidad natural del SP, éste se ha establecido como un material prometedor para aplicaciones fotónicas [24] debido a que ofrece la posibilidad de fabricar capas con índices de refracción seleccionables, esto es, constante dieléctrica y espesor elegibles, ambos en un amplio rango, como una función de los parámetros de fabricación. A las estructuras fotónicas unidimensionales a base de SP se les han encontrado muchas aplicaciones tales como espejos dieléctricos [25], guías de onda [26], sensores [27] y muchos otros dispositivos [28].

Los espejos omnidireccionales para el rango del infrarrojo cercano basados en SP fueron reportados por Bruyant en 2003 [14] en dos tipos de estructuras: periódica simple y estructura periódica donde el espesor aumenta gradualmente “*chirped*” (nombrada en inglés) tal que el espesor de las bicapas subsecuentes a la primera bicapa son 3.5% más largas. Además de los trabajos mencionados arriba, un estudio teórico, para agrandar el rango de omnidireccionalidad fotónica de tales estructuras, fué realizado por Xifré-Pérez en 2005 [15]. Posteriormente J. Arriaga [19] demostró teóricamente la presencia de una banda prohibida fotónica omnidireccional en estructuras a base de SP con índices de refracción modulados por una envolvente Gaussiana.

1.3 Estructuras 1D

En el sentido estricto, un CF-1D es un sistema periódico a lo largo de una cierta dirección e infinitamente extenso en las dos direcciones perpendiculares. Así por ejemplo un CF-1D puede ser un arreglo periódico de capas de cuarto de onda ($\lambda/4$), conocidos durante muchas décadas como espejos dieléctricos o reflectores de Bragg. Su generalización, es decir, arreglos que no son completamente periódicos “*chirped mirrors*” [29], también son espejos comercialmente disponibles para muchas aplicaciones en cavidades laser [30]. Un defecto en el arreglo de cuarto de onda conduce al filtro óptico de Fabry-Perot, el cual es también un producto comercial fácilmente disponible del que sólo se muestran algunos resultados experimentales de una estructura de este tipo fabricada en el laboratorio. En seguida, discutiremos algunas estructuras estrictamente 1D que ya han sido realizadas experimentalmente. La figura 1.2 muestra un esquema típico de un CF en 1D, así como también en 2D y 3D respectivamente. La figura 1.3 muestra algunos ejemplos de CFs en una dimensión fabricados con silicio poroso, arreglos periódicos bidimensionales que funcionan como guías de onda y estructuras fotónicas con arreglos 3D encontradas en la naturaleza. En la figura 1.4 se muestran algunas de las principales aplicaciones de los CFs.

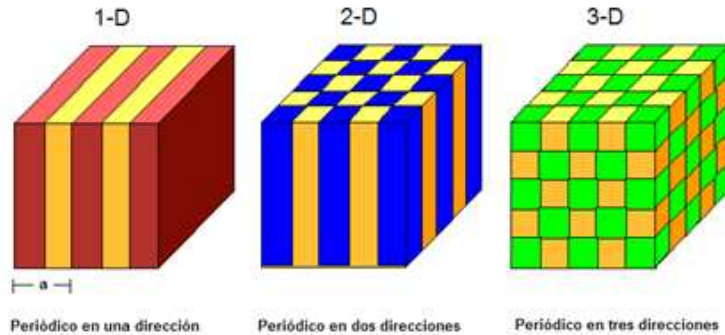


Figura 1.2: Esquema de CFs en una, dos y tres dimensiones. Los colores diferentes representan materiales con diferente constante dieléctrica. Una de las propiedades de un CF es la periodicidad del material a lo largo de uno o más ejes. Figuras tomadas de [10]

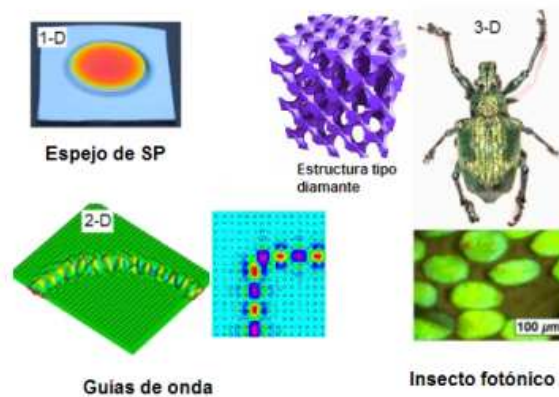


Figura 1.3: Ejemplos de cristales fotónicos en una, dos y tres dimensiones.

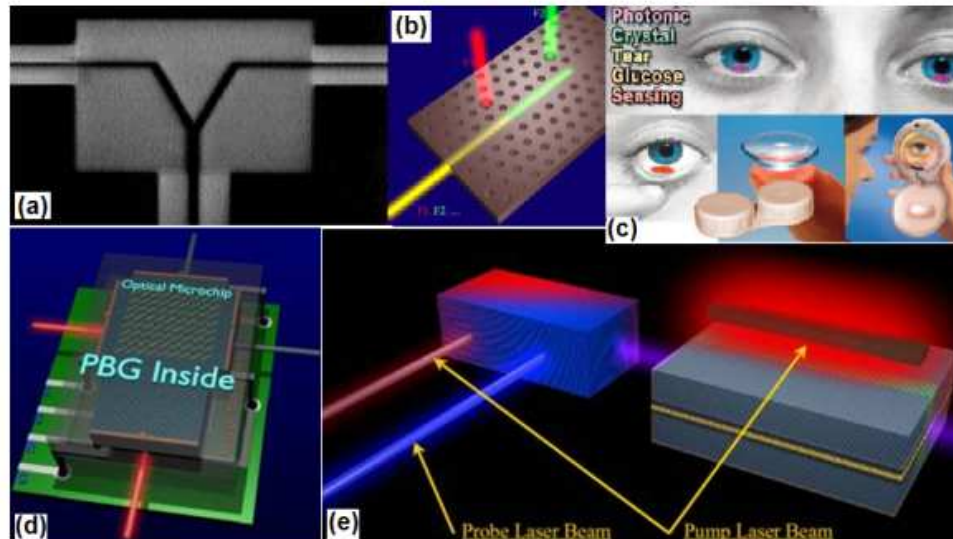


Figura 1.4: Aplicaciones de los cristales fotónicos: (a) guías de ondas, (b) filtros ópticos, (c) sensor de glucosa en lágrimas, d) microchip óptico y (e) transistores ópticos [31].

1.3.1 Espejos omnidireccionales

Consideremos un material con capas alternantes de índices de refracción alto y bajo, con espesor óptico de las capas $\lambda/4$. Para ondas que se propagan a lo largo de la dirección de periodicidad del material puede existir una banda prohibida fotónica. Para propagación de la luz dentro de la estructura bajo un cierto ángulo de incidencia con respecto a la normal, la posición del ancho de banda se recorre hacia el azul.

La propiedad de reflejar luz a un ángulo de incidencia arbitrario para algunas estructuras dieléctricas se asocia con la existencia de una banda prohibida fotónica completa [10], la cual puede existir únicamente en un sistema con una función dieléctrica que es periódica a lo largo de tres direcciones ortogonales. Sin embargo, un estudio teórico más reciente predijo que una condición para lograr la reflexión en un sistema periódico en una dimensión, es la existencia de un traslape en el régimen de la banda prohibida en el espacio fase por arriba del cono de luz del medio desde donde es lanzada la onda electromagnética (medio homogéneo) [32].

Para entender mejor el comportamiento de un CF-1D, consideremos un sistema periódico, donde la luz es lanzada desde un medio homogéneo caracterizado por un índice de refracción n_0 (tal como el aire con $n_0=1$). El sistema genérico es descrito por el perfil de índices de refracción (perfil cuadrado) como se muestra en la figura 1.5a donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de las capas con espesores d_1 y d_2 respectivamente. $d_1+d_2=a$ es el grosor de la celda unitaria, siendo a la constante de red.

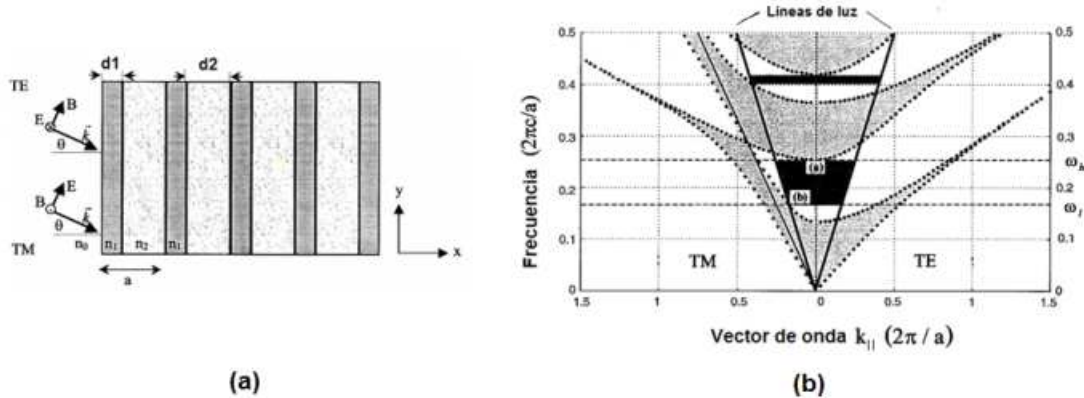


Figura 1.5: (a) Esquema de un sistema de multicapas. n_1 , n_2 y d_1 , d_2 son los índices de refracción y espesores de la bicapa a , respectivamente, K el vector de onda incidente y la convención de modos electromagnéticos TE y TM. E y B son los campos eléctrico y magnético respectivamente. (b) Estructura de bandas proyectada de un estructura de multicapas junto con la línea de luz y la línea de Brewster, mostrando un rango de reflectancia omnidireccional en el primero y segundo armónico. Las áreas grises son estados que se propagan; las áreas blancas son estados evanescentes; y las zonas oscuras son el rango de reflectividad omnidireccional. Los parámetros del sistema son: $n_1=4.6$ y $n_2=1.6$, con un radio de espesor $d_2/d_1= 1.6/0.8$ [10].

La onda incidente tiene vector de onda $K=k_x\hat{e}_x+k_y\hat{e}_y$ y una frecuencia $\omega =c|k|/n_0$, donde \hat{e}_x y \hat{e}_y son los vectores unitarios en la dirección x y y respectivamente y c es la

velocidad de la luz en el vacío. El vector de onda junto con la normal a la estructura periódica definen un plano de simetría que nos permite distinguir entre dos modos electromagnéticos independientes: modo transversal eléctrico (TE) o polarización s y modo transversal magnético (TM) o polarización p . Para el modo TE, el campo eléctrico es perpendicular al plano, así como el campo magnético es para el modo TM (ver figura 1.5a).

La dirección del campo eléctrico para el modo TE (o el campo magnético para el modo TM) en una capa particular dentro de la estructura puede ser escrita como una suma de dos ondas planas viajando en direcciones opuestas. Las amplitudes de las dos ondas planas en una capa particular de una celda están relacionadas con las amplitudes en la misma capa de una celda adyacente por una matriz unitaria de traslación $U^{(\alpha)}$ de 2×2 . Este método se describe brevemente en el Capítulo 3.

En una estructura con un número infinito de capas, la simetría traslacional a lo largo de la dirección perpendicular a las capas produce soluciones con ondas de Bloch de la forma:

$$E_K(x, y) = E_K(x) \exp(iKx) \exp(ik_y y), \quad (1.1)$$

donde $E_K(x, y)$ es una componente de campo, $E_K(x)$ es una función periódica con un periodo a y K es el número de onda de Bloch dado por [10],

$$K = \frac{i}{a} \ln\left(\frac{1}{2} \text{Tr}(U^{(\alpha)}) \pm \left\{ \frac{1}{4} [\text{Tr}(U^{(\alpha)})]^2 - 1 \right\}^{\frac{1}{2}}\right). \quad (1.2)$$

Las soluciones del sistema infinito pueden ser ondas propagándose o evanescentes, correspondientes a valores de onda de Bloch reales o imaginarios respectivamente. La solución de la ecuación (1.2) define la estructura de bandas para el sistema infinito $\omega(K, k_y)$. Es conveniente mostrar las soluciones de la estructura infinita proyectando la función $\omega(K, k_y)$ sobre el plano ω - k_y . Un ejemplo de tal proyección se muestra en la figura 1.5b, donde el vector de onda k_y (o vector de onda $k_{||}$) es el vector de onda paralelo a la superficie de las capas. Las áreas grises son estados que se propagan en la estructura, y corresponden a valores de K estrictamente reales, mientras que las áreas blancas representan regiones que contienen estados evanescentes. La forma proyectada de la estructura de bandas para la película multicapas puede ser entendida intuitivamente. En $k_y=0$, la

banda prohibida para ondas propagándose a incidencia normal es recuperada. Para $k_y > 0$, las bandas se curvan hacia arriba en frecuencia. Para $k_y \rightarrow \infty$, los modos llegan a estar fuertemente confinados en las capas con índice de refracción alto y no se acoplan entre las capas (y son por consiguiente independientes de k_x).

Para una estructura finita la simetría traslacional en la dirección paralela a las capas es preservada, mientras que en la dirección perpendicular a las capas esta se rompe. En regiones donde K es imaginario el campo electromagnético es fuertemente atenuado. Conforme el número de capas se incrementa el coeficiente de transmisión para esta región decrece exponencialmente, mientras que la reflectividad se aproxima a la unidad.

Debido a que estamos interesados en ondas que se originan desde medios homogéneos externos a la estructura periódica, sólo nos enfocaremos a la porción del espacio fase que está por arriba de la línea de luz. Las ondas que se originan desde medios homogéneos satisfacen la condición $\omega \geq ck_y/n_0$, donde n_0 es el índice de refracción del medio homogéneo y por consiguiente éstas deben de residir por arriba de la línea de luz ($\omega = ck_y/n_0$). Estados del medio homogéneo con $k_y = 0$ corresponden a incidencia normal y aquellos que caen sobre la línea $\omega = ck_y/n_0$ con $k_x = 0$ son incidentes con un ángulo de 90° .

El criterio necesario y suficiente para la reflectividad omnidireccional a una frecuencia dada, es que no existan estados que se transmitan en la estructura dentro del cono de luz, este criterio se cumple para el rango de frecuencias marcado en negro en la figura 1.5b. De hecho, el sistema mostrado descrito en la figura 1.5b expone dos rangos de reflectividad omnidireccional. El rango omnidireccional es definido arriba por el borde de la banda a incidencia normal $\omega_{max}(k_x = \pi/a, k_y = 0, \text{ punto } a \text{ en la figura 1.5b})$ y por abajo, por la intersección de la parte superior del modo TM permitido del borde de la banda con la línea de luz $\omega_{min}(k_x = \pi/a, k_y = \omega_{min}/c, \text{ punto } b \text{ en la figura 1.5b})$ [10].

1.4 Estructuras con banda prohibida fotónica a base de silicio poroso

Estructuras tales como espejos de Bragg, microcavidades, filtros rugate [33] y otras estructuras complejas [34] fabricadas con silicio poroso ya han sido reportadas. El funcionamiento del espejo de Bragg ya se mencionó previamente. Una microcavidad consiste

de dos espejos de Bragg y un defecto de capa que rompe la periodicidad del perfil de índices de refracción. Los espejos de Bragg (en los extremos de la capa activa), en la microcavidad actúan como un confinador de fotones 1D de la luz emitida espontáneamente de la capa activa central. Es en esta capa donde el acoplamiento de las transiciones excitónicas con los modos fotónicos deberían ser modificados (inhibidos o mejorados). El espectro de reflectancia de una microcavidad con un espesor óptico de la capa activa de media longitud de onda es caracterizado por una caída resonante en el ancho de banda. La longitud de onda de resonancia es determinada por $\lambda_c = mn_c d$, donde m es el orden de la resonancia, n_c el índice de refracción de la capa activa y d el espesor.

El factor de calidad Q en una microcavidad, definido por $Q = \lambda_0/\Delta\lambda$, donde λ_0 es la longitud de onda de la caída de resonancia y $\Delta\lambda$ el ancho de la resonancia a la mitad del punto máximo (FWHM por sus siglas en inglés), se usa para evaluar la eficiencia de la luz confinada dentro de una estructura de este tipo. El factor Q se incrementa cuando el número de periodos en los espejos de Bragg se incrementa y también cuando el contraste de índices de refracción entre las capas aumenta. Un esquema típico de una microcavidad a base de silicio poroso se muestra en la figura 1.6, donde se muestra también el espectro de reflectancia de esta estructura pero con la infiltración de cristales líquidos en la zona activa de la estructura.

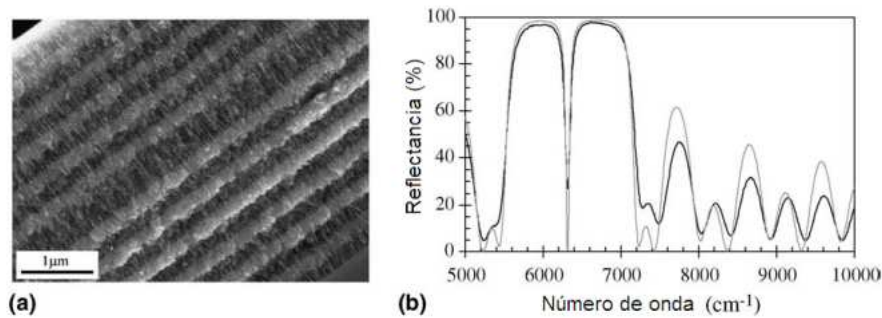


Figura 1.6: (a) Imagen SEM de una microcavidad 1D de SP. La microcavidad tiene 5.5 periodos como espejo de Bragg por arriba de la zona activa, con capas alternantes de 50% y 75% de porosidad respectivamente. La porosidad de la capa central de espesor óptico de $\lambda/2$ es de 75% y 6 periodos en el espejo de Bragg de abajo. (b) Espectro de reflectancia medido (negro) y calculado (gris) de la microcavidad mostrada en (a), cuando se le infiltran cristales líquidos [35].

1.5 Monocapas y multicapas 1D de silicio poroso

La posibilidad de formar estructuras con monocapas o multicapas a base de silicio poroso mediante el método de anodización electroquímica es relativamente simple. Para la formación de diferentes capas la influencia de los parámetros de ataque son cruciales, ya que si requerimos de una capa porosa con un determinado tamaño promedio del poro debemos usar una determinada resistividad y un determinado tipo de obleas, así como también una concentración específica de ácido fluorhídrico (HF). Existen básicamente dos tipos de multicapas de SP [36]. En el primer tipo de multicapas, la densidad de corriente se cambia durante la anodización; mientras que en el segundo tipo, el cambio en la porosidad es determinado cambiando el nivel de dopaje de la oblea. El segundo tipo produce interfaces afiladas [37]; por esta razón, el primer tipo de multicapas es el más común. Al cambiar la densidad de corriente en el proceso de anodización es posible variar la porosidad y por consiguiente el índice de refracción. La figura 1.7 muestra una representación de estructuras de monocapa y multicapas de SP obtenidas al modificar las densidades de corriente y los tiempos de ataque en el proceso electroquímico.

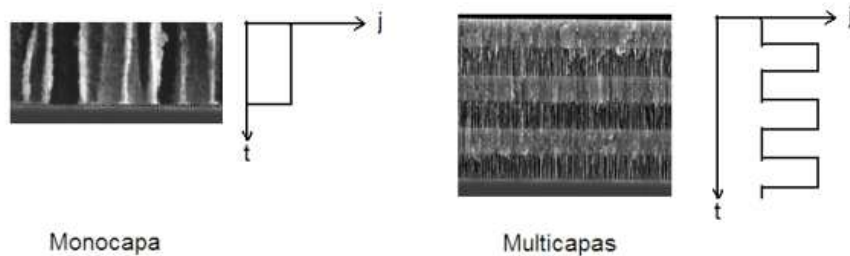


Figura 1.7: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la sección transversal de estructuras de monocapa y multicapas de SP. Los tiempos de anodización (t_1, t_2) y las magnitudes de las densidades de corriente (j_1, j_2) aplicadas en el proceso electroquímico corresponden directamente a los espesores y porosidades de las capas de SP que se crecen [36].

La figura 1.8 es un ejemplo de espejos de Bragg fabricados con SP y diseñados para reflejar luz en un intervalo grande de longitudes de onda. Estos espejos pueden ser usados para confinar, manipular y guiar la luz [25].

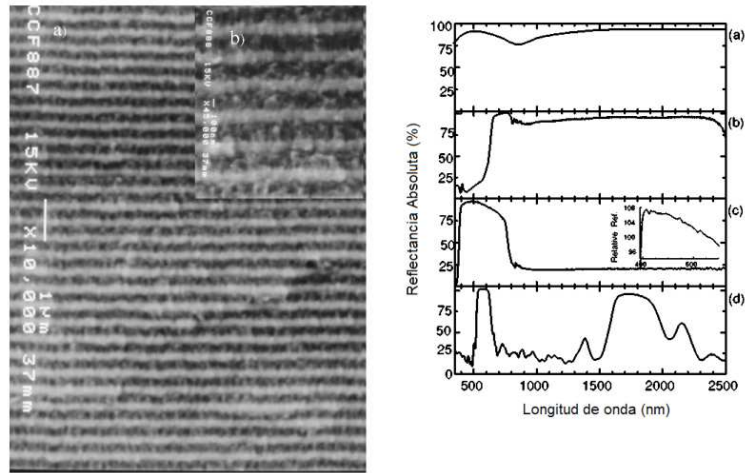


Figura 1.8: Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la sección transversal de la estructura completa de un espejo de SP. El espectro de reflectancia corresponde a una serie de espejos diseñados para reflejar la luz en un rango parcial de UV y en el rango completo visible-infrarrojo cercano [25].

1.6 Aplicaciones potenciales del silicio poroso

Como ya se ha mencionado, debido a la versatilidad natural del silicio poroso con propiedades únicas e interesantes, adaptable a las tecnologías actuales de fabricación de películas delgadas así como a la compatibilidad con la tecnología actual, hacen de éste un material con un gran potencial en diferentes áreas de aplicación. Por ejemplo, las aplicaciones en optoelectrónica y óptica se basan en la adaptación y manipulación de las propiedades ópticas del SP tales como el índice de refracción y el espesor de la capa. En el caso de las microcavidades, como ya se mencionó anteriormente, es posible infiltrar materiales tales como cristales líquidos para aplicaciones en interconectores ópticos. También se pueden aprovechar los fenómenos de fotoluminiscencia y electroluminiscencia asociados al SP en la fabricación de LEDs, celdas solares, entre otros. Además, como el SP presenta una gran área superficial específica de la capa porosa, se permiten aplicaciones en el sensado químico y biológico (debido a que el SP es compatible biológicamente). También puede ser explotado en un futuro para catálisis química. En la tabla 1.1 se muestran de forma simplificada algunas de las diversas áreas de investigación y de aplicación del SP.

Área de aplicación	Componente basado en SP	Propiedad clave del SP
Optoelectrónica	Diodo emisor de luz (LED)	Electroluminiscencia eficiente.
	Dispositivo de emisión de campo	Generación de portadores de carga libres.
	Cristal fotónico	Estructuras diseñadas en 1D, 2D y 3D alternadas periódicamente con diferentes índices de refracción.
Óptica	Filtro de interferencia (Bragg, Fabry-Perot)	Manipulación del índice de refracción y del espesor de la capa por fabricación.
	Celda solar (capa antireflectora)	Manipulación del índice de y refracción del espesor de la capa.
	Guía de ondas	Manipulación del índice de refracción y del espesor de la capa.
Microelectrónica	Aislamiento térmico/eléctrico	Conductividad térmica baja/resistencia alta.
	Micro capacitor	Alta área superficial específica.
Conversión de energía	Revestimientos antireflejantes	Índice de refracción bajo.
	Celdas foto-electroquímicas	Celda de foto-corrosión.
Sensores químicos	Sensado de materiales (líquidos o gases)	Conductividad eléctrica y efecto de capacitancia. Cambio en la estructura de la banda.
Biotecnología	Biosensor	Cambio en las propiedades eléctricas y ópticas del SP por moléculas. Inmovilización de las enzimas.

Tabla 1.1: Aplicaciones potenciales del silicio poroso.

Capítulo 2

Obtención del silicio poroso

2.1 Proceso de formación del silicio poroso

Una de las ventajas más importantes de trabajar con silicio poroso es que es muy fácil y rápido de obtener. Para su fabricación no se requiere de un equipo muy sofisticado y caro. Sin embargo, las aplicaciones de este material en el ámbito tecnológico y científico son muy diversas. Para su fabricación existen varias técnicas tales como “*stain etching*” y “*spark erosion*”. *Stain etching* es útil para producir SP sobre sustratos que no tienen una buena conductividad (baja concentración de dopaje) [38], mientras que *spark erosion* tiene la única ventaja de que es un proceso totalmente en seco. Sin embargo, la técnica más común para la fabricación de SP consiste de un proceso electroquímico denominado anodización electroquímica. Este proceso fue utilizado por primera vez por A. Uhler en 1956 [39], y con el se pueden obtener capas homogéneas y gruesas. Además, la anodización electroquímica permite controlar la velocidad de ataque electroquímico, con lo cual se puede tener un control preciso de las propiedades de las películas tales como el espesor y la porosidad. La formación de SP mediante anodización consiste en la disolución electroquímica de silicio cristalino en una solución acuosa o etanólica de ácido fluorhídrico (HF). El proceso de anodización puede realizarse en modo de voltaje controlado o modo de corriente controlada. Sin embargo, el último es el que se usa normalmente ya que proporciona un control mucho mejor en la porosidad y en el espesor de las capas, así como también proporciona una buena reproducción entre muestras. La naturaleza porosa de las películas fueron reportadas primeramente en 1971 por Watanabe y Sakai [40]. El enfoque principal del

descubrimiento surgió hasta los años 90's cuando se comenzó a usar el SP oxidado como un aislante dieléctrico [40, 41, 42]. Sin embargo, un amplio interés surgió cuando apareció un artículo publicado por Canham en 1990 reportando la fotoluminiscencia (FL) eficiente en el SP a temperatura ambiente [43].

2.2 Tipos de celdas usadas para la anodización electroquímica

Se han propuesto diversos tipos de celda para realizar el proceso de anodización. El primer tipo de celda, la más simple que puede ser usada para anodizar silicio, se muestra en la figura 2.1a y se conoce como celda lateral. La oblea de silicio actúa por si misma como ánodo. El cátodo es hecho de platino o algún otro material conductor y resistente al HF. El cuerpo de la celda es, en general, fabricada de un polímero altamente resistente al HF como es el caso del teflón. Debido a que la oblea de silicio sirve como ánodo, el SP se forma sobre cualquier parte de la superficie en contacto con la solución de HF incluyendo los costados de la oblea. La ventaja de esta celda es su simplicidad para anodizar estructuras de silicio sobre aislante. La desventaja de este diseño es la inhomogeneidad de la porosidad y el espesor de la capa resultante. Esta inhomogeneidad se debe principalmente a la caída del potencial lateral. De hecho, ya que las corrientes fluyen lateralmente a lo largo del bulto de la oblea del silicio, existe una diferencia de potencial entre la parte superior (punto A) y la parte inferior (punto B) de la figura 2.1a. Estas caídas de potencial a través de la oblea conducen a valores diferentes de la densidad de corriente local, las cuales a su vez inducen gradientes de la porosidad y del espesor [44].

El segundo tipo de celda de anodización, conocida como celda de tanque, es una aproximación a la celda simple, usando un contacto (una lamina de un material conductor) en la parte posterior de la oblea (figura 2.1b). En este tipo de celda se requiere que haya un buen contacto entre la oblea de Si y la lámina de metal. Por lo tanto, un contacto metálico (por lo general de Al) es depositado sobre la parte posterior de la oblea de silicio y sellado a fin de que sólo la parte frontal de la muestra (lado pulido de la oblea) sea expuesta al electrolito de anodización. En una oblea de silicio con una baja resistividad (típicamente menor que pocos $m\Omega\text{-cm}$) se obtiene una buena uniformidad sin la necesidad

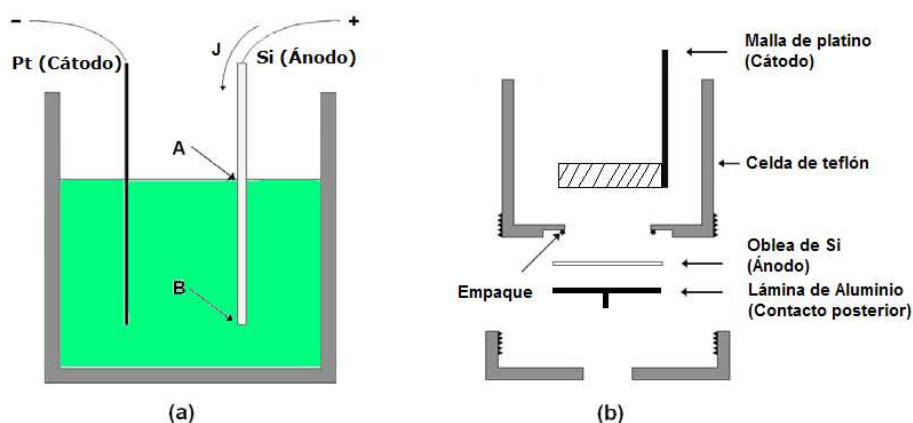


Figura 2.1: Celdas de anodización electroquímica más comunes para la fabricación de SP. (a) Celda lateral y (b) celda de tanque.

de depositar un contacto metálico. Sin embargo, para obleas de silicio de alta resistividad (típicamente mayor que pocos $m\Omega\cdot\text{cm}$), se requiere la implantación de una alta dosis de boro (tipo p) o fósforo (tipo n) sobre el lado no pulido de la oblea para una buena uniformidad. Con este tipo de celda (el más comunmente usado) se obtienen capas de SP con una buena uniformidad, simplificandose la interpretación de las características de corriente-voltaje (i - V), y ofreciendo un buen control del espesor y la porosidad.

El tercer tipo de celda de anodización es la celda de doble tanque, la cual usa un contacto a base de electrolito en la parte posterior de la oblea de Si (lado derecho de la celda en la figura 2.2). Este tipo de arreglo consiste de dos medias celdas en las cuales están inmersos los electrodos de Pt y la oblea de silicio se usa para separar y aislar las dos medias celdas. El HF sirve para anodizar el lado pulido de la oblea y como un contacto en el lado posterior de la oblea. El electrolito es recirculado por medio de bombas químicas. Esta circulación remueve las burbujas de gas generadas durante la reacción anódica. Los dos electrodos de Pt se conectan a la fuente de potencia y la corriente fluye desde la mitad de una celda hasta la otra a través de la oblea de silicio.

Debido a que el contacto posterior se hace por medio del electrolito, no se requiere la metalización de la parte posterior de la oblea. La uniformidad de las capas obtenidas con este sistema es suficientemente buena y comparable a las obtenidas con una celda simple convencional.

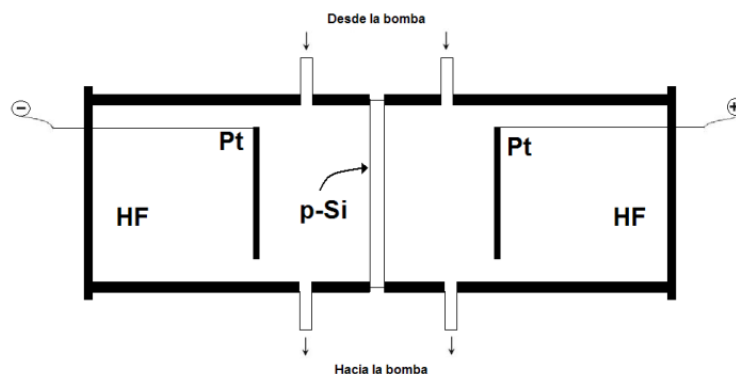


Figura 2.2: Celda electroquímica de doble tanque para anodizar Si en condiciones de iluminación sin un contacto metálico depositado sobre la oblea de Si [44].

2.3 Mecanismos de anodización electroquímica

Las características típicas de corriente-voltaje (i - V) en el proceso de anodización para silicio tipo n y tipo p en solución acuosa de HF se muestran en la figura 2.3. Se debe poner énfasis en que la cantidad física que se mide es la densidad de corriente J (en la interfase silicio/electrolito), en lugar de la corriente absoluta i . Para formar el SP la corriente en el lado del silicio de la interfase silicio/electrolito debe ser generada por los huecos inyectados desde el sustrato (bulto de silicio) hacia la interfase, ver figura 2.4. La corriente debe estar entre cero y el umbral de electropulido, el cual se identifica como el valor del primer máximo del régimen anódico en la curva (i - V). Los regímenes útiles son incluidos en la región marcada con un rectángulo en la figura 2.3, donde el voltaje en el umbral de electropulido (para la curva marcada con círculos vacíos) es $V \simeq 1.3V$. Los valores cuantitativos de las curvas i - V , así como los valores correspondientes al pico de electropulido dependen de los parámetros de ataque y del nivel de impurezas de la oblea. En el caso de silicio tipo n se requiere de iluminación externa para lograr una corriente significativa de huecos dependiendo del nivel de dopaje. Si la corriente excede el umbral de electropulido la anodización resulta en un removimiento progresivo y completo del silicio, esto es, la oblea tiene entonces una apariencia como la de un espejo.

Las curvas i - V muestran algunas similitudes al comportamiento normal del diodo Schottky, tal como se espera para una interfase electrolito/semiconductor. Existen algunas diferencias cuando el tipo de portadores mayoritarios cambia entre los tipos p y n . La

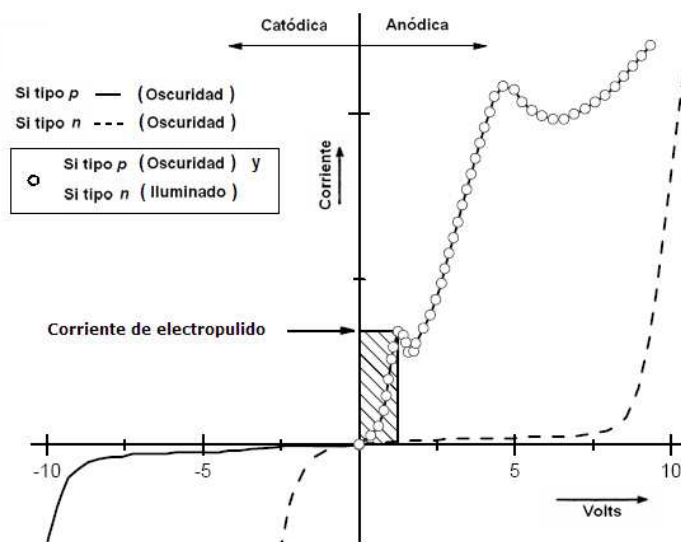


Figura 2.3: Curvas típicas del comportamiento i - V de una celda electroquímica para la fabricación de SP. La región dentro del rectángulo corresponde al régimen útil donde se puede lograr el SP, asumiendo la curva característica i - V marcada con círculos vacíos. En el régimen anódico, las características de una celda electroquímica con silicio tipo n estarán en la región delimitada por las características en oscuridad (línea punteada) y con iluminación (círculos vacíos) [45].

única reacción catódica importante en ambos tipos de silicio (n y p) es la reducción de agua en la interfase Si-HF con la formación de gas hidrógeno. Esta reacción solo ocurre con potenciales de catodización muy altos, es decir, después de la ruptura de polarización inversa. La disolución del silicio ocurre solamente bajo polarización anódica. Por el contrario, a potenciales bajos de anodización la morfología superficial es dominada por un arreglo denso de canales penetrando profundamente dentro del volumen del silicio [46].

2.4 Química de formación del silicio poroso

El mecanismo de la disolución química de Si es aún un tema en discusión y se han propuesto diferentes modelos para tratar de explicarlo. Sin embargo, generalmente se acepta que es necesaria la presencia de los huecos para la formación de los poros y para el proceso de electropulido [45, 48]. Cuando se lleva a cabo la formación del poro, dos

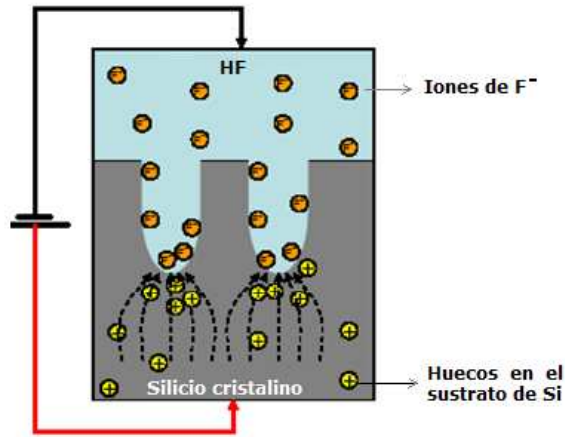
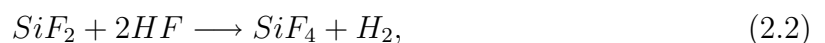
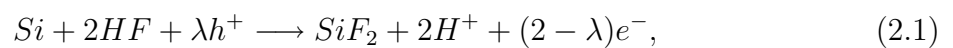


Figura 2.4: Esquema simplificado del proceso electroquímico de anodización del Si cristalino utilizando un proceso por corriente controlada. Los iones F^- (contenidos en la solución electrolítica) y los huecos (presentes en la oblea de Si) son las principales especies electroactivas que intervienen en el proceso de anodización, esto es, el ataque ocurre solo en las puntas del poro donde los huecos (h^+) son enfocados por el campo eléctrico [47].

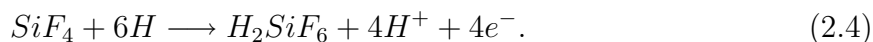
átomos de hidrógeno se desprenden por cada átomo de Si disuelto [49]. El desprendimiento de hidrógeno disminuye cuando el proceso se aproxima al régimen de electropulido y desaparece durante el electropulido. La eficiencia de la corriente es de alrededor de dos electrones por cada átomo de Si disuelto durante la formación del poro y de alrededor de cuatro electrones en el régimen de electropulido [48]. La figura 2.5 ilustra el mecanismo de la disolución química que fue sugerido por Lehmann y Gösele en 1991, el cual está basado en un esquema de oxidación de los enlaces superficiales con captura de huecos y una subsiguiente inyección de electrones, los cuales inducen estados de oxidación divalentes. El proceso de disolución de Si en HF se describe brevemente en los pasos (1 al 5) del esquema de la figura 2.5.

Por otra parte, en los trabajos realizados por Eddowes [50], Turner [51] y Memming [52] propusieron los siguientes mecanismos de reacción para la disolución de silicio:





y durante el electropulido:



	<p>1.- En la ausencia de electrones y huecos, una superficie de silicio saturada de hidrógeno es virtualmente libre de ataque por iones fluoruro en el electrolito de HF. La polarización inducida entre los átomos de hidrógeno y oxígeno es baja porque la afinidad electrónica del hidrógeno es cercana a la del silicio.</p>
	<p>2.- Si un hueco (+) llega a la superficie y debilita un enlace Si-H, puede ocurrir un ataque nucleofílico por un ión fluoruro (F⁻), formando de esta manera un enlace Si-F.</p>
	<p>3.- El enlace Si-F causa un efecto de polarización permitiendo que un segundo ión de fluoruro ataque y reemplace el enlace de hidrógeno permanente. dos átomos de hidrógeno pueden ser combinados, inyectando un electrón dentro del sustrato.</p>
	<p>4.- Debido al incremento en la polarización inducida por los grupos Si-F, la densidad de electrones de los enlaces Si-Si (los dos enlaces restantes del átomo de Si en cuestión) es muy baja y estos enlaces débiles son atacados ya sea por el HF o el agua. Sin embargo, los átomos restantes de la superficie del silicio quedan enlazados a átomos de hidrógeno.</p>
	<p>5.- La molécula de tetrafluoruro de silicio reacciona con el HF para formar el altamente estable fluoroanión SiF_6^-.</p> <p>La superficie regresa a su estado 'natural' hasta que otro hueco esté disponible.</p>

Figura 2.5: Mecanismo para la disolución electroquímica de silicio sugerido por Lehmann en 1991 [48].

El producto final estable para la disolución de Si en HF es en cualquier caso H_2SiF_6 o alguna de sus formas ionizadas. Esto significa que durante la formación del poro sólo dos de los cuatro electrones disponibles del silicio participan en la transferencia de carga interfacial, mientras que los dos restantes experimentan una corrosión liberando hidrógeno. Contrariamente, en el electropulido, los cuatro electrones del silicio son eléctricamente activos [37].

2.5 Formación del poro

Las etapas iniciales del crecimiento son importantes para determinar la morfología final del poro. La iniciación del poro ocurre en los defectos o irregularidades superficiales del silicio. Por consiguiente, algunos requerimientos básicos que tienen que ser realizados para que pueda ocurrir la formación electroquímica del poro son: i) La oblea de silicio necesita ser parcialmente anódica a fin de que los huecos sean proporcionados por el volumen (oblea) de Si y estén disponibles en la superficie. ii) Mientras las paredes del poro han sido pasivadas, las puntas de los poros quedan activas en la reacción de disolución. Consecuentemente, una superficie en la cual se agotan los huecos es pasivada por el ataque electroquímico, lo que significa que (a) el ataque electroquímico es autolimitante y (b) la reducción de huecos ocurre solo cuando cada hueco que alcanza la superficie reacciona inmediatamente. La densidad de corriente debe de ser más baja que la del valor crítico del electropulido [37].

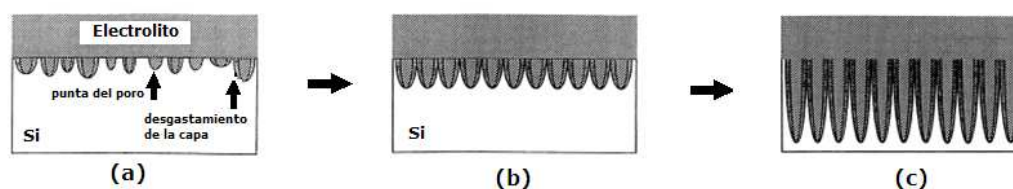


Figura 2.6: Mecanismo para la formación del poro en estructuras de SP. (a) Iniciación aleatoria del poro, (b) formación de las capas desgastadas y crecimiento direccional de los poros, y (c) el avance de la disolución solo en las puntas de los poros donde los huecos (h+) son enfocados por el campo eléctrico [37].

2.6 Características principales del silicio poroso

Un poro puede ser definido, en el sentido más general, como un espacio hueco dentro de un material cuya profundidad d excede su ancho w , ver figura 2.7(A)-(a). Normalmente las capas de SP son de unos pocos micrómetros (μm) de profundidad y los poros individuales son generalmente cerrados al final del mismo (figura 2.7(A)-(b)) e interconectados en algún grado (figura 2.7(A)-(c)). Otra posibilidad es la “porosidad cerrada”, la cual puede ser creada por una reconstrucción inducida térmicamente de la red de poros (figura 2.7(A)-(d)). También existen otro tipo de poros, los cuales son abiertos a ambos lados de la capa tal como la estructura de una membrana (figura 2.7(A)-(e)). Estos últimos se pueden obtener mediante la anodización prolongada de la oblea de Si. La forma del poro más común es la cilíndrica (figura 2.7(B)-(a)) con grado de variación de aguja (figura 2.7(B)-(b)) o forma de frasco (figura 2.7(B)-(b)) [53]. El uso de electrolitos químicamente muy agresivos, tiempos de anodización muy largos o crecimientos asistidos por luz, actúan para generar una forma de embudo (figura 2.7(B)-(c)) [54].

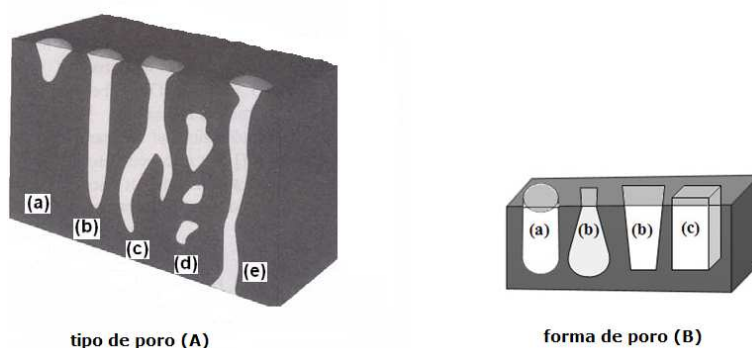


Figura 2.7: Esquema que ilustra la geometría de los poros : tipos (A) y formas (B) [54].

Por otro lado, el tamaño de poro del SP determina muchas de las propiedades de absorción del material. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) define intervalos de tamaño de poro los cuales exhiben propiedades de absorción características como se muestra en la tabla 2.1.

El tamaño de poro solo tiene un significado preciso cuando la forma y tipo son bien conocidos. Tal es el caso de los macroporos y algunas veces para mesoporos de SP, ver figura 2.8. Por otro lado, los microporos actualmente no están bien definidos. En el caso

Tipo de poro	Ancho de poro (nm)	Área superficial (m^2/cm^3)
microporo	≤ 2	300-800
mesoporo	2-50	100-300
macroporo	> 50	10 a 100

Tabla 2.1: Clasificación del tamaño de poro de la IUPAC [55].

de la fotoluminiscencia del SP, esta clasificación no es muy útil porque la luminiscencia está relacionada al tamaño de los cristales de Si y no directamente al tamaño de los poros [55].

El área superficial de las películas de silicio poroso, comunmente llamada “área superficial específica”, se define como el área accesible de la superficie sólida por unidad de masa de material [56]. La medición por absorción de gases es la técnica más usada para determinar el área superficial del SP.

El análisis de la distribución y tamaño de los poros se realiza normalmente por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) [57]; y muy recientemente por microscopía electrónica de alta resolución (HRSEM) [58]. Sin embargo, aunque tales técnicas proporcionan información muy valiosa sobre la morfología del poro, éstas no permiten determinar la variación del tamaño de poro promedio en el área observada, ya que las mediciones son muy localizadas.

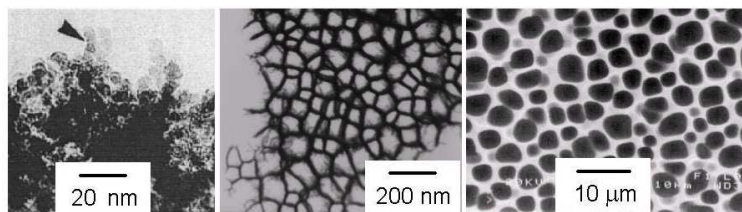


Figura 2.8: Ejemplo de estructuras de SP: microporos (izquierda), mesoporos (centro) y macroporoso (derecha) [47].

2.7 Parámetros de anodización

El proceso de formación de SP por medio de anodización electroquímica ha sido ampliamente desarrollado por muchos autores. Los principales parámetros que influyen en este proceso se listan a continuación.

2.7.1 Dopaje del sustrato

La concentración de dopaje y el tipo de oblea son parámetros cruciales para la formación del SP. La morfología obtenida y rangos de porosidad son dependientes de la resistividad de la oblea. Obleas de alta resistividad tienden a dar SP macroporoso el cual es muy quebradizo, con rango de porosidad controlable muy estrecho (ver figura 2.8 derecha). Con obleas de baja resistividad, la interfase rugosa (microscópica) decrece, aunque la rugosidad macroscópica tiende a incrementarse debido a la estriación. En este tipo de muestras se producen mesoporos (ver figura 2.8 centro). El rango de porosidad de obleas altamente dopadas es bastante grande.

2.7.2 Resistividad

La densidad de corriente es un factor importante en el crecimiento de SP. La resistividad local de la muestra tendrá un impacto sobre la estructura porosa resultante. La resistividad de la muestra es controlada por el dopaje y como usualmente la distribución del dopante es ligeramente inhomogéneo la velocidad de ataque local y porosidad serán localmente inhomogéneos. Para muchas aplicaciones esto es aceptable, pero en el caso de elementos ópticos, una inhomogeniedad en el índice de refracción y rugosidad de las interfases de las capas serán perjudiciales para la calidad óptica.

La porosidad, morfología y velocidad de ataque electroquímico, durante el proceso de anodización del silicio, dependen fuertemente de la resistividad de la oblea, por lo que es muy importante tener en cuenta este factor dependiendo de la aplicación que se desee.

2.7.3 Densidad de corriente

La densidad de corriente usada en la disolución electroquímica del silicio es el parámetro principal que fija la porosidad de la capa de silicio poroso cuando las otras variables son mantenidas constantes. Los átomos de Si son disueltos como complejos de SiF_6^{2-} , los cuales requieren la presencia de iones F^- proporcionados por el electrolito, y los huecos cargados positivamente desde la oblea de silicio. La densidad de corriente determina si los iones F^- o los huecos (h^+) son las especies limitantes de la corriente. En el caso de densidades de corriente muy grandes, la difusión de los iones F^- a la interfase es más lenta que el transporte de huecos. En esta situación, la superficie de la oblea de Si está saturada con huecos, y por cada ión que migra a la interfase Si/HF, este encuentra disponible un hueco para disolver el silicio con lo cual se da el proceso de electropulido, un caso extremo de la disolución del silicio. Sin embargo, cuando la densidad de corriente es muy baja, suficientes iones de F^- están presentes en la interfase mientras que los huecos disponibles son muy pocos. Debido a la distribución del campo eléctrico característico en las irregularidades de la superficie, la posibilidad de que los huecos lleguen a la superficie es muy pequeña, por lo tanto, el crecimiento del poro ocurre hacia dentro del sustrato.

2.7.4 Tiempo de ataque electroquímico

En general, el tiempo de ataque electroquímico nos permite tener un buen control del espesor de la capa de SP. Éste sigue una relación lineal, donde el espesor se incrementa con el tiempo de anodización [44]. Sin embargo, al incrementar el espesor, el tiempo de exposición del silicio poroso al electrolito es más amplio, por lo que la porosidad superficial se incrementa ligeramente debido a la disolución química adicional de la capa en HF, generando con ésto un gradiente de porosidad a lo largo de toda la capa porosa, por lo que es recomendable usar tiempos cortos (15 min. aproximadamente) para la caracterización por gravimetría.

2.7.5 Electrolito

Los constituyentes del electrolito usado para la fabricación del SP puede variar sustancialmente, pero en general, para la formación del silicio poroso se usa una solución de HF

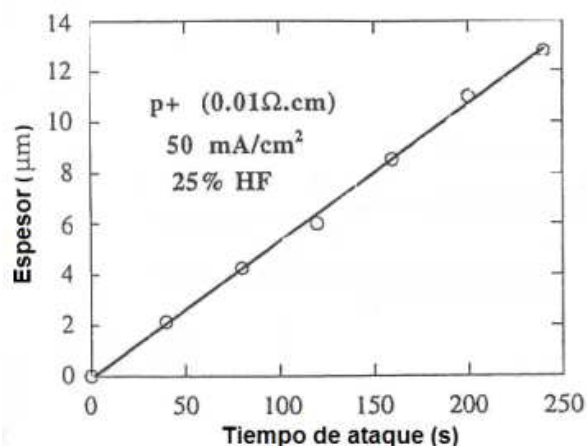


Figura 2.9: Variación del espesor como una función del tiempo de anodización [44].

y agua. La desventaja de esta solución, es que se liberan burbujas de hidrógeno que se adhieren a la superficie induciendo inhomogeneidades. Para mejorar la uniformidad de la superficie en el silicio poroso las burbujas de hidrógeno necesitan ser removidas. Una de las formas más apropiadas para eliminar este problema consiste en adicionar un agente químico a la solución de HF, tal como el ácido acético, el cual permite la remoción de las burbujas. Sin embargo, la forma más común para minimizar la formación de burbujas de gas hidrógeno consiste en adicionar etanol (alrededor del 15% en volumen) al electrolito de HF. Para todos los experimentos realizados en este trabajo, una solución de HF(40%) y etanol (99.98%) ha sido usada en proporción volumétrica 1:1. Además, se ha demostrado previamente que una solución etanólica de HF se infiltra completamente en los poros, mientras que una solución acuosa pura no, mejorándose con esto la homogeneidad de la capa porosa debido a la mojabilidad de la superficie y al fenómeno de capilaridad [44]. Otro punto importante a considerar es la concentración de HF presente en el electrolito. Cuando se tienen concentraciones muy bajas, el número de iones fluoruro en el proceso de ataque es muy reducido. Consecuentemente, la porosidad del SP aumenta. En este caso, se deberá disminuir la densidad de corriente aplicada o de lo contrario ocurrirá el electropulido del SP. Sin embargo, una baja concentración de HF tiene la ventaja de disminuir la velocidad de ataque electroquímico. Contrariamente, cuando la concentración de HF aumenta, la porosidad disminuye (ver tabla 2.2).

Se pueden hacer diferentes sustituciones o adiciones para cambiar las propiedades

del electrolito, por ejemplo, para incrementar la viscosidad, la cual se piensa que tiene influencia en la rugosidad de las interfases del substrato de SP, se puede agregar glicerol [25, 59].

Un incremento de	Porosidad	Velocidad de ataque	Corriente crítica
Concentración de HF	Decrece	Decrece	Incrementa
Densidad de corriente	Incrementa	Incrementa	-
Tiempo de anodización	Incrementa	Casi constante	-
Temperatura	-	-	Incrementa
Dopaje de la oblea (tipo p)	Decrece	Incrementa	Incrementa
Dopaje de la oblea (tipo n)	Incrementa	Incrementa	-

Tabla 2.2: Efecto de los parámetros de anodización sobre la formación del SP [60].

2.8 Preparación de las muestras

Antes del crecimiento, la lámina de cobre debe de estar libre de óxido para asegurar un buen contacto con la oblea. Esto es crucial para una distribución homogénea de la densidad de corriente sobre el área atacada. Después de cortar la muestra, inmediatamente se debe limpiar en un baño ultrasónico en agua desionizada y etanol, posteriormente es secada con etanol. Este proceso es muy importante ya que garantiza la homogeneidad de las muestras. Si las muestras no están bien limpias, los espectros característicos de los filtros ópticos muestran algunos picos inesperados y a simple vista, las muestras de SP no son homogéneas. Cuando la oblea de Si se coloca en la celda electroquímica, se deja unos minutos en el electrolito antes de pasar la corriente al sistema con el propósito de remover el poco óxido que tiene la superficie de la oblea.

2.9 Secado de las muestras

Para obtener capas de SP de alta calidad, es importante tener en cuenta el método de secado que se realiza inmediatamente después de que las muestras han sido anodizadas. Dependiendo del tamaño de la estructura (porosidad) y la tensión superficial del líquido, puede ocurrir agrietamiento de la capa de SP. Después de la formación de una muestra altamente porosa (mayor a 70 %) o muy gruesa (del orden de micras) se observa un agrietamiento de la superficie del SP después de que el solvente (agua o etanol) utilizado para enjuagar el electrolito residual sobre la muestra se evapora dentro de los poros [61, 62]. El origen del agrietamiento es debido a los grandes esfuerzos de capilaridad asociados con el tamaño nanométrico de los poros y a la evaporación del solvente [61]. Una vez que las muestras han sido enjuagadas dentro de la celda son puestas en etanol puro, el cual tiene una tensión superficial más baja que la del agua (22mJ/m^2 comparada con 72 mJ/m^2). Una alternativa de secado es usar pentano (con una tensión superficial de 14mJ/m^2). Sin embargo, el pentano no es soluble en agua, por lo tanto la muestra es primeramente secada con etanol y posteriormente con pentano. Usando este método de secado con pentano, se pueden obtener capas de SP con valores de porosidad por arriba del 90 % y espesores mayores a $5\ \mu\text{m}$.

Se debe tener cuidado que la superficie de la muestra siempre esté húmeda cuando se desmonta el sistema para evitar que las capas porosas se agrieten. Posteriormente la muestra es expuesta al aire para secarse.

Los mejores resultados de secado han sido obtenidos por secado supercrítico [61] en CO_2 para valores de porosidad muy altos (mayor que 95%). En esta técnica la remoción de HF dentro de los poros ocurre a alta presión por medio de un líquido (punto supercrítico del líquido), usualmente CO_2 . Con esta técnica se puede obtener un amplio rango de porosidades, por lo tanto es muy útil para generar multicapas con un contraste amplio de índices de refracción así como también una mejor uniformidad óptica y homogeneidad de la superficie. Sin embargo, el secado supercrítico es costoso y difícil de implementar, así que por lo general se emplean otros métodos de secado.

2.10 Estabilización del silicio poroso

Cuando la muestra es secada, se oxida rápidamente debido a su alta área superficial específica, aunque depende también de las condiciones de almacenamiento de las mismas. La superficie nativa del SP presenta átomos de hidrógeno (Si-H_x , $x=1,2,3$) y se ha encontrado que es propensa al agua y oxígeno del ambiente [63]. Este cambio químico afecta muchas de sus propiedades, tales como la fotoluminiscencia y la conductividad eléctrica. Este último efecto representa un problema particular para aplicaciones que requieren estabilidad acuosa. Éste es el caso de aplicaciones para sensores donde la señal del SP depende de la pasivación de la superficie. Si la superficie de SP no es estabilizada, la señal del sensor puede ser ocultada por la desviación incurrida por la oxidación natural del SP [64]. Para combatir este problema, se han desarrollado estrategias de protección que incluyen: oxidación anódica en un electrolito sin fluoruro [37], oxidación química con bromuro o peróxido de hidrógeno [65, 66], oxidación por ozono [64] y oxidación térmica [67]. Todos esos métodos producen una estabilidad razonable de la superficie del SP. Para mejorar la fotoestabilidad de la luminiscencia de las capas de SP se emplean tratamientos tales como la oxidación química mediante vapor de agua, entre otros. Sin embargo, la técnica más usada es la oxidación térmica, la cual vuelve al SP un material muy estable [54]. Esta aplicación se basa en la transformación de SP en películas homogéneas de dióxido de silicio (SiO_2). El material es expuesto para que se oxide totalmente en todo su

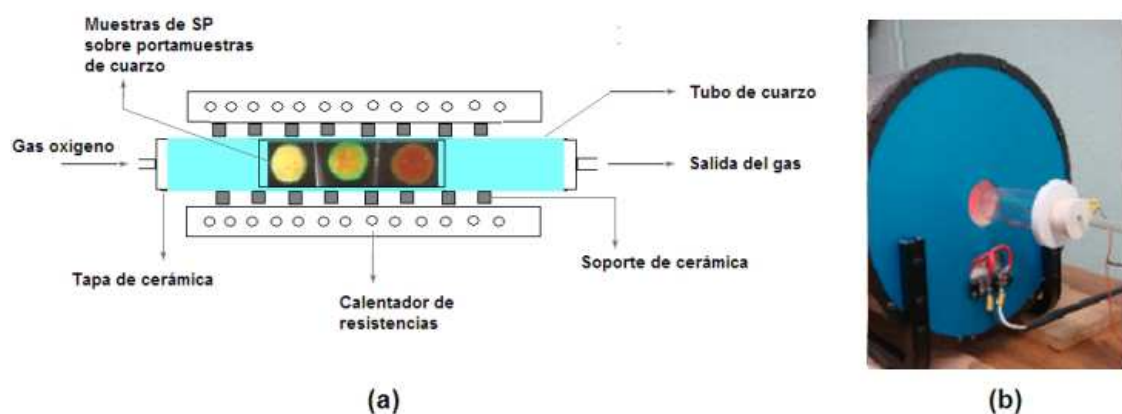


Figura 2.10: (a) Esquema de la sección transversal de un horno de oxidación térmica a través de resistencias eléctricas y (b) horno usado para oxidar las muestras.

volumen debido al tipo de poro abierto y la fácil penetración del gas oxígeno dentro del poro. Esta oxidación ocurre en un tiempo relativamente corto.

2.11 Propiedades del silicio poroso

2.11.1 Propiedades químicas

La composición química de la superficie del SP es analizada con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Las señales en FTIR son mucho más intensas y fáciles de medir que en el Si debido a que el área superficial específica es más grande. Los enlaces químicos y sus posiciones de resonancia infrarroja son por consiguiente fáciles de determinar. Dependiendo del área superficial específica del SP (más de $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y del nivel de dopaje y del sustrato), ésta contiene una gran cantidad de impurezas las cuales provienen del electrolito usado para el ataque electroquímico, del método de preparación (limpieza y secado de las muestras) [37], del medio ambiente y de la oblea misma. Por tal motivo es importante conocer la composición química del SP, ya que las propiedades ópticas y eléctricas dependen del contenido de impurezas y de la pasivación de la superficie del SP. La impureza original, que siempre se encuentra en las capas de SP, es el hidrógeno. Los espectros de absorción infrarroja (IR) han mostrado la presencia de grupos Si-H_x ($x=1,2,3$) sobre la superficie interna del SP durante el proceso de ataque. Después de la formación y el secado, los grupos Si-H_x están todavía presentes en la superficie interna por mucho tiempo (algunas semanas o incluso meses) [68].

Otra impureza encontrada en el silicio poroso es el flúor [69]. La forma en la cual el flúor está presente en el SP es todavía una interrogante. Los resultados indican que el flúor está presente en las muestras debido a los residuos del electrolito dentro de los poros.

Adicionalmente se encuentra oxígeno [70] que es normalmente absorbido a los pocos minutos después de secar las muestras al aire del ambiente. La cantidad de oxígeno puede ser tan alta como del 1 %, después de que las muestras son expuestas al aire (alrededor de 15 min.), y se incrementa a valores muy altos con la degradación de las mismas.

2.11.2 Propiedades eléctricas

La resistividad eléctrica en el SP es cinco órdenes de magnitud más alta que la del silicio cristalino intrínseco debido a que en el SP hay una disminución de los portadores de carga libre. La reducción puede ocurrir ya sea por la ampliación de la brecha de energía debida al confinamiento cuántico, el cual reduce la generación térmica de los portadores de carga libres, o debido al atrapamiento de los portadores. El atrapamiento puede ocurrir durante la preparación del SP debido a que la energía de enlace de las impurezas (dopante) se incrementa o por la formación de los estados de superficie. Se ha demostrado que los dopantes están aún presentes esencialmente en concentraciones sin cambios después del ataque electroquímico, pero están en un estado neutral. El transporte eléctrico es principalmente afectado por la estructura desordenada de la red de Si, la cual restringe los caminos de conducción a una geometría altamente forzada. Varios modelos se han propuestos para explicar las propiedades del transporte eléctrico. Éstos difieren en los tipos de camino eléctrico y en los mecanismos de transporte.

Por otro lado, dada una gran área específica por unidad de volumen, el transporte eléctrico también es fuertemente influenciado por factores externos tales como el electrolito residual dentro de los poros y las impurezas del medio ambiente. La propiedad anterior es muy interesante para aplicaciones en sensores químicos. Ciertos gases, como el NO_2 , tienen la capacidad de modificar la población de portadores de carga [17].

2.11.3 Propiedades ópticas

Las dimensiones l de las estructuras de SP (esto es, el tamaño de poro y espesor de la capa porosa) pueden variar comparadas con la longitud de onda (λ). Desde $l \ll \lambda$ hasta $l \approx \lambda$. En consecuencia existen dos diferentes regímenes de la propagación de la luz e interacción con el SP.

El primer régimen, cuando las dimensiones son muy pequeñas comparado con λ ($l \ll \lambda$). El campo de radiación no puede resolver las estructuras de SP y la interacción puede ser descrita convencionalmente por una teoría de aproximación del medio efectivo, donde una constante dieléctrica macroscópica (o índice de refracción) es evaluada como una combinación apropiada de constantes dieléctricas de silicio y aire. Este método se

discute con detalle en un apartado más adelante.

El segundo régimen, se define cuando $l \approx \lambda$. Este tipo de estructura es llamado mesoscópico: el tamaño de la estructura es mucho más pequeño comparado con la longitud de onda. La geometría de la estructura porosa influye fuertemente en la interacción y transporte de la luz.

En el SP, en contraste con el Si cristalino, existe una amplia extensión de las brechas de energía, demostrada por una gran e inhomogénea ampliación de su banda luminiscente en el visible. Diferentes técnicas pueden usarse para obtener los valores experimentales de la brecha de energía del SP [17]. Sin embargo, la técnica de luminiscencia es la más usual y consiste en la medición de la energía de recombinación de los portadores excitados a través de la brecha. Los máximos de fotoluminiscencia son usados para comparación midiendo el ancho de la amplitud máxima media (FWHM) de los picos de fotoluminiscencia, los cuales muestran directamente la variación de la brecha de energía en la muestra.

La luminiscencia eficiente a temperatura ambiente fue atribuida a los efectos de confinamiento cuántico en el silicio cristalino [17]. Las estructuras basadas en SP fueron reportadas con una luminiscencia eficiente en el rojo. Poco después la fotoluminiscencia en el naranja, amarillo y también fue observada en el verde. Una característica única del SP es su amplio espectro de fotoluminiscencia que se extiende desde el infrarrojo cercano hasta el UV cercano.

Rango espectral	Longitud de onda del pico (nm)	Nivel de la banda luminiscente	FL	EL
UV	~ 350	Banda UV	Sí	No
Azul-verde	~ 470	Banda F	Sí	No
Azul-rojo	400-800	Banda S	Sí	Sí
Cercano infrarrojo	1100-1500	Banda infrarroja	Sí	No

Tabla 2.3: Bandas de luminiscencia del SP. Fotoluminiscencia(FL) y Electroluminiscencia(EL) [71].

2.12 Caracterización del silicio poroso

2.12.1 Porosidad

La porosidad es el parámetro más importante cuando caracterizamos un material poroso, la cual se define como la razón del volumen ocupado por el poro con respecto al volumen total. La porosidad de una muestra de SP puede ser calculada por gravimetría usando la siguiente ecuación [72]:

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

donde m_1 es la masa en gramos de la oblea de silicio inicial, m_2 es la masa de la oblea de silicio después de la anodización, en gramos, m_3 es la masa del silicio después de la disolución de la capa porosa, en gramos, y P es la porosidad en porcentaje. La figura 2.11 muestra un esquema simplificado de estas masas que intervienen en el método gravimétrico. Es importante señalar que para remover la capa porosa en m_2 (ver figura 2.11), se usa una solución de hidróxido de sodio (1 molar) o se realiza un electropulido sobre la capa porosa. El método gravimétrico es aplicable en los casos donde la capa de SP es suficientemente gruesa ($> 5 \mu m$). La diferencia en masa es más grande que la cantidad de error inducido en las mediciones. Sin embargo, cuando la capa de SP es delgada ($< 200 \text{ nm}$), la diferencia en masa es del mismo orden de magnitud que el error en las mediciones y el valor de la porosidad obtenida es poco confiable.

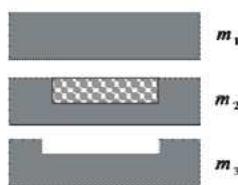


Figura 2.11: Esquema de las masas que intervienen en el cálculo de la porosidad.

2.12.2 Espesor

El espesor de una capa de silicio poroso puede ser obtenido usando un perfilómetro. Las películas con espesores de la capa del orden de micras pueden ser medidas muy

fácilmente, sin embargo, cuando las capas son muy delgadas (por ejemplo 80 nm) los espesores medidos no son muy confiables. Un método alternativo consiste en obtener el espesor de una forma indirecta utilizando mediciones gravimétricas, mediante la siguiente relación [73]:

$$d = \left(\frac{m_1 - m_3}{\rho_{Si} S} \right) \quad (2.6)$$

donde ρ es la densidad del silicio y S es la superficie atacada. Sin embargo, para obtener valores más precisos del espesor de las capas, se puede recurrir a la medición del espesor de la capa directamente desde una imagen de sección transversal de SEM. Mediante esta técnica se puede obtener información muy útil acerca del perfil y del tipo de rugosidad presente en la interfase SP/Si, con lo cual se puede tener un valor cuantitativo sobre la homogeneidad de la capa de SP.

2.12.3 Índice de refracción

Para las aplicaciones ópticas de los materiales multicapas (espejos de Bragg, espejos omnidireccionales y microcavidades), es necesario conocer el índice de refracción de cada capa del material constituyente. Un método muy simple para evaluar el índice de refracción de un material tipo película (monocapa), consiste en la medición de las franjas de interferencia de las reflexiones múltiples de un haz de luz al propagarse a través de la película a diferentes longitudes de onda (ver figura 2.12), a fin de obtener el espesor óptico del haz de luz [74]. La posición de la franja de interferencia máxima satisface:

$$2nd \left(\frac{1}{\lambda_r} - \frac{1}{\lambda_{r+1}} \right) = 1 \quad (2.7)$$

donde n es el índice de refracción, d es el espesor de la capa y λ_r es la longitud de onda correspondiente al r -ésimo máximo de reflectancia. Si el espesor de la capa es conocido independientemente (por SEM o gravimetría), el índice de refracción se obtiene fácilmente de la ecuación (2.7) mediante la razón entre el camino óptico nd y el espesor de la capa. Este método puede utilizarse solamente si las franjas de interferencia son visibles y si la capa es delgada. Si el material presenta una gran dispersión, otros métodos deberán de ser empleados.

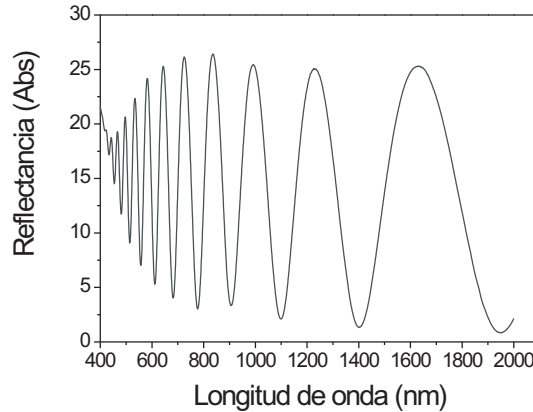


Figura 2.12: Espectro de reflectancia de una monocapa de silicio poroso.

2.12.4 Métodos de aproximación del medio efectivo

Generalmente los materiales de silicio poroso son descritos como una mezcla de aire, silicio y en algunos casos dióxido de silicio. Desde el punto de vista de la óptica, en el rango visible-infrarrojo cercano del espectro, el SP puede ser especificado como un medio efectivo cuyas propiedades ópticas dependen de los volúmenes relativos del silicio, del medio que llena el poro y en algunos casos óxido de silicio.

El índice de refracción esperado para el silicio poroso es más bajo que el del volumen de Si (oblea) y disminuye con el incremento en la porosidad, debido a que el SP consiste de una mezcla de silicio y aire. Las propiedades generales del índice de refracción del silicio poroso son: i) cuando la densidad de corriente se incrementa, el índice de refracción n del SP tiende al del aire; ii) capas con la misma porosidad, tienen el mismo n ; iii) una variación grande de n es producida al variar la densidad de corriente; iv) el SP formado sobre sustratos altamente dopados muestran variaciones más grandes de n que el SP formado por sustratos poco dopados [75].

Existen diferentes teorías de aproximación del medio efectivo tales como Maxwell-Garnett, Looyenga y Bruggeman [54, 76, 77], las cuales permiten determinar el índice de refracción del SP. Por ejemplo, la fórmula ampliamente usada de Bruggeman [78, 79]

consiste de la siguiente ecuación simétrica:

$$f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_2 + 2\epsilon_{eff}} = 0, \quad (2.8)$$

donde f es la fracción de volumen de uno de los componentes, ϵ_1 y ϵ_2 son las funciones dieléctricas de las componentes y ϵ_{eff} es la función dieléctrica efectiva de los materiales mezclados. De las ecuaciones de Maxwell, la permitividad dieléctrica es $\epsilon = n^2 - k^2$, donde k es el coeficiente de extinción. Para un medio transparente o un medio ligeramente absorbente, $k \ll n$, así se obtiene que $n = \sqrt{\epsilon}$. En consecuencia, el índice de refracción efectivo es descrito por:

$$P \frac{n_{poro}^2 - n_{SP}^2}{n_{poro}^2 + n_{SP}^2} + (1 - P) \frac{n_{Si}^2 - n_{SP}^2}{n_{Si}^2 + n_{SP}^2} = 0. \quad (2.9)$$

Debido a que la fracción de volumen de los espacios vacíos es igual a la porosidad de nuestra muestra, $f = P$, por lo que, para la mezcla de aire y silicio obtenemos:

$$n_{SP} = 0.53 [P(1 - n_{Si}^2) + (2n_{Si}^2 - 1) + ((3P(1 - n_{Si}^2) + (2n_{Si}^2 - 1))^2 + 8n_{Si}^2)^{0.5}]^{0.5}. \quad (2.10)$$

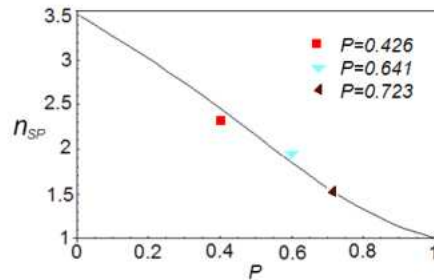


Figura 2.13: Gráfica de índice de refracción contra valor de la porosidad. Para un $\lambda = 1250$ nm correspondiente a $n_{Si} = 3.51$. Los símbolos corresponden a valores distintos de porosidad P .

La dependencia del índice de refracción del silicio poroso n_{SP} con la porosidad P definida por la ecuación (2.10) se ilustra en la figura 2.13. El valor elegido para el índice de refracción del silicio es igual a 3.5. Se observa que cuando la porosidad P vale cero, el índice de refracción del silicio poroso n_{SP} es igual al índice de refracción del silicio n_{Si} .

2.13 Detalles experimentales

2.13.1 Celda electroquímica

Como se describió previamente en el Capítulo 1, la formación del silicio poroso consiste en disolver los átomos de Si mediante una solución de ácido fluorhídrico. Al proceso electroquímico se le denomina anodización y hay diferentes tipos de celdas para llevarla a cabo. Cada tipo de celda tiene ciertas características y limitantes, y la utilización ya sea de una u otra depende de las condiciones en las cuales se desea llevar a cabo la anodización y del tipo de aplicación específica para la cual vaya a ser utilizado el dispositivo a base de SP.

2.13.2 Características de la celda utilizada

El diseño del cuerpo de la celda usada cumple los siguientes requerimientos: i) El área de la oblea de silicio expuesta al electrolito es de 1.18 cm^2 (esta es la superficie atacada en el proceso). Aunque lo conveniente es que el área atacada sea de 1 cm^2 , esto con el fin de que la corriente i que circule por la celda sea igual a la densidad de corriente J y por lo tanto tener un mejor control en la fabricación del SP. Para nuestro caso, un área de 1.18 cm^2 es suficiente para realizar una buena caracterización de la muestra. ii) Que el contacto metálico sobre la oblea de Si este aislado de la solución de HF y también libre de óxido, además que el contacto metálico tenga unido un material que absorba las vibraciones del medio. iii) Que el ensamblado de la celda sea muy fácil y rápido. iv) Que permita un cierre hermético de todas las partes de la celda para que no se derrame la solución y además sea muy fácil de desmontar la muestra y evitar que se ensucie.

La celda electroquímica está construida con un material muy resistente al electrolito usado. Para este diseño se utilizó teflón, ya que es el único material comercial que resiste al ácido fluorhídrico y porque las condiciones para realizar la anodización del silicio no requerían de un material transparente para la asistencia de luz. Las partes que componen el cuerpo de la celda se muestran en la figura 2.14. Para evitar la fuga del electrolito se utilizaron dos empaques en forma de anillo (o-ring) colocado entre la oblea y la parte (a) en la figura 2.14. Las dos piezas denotadas por (a) y (b) en la figura 2.14 fueron

ensambladas por medio de 3 tornillos dispuestos en la pieza (a) y sujetadas mediante 3 tuercas tipo mariposa, las cuales proporcionan la presión necesaria para que las diferentes piezas de la celda queden unidas herméticamente, ver figura 2.14 (c). La parte posterior del electrodo que hace contacto con la oblea de silicio esta unida con un material que absorbe las vibraciones. El ensamble completo (incluyendo la oblea de silicio) de la celda se muestra en la figura 2.15.

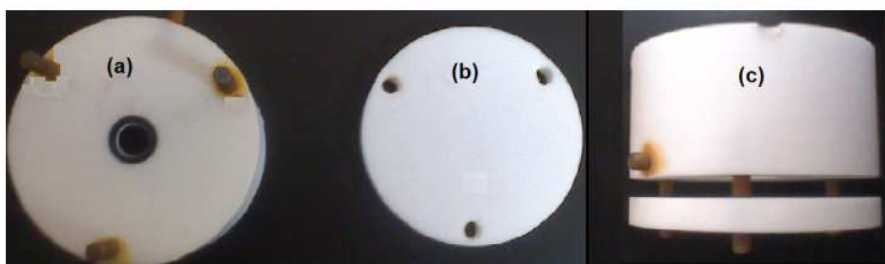


Figura 2.14: Partes que integran el cuerpo de la celda electroquímica de anodización de SP. La parte (a) expone la muestra al electrolito y se coloca sobre el o-ring, mientras que la parte (b) es para sujetar la oblea y el contacto de cobre. (c) muestra el ensamble de las dos partes (a) y (b), donde la oblea de Si y el contacto de cobre quedan entre las dos partes.

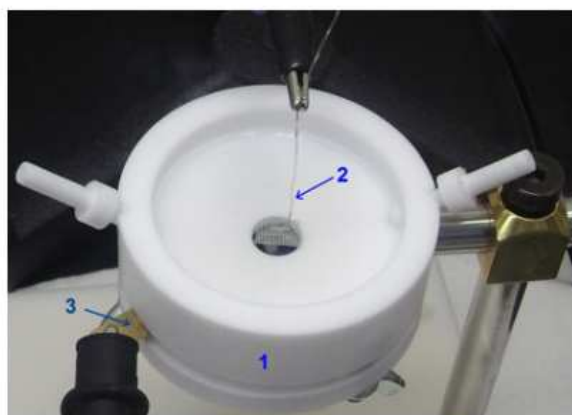


Figura 2.15: Montaje completo de la celda electroquímica usada para fabricar SP. 1) Cuerpo de la celda, 2) cátodo de platino y 3) ánodo de cobre.

2.13.3 Electrodo

La celda utilizada solo requiere de dos electrodos, el cátodo y el ánodo. El cátodo está constituido de un alambre de platino que fue arreglado en forma de espiral abarcando un área de 1 cm^2 , que es aproximadamente el diámetro del área atacada, ya que esta mostró la mejor uniformidad en las muestras comparada con una malla de platino (Pt) rectangular que también fue usada. El ánodo, como se mencionó previamente, es por sí mismo la oblea de Si. Se utilizaron diferentes tipos de oblea de Si cristalino tipo p, con características similares (tabla 2.4). Además, se empleó una lámina rectangular delgada de cobre sobre la parte posterior de la oblea (lado no pulido) como contacto para tener una mejor distribución de la corriente en la oblea de Si.

Espeor	500-550 μm	$385 \pm 25 \mu\text{m}$
Resistividad	0.01-0.02 $\Omega\text{-cm}$	0.001-0.005 $\Omega\text{-cm}$
Orientación	(100)	(100)
Dopante	p-boro	p-boro

Tabla 2.4: Características de las obleas utilizadas.

2.13.4 Fuente de corriente programable

Debido a que el rango de porosidad está determinado por la densidad de corriente aplicada, es necesario contar con una fuente de corriente que provea un rango de densidad de corriente muy amplio tanto para muy bajas corrientes como para muy altas corrientes. La fuente de corriente usada para el proceso de anodización en este trabajo es de la marca KEYTHLEY (Serie 2400) con las siguientes características: fuente de voltaje de $5 \mu\text{V}$ a 210V ; voltaje medido de 1μ hasta 211V . Fuente de corriente de 50pA hasta 1.05A ; corriente medida de 10pA hasta 1.055A . Resistencia medida de $100 \mu\Omega$ ($<100 \mu\Omega$ en resistencia manual) hasta $211\text{M}\Omega$. La máxima potencia de la fuente es de 22W . La figura 2.16 muestra la fuente de corriente y el multímetro usados en el sistema experimental.



Figura 2.16: Fuente de corriente (abajo). Multímetro (arriba).

2.13.5 Composición del electrolito

Como ya se mencionó en este capítulo, un punto importante para la anodización y consecuentemente para determinar el rango de porosidad de las muestras es la composición del electrolito, el cual se compone principalmente de ácido fluorhídrico y etanol en relación volumétrica de 1:1. La concentración de cada reactivo está determinada con base en un estudio realizado previamente, con el cual se puede obtener un mayor intervalo de porosidad y por consiguiente un mayor contraste en el índice de refracción, que es lo que nos interesa para obtener un mayor rango de omnidireccionalidad, como se explica en el siguiente capítulo. El etanol se utiliza para facilitar la remoción de las burbujas de H_2 dentro de los poros y sobre la superficie del SP (sección 2.7.5), así como para incrementar el número de iones F^- disponibles en la solución mediante un incremento en la disociación iónica del HF.

2.13.6 Pasos para la fabricación de silicio poroso

Debido a que la calidad de las muestras está directamente relacionada con la atención y la secuencia de cada uno de los pasos empleados para una buena reproducibilidad en la elaboración de cada muestra, se mencionan con detalle los pasos seguidos para la obtención de las muestras de SP:

Paso 1: Corte de las obleas. Primeramente lo que se hace es cortar las obleas de tal forma que se optimice el número de muestras por oblea (1.5cm x 1.5cm aproximadamente) y tratando de que no se ensucie o se raye la superficie que será atacada (cara pulida).

Paso 2: Limpieza de la oblea de Si. Esta etapa, consiste en la preparación de la oblea de Si para que posteriormente sea atacada por el HF. Aquí se consideran dos aspectos importantes que nos han dado los mejores resultados; a) eliminación de impurezas tales como grasa, polvo, etc., mediante un baño ultrasónico con agua desionizada y etanol (grado reactivo); y b) eliminación de la capa protectora de SiO₂ sobre la oblea con una solución de HF al 10% o dejar la muestra en la solución por 10 minutos antes de que se le aplique la corriente.

Paso 3: Montaje de la oblea. Una vez realizados los pasos anteriores se procede a preparar y armar la celda electroquímica. En seguida se coloca el cátodo (alambre de platino en forma de espiral) a una distancia de 1 cm por arriba del ánodo (oblea de Si).

Paso 4: Preparación de la solución electrolítica. Se miden por separado en una probeta graduada 5 ml de HF al 40 % y 5 ml de etanol (99.98%). Posteriormente se combinan los reactivos en un vaso de precipitado y la mezcla resultante se agita con una pipeta hasta que se disuelvan completamente cada uno de los reactivos.

Paso 5: Anodización de la oblea de Si. Una vez puesta la solución en la celda, la anodización está lista para llevarse acabo. Pero antes de iniciar, hay que fijar las condiciones de corriente-tiempo y el número de ciclos que sean necesarios según la muestra que se requiera. Para esto, previamente se hace una tabla de datos (como archivo.txt) de corrientes y tiempos (índices de refracción-espesores de las capas) según sea el caso, la cual se importa desde un programa en Labview (ver figura 2.17). Una vez realizado esto, se corre el programa, con lo cual se cierra el circuito y se inicia la anodización electroquímica de la oblea. Posteriormente se comienza a eliminar las burbujas de hidrógeno que se acumulan en el cátodo (alambre de Pt en forma de espiral) con una pipeta de plástico. Durante la anodización se monitorea la señal de corriente a través del multímetro para estar seguros de que la corriente suministrada es la indicada, con lo cual se asegura el funcionamiento correcto de todo el sistema de la figura 2.18.

Paso 6: Enjuagado y secado de la muestra de SP. Después de fabricar la muestra de SP se enjuaga con etanol hasta que los residuos de electrolito dentro de los poros de la

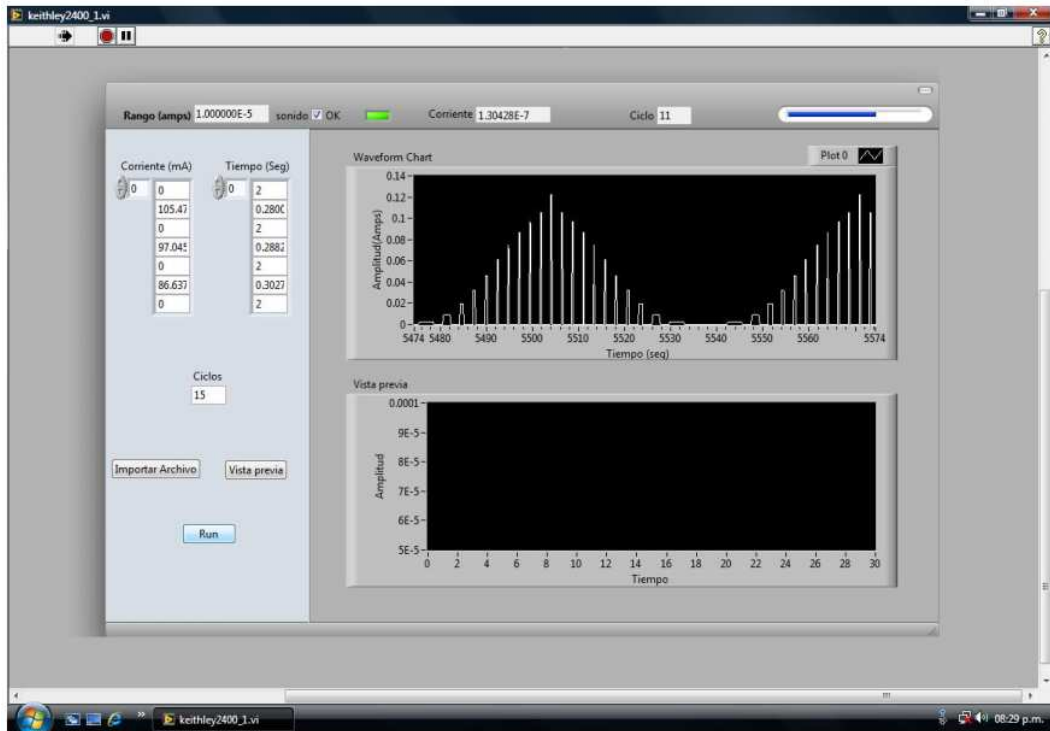


Figura 2.17: Programa en Labview para generar multicapas, en este programa se importa el archivo de datos (corrientes - tiempos) y se indica el número de ciclos.

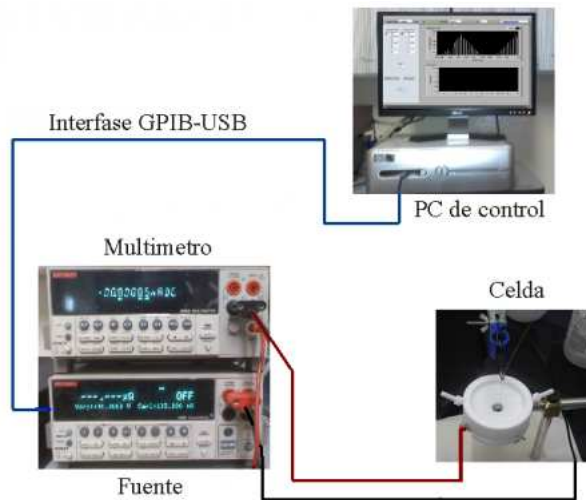


Figura 2.18: Esquema del montaje experimental para la anodización electroquímica.

capa de SP se hayan eliminado. Una vez hecho esto, se coloca la muestra de SP dentro de pentano en una caja petrel durante un tiempo de 5 minutos, posteriormente se extrae y se deja que el pentano residual sobre la muestra porosa se evapore por sí mismo a temperatura ambiente. Por último, se almacena la muestra en una caja de plástico y queda lista para su oxidación en el horno.

2.13.7 Caracterización por gravimetría

En el apartado 2.11.5 y 2.11.6, se explica como determinar la porosidad y el espesor de las capas de SP por medio de análisis gravimétricos, esto es, conociendo las masas m_1 , m_2 y m_3 de las monocapas. Una vez conocido el espesor de las monocapas y el tiempo de ataque aplicado a las mismas, se calculó la velocidad de ataque de acuerdo a la fórmula $v = d/t$, para una determinada densidad de corriente. Cada punto en las gráficas de la figura 2.19 representa una muestra con diferente densidad de corriente J aplicada en el proceso de anodización y todas las muestras para un mismo tiempo (20 minutos) de ataque. Posteriormente se ajustó una función a los puntos en ambas gráficas para obtener los valores de porosidad y velocidad de ataque para las diferentes densidades de corriente permitidas por las condiciones de anodización (tipo de oblea y concentración de la solución electrolítica).

En resumen, para una densidad de corriente J específica, se recurre a ambas gráficas y se determina la porosidad P y la velocidad de ataque v respectivamente. Para un espesor d deseado, se calcula el tiempo de ataque t ($t=v/d$). Por lo tanto, si se desea fabricar una monocapa de SP de cierta porosidad con un determinado espesor, basta con recurrir a las gráficas de la figura 2.19 para determinar la densidad de corriente que le corresponde, velocidad de ataque y consecuentemente el tiempo, obteniendo para esa monocapa los datos (J,t) .

Una vez que se conoce la porosidad de la monocapa, estamos interesados en saber que índice de refracción le corresponde. Como ya se discutió en el apartado 2.11.8, se usa el método de aproximación efectivo de Bruggeman para tal fin. Para cada valor de porosidad P de la monocapa de SP, se calculó el índice de refracción n_{SP} de acuerdo a la ecuación 2.10. También se usaron los datos de absorción del silicio cristalino, que son significantes en la región visible del espectro. Con esto se obtienen una gráfica de índices

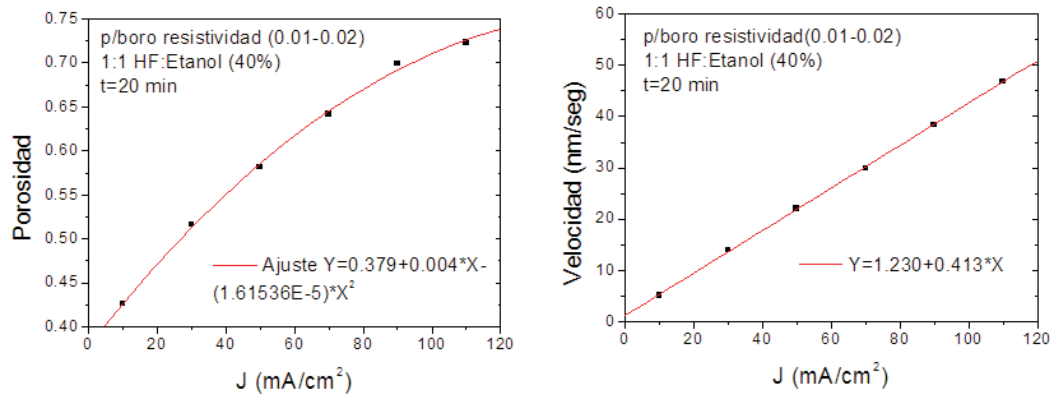


Figura 2.19: Gráficas de porosidad y velocidad de ataque como función de la densidad de corriente, determinadas por análisis gravimétricos.

de refracción n_{poroso} en función de la longitud de onda como se muestra en la figura 2.20.

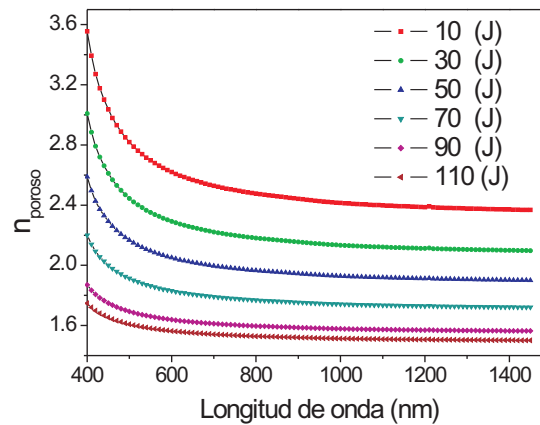


Figura 2.20: Gráfica de índice de refracción del SP en función de la longitud de onda para distintas densidades de corriente (J). Nota: el índice de refracción del Silicio varía con la longitud de onda y n_{poroso} es calculado a partir de la gráfica de porosidad usando el método de aproximación efectivo de Bruggeman.

Capítulo 3

Análisis y diseño de las estructuras basadas en silicio poroso

3.1 Método de la matriz de transferencia

Para el análisis teórico de los CFs se considera una estructura 1D que consiste de capas alternantes de SP de diferentes índices de refracción acopladas a un medio homogéneo en la interfase caracterizado por un índice de refracción n_0 . En la figura 3.1 se muestra el esquema de la estructura, donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de las capas, h_1 y h_2 son los espesores de las capas respectivas y Λ es el periodo de la estructura ($\Lambda=h_1+h_2$). La banda prohibida fotónica omnidireccional y el espectro de reflectividad de la estructura de multicapas se estudian por el método de la matriz de transferencia [80, 81].

La estructura dieléctrica esta definida por:

$$n(z) = \begin{cases} n_0, & z < z_0 \\ n_1, & z_0 < z < z_1 \text{ con } z_1 = z_0 + h_1 \\ n_2, & z_1 < z < z_2 \text{ con } z_2 = z_0 + \Lambda = z_1 + h_2 \\ \vdots & \\ n_s & z_{2N} < x \text{ con } z_{2N} = z_0 + N\Lambda = z_{2N-1} + h_2 \end{cases} \quad (3.1)$$

con $n_z = n(z + \Lambda)$. n_s es el índice de refracción del sustrato y n_0 el índice de refracción del medio incidente. Los espesores de las capas están relacionados en z_m por $h_m = z_m - z_{m-1}$ ($m=1..2N$).

El campo eléctrico se puede escribir como $E = E(z)e^{i(\omega t - \beta x)}$, donde la distribución de campo eléctrico puede ser escrita como:

$$E(z) = \begin{cases} A_0 e^{-ik_{0z}(z-z_0)} + B_0 e^{ik_{0z}(z-z_0)}, & z < z_0 \\ A_m e^{-ik_{mz}(z-z_m)} + B_m e^{ik_{mz}(z-z_m)}, & z_{m-1} < z < z_m \\ A'_s e^{-ik_{sz}(z-z_{2N})} + B'_s e^{ik_{sz}(z-z_{2N})}, & z_{2N} < z \end{cases} \quad (3.2)$$

donde k_{mz} es la componente z del vector de onda $k_{mz} = \omega n_m \cos \theta_m / c$ y θ_m es el ángulo entre la dirección de propagación y el eje z . A_m y B_m representan las amplitudes de las ondas en la interfase $z = z_m$, ver figura 3.1.

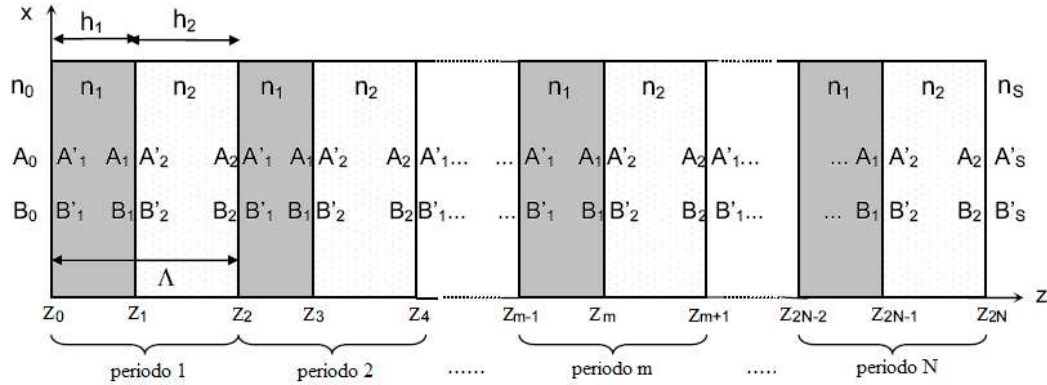


Figura 3.1: Esquema de un sistema de multicapas. $A(z)$ representa la amplitud de una onda viajando hacia la derecha y $B(z)$ la amplitud de una onda viajando a la izquierda. El espesor de cada capa es h_m , n_m es el índice de refracción y Λ el periodo. La estructura es acoplada a un medio homogéneo con índice de refracción n_0 (medio inicial) y n_s (medio final).

Las amplitudes de las ondas en las diferentes capas se pueden relacionar por:

$$\begin{pmatrix} A_{m-1} \\ B_{m-1} \end{pmatrix} = D_{m-1}^{-1} D_m \begin{pmatrix} A'_m \\ B'_m \end{pmatrix} = D_{m-1}^{-1} D_m P_m \begin{pmatrix} A_m \\ B_m \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

$m=1,2,\dots,2N+1$; donde la matriz D (matriz dinámica) y P (matriz de propagación) se pueden escribir como:

$$D_m = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_m \cos \theta_m & n_m \cos \theta_m \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

para la onda TE;

$$D_m = \begin{pmatrix} \cos \theta_m & \cos \theta_m \\ n_m & -n_m \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

para la onda TM y

$$P_m = \begin{pmatrix} e^{ik_{mz}h_m} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{mz}h_m} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

La relación entre A_0 , B_0 y A'_s , B'_s se puede escribir como:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = D_0^{-1} [D_1 P_1 D_1^{-1} D_2 P_2 D_2^{-1}]^N D_s = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'_s \\ B'_s \end{pmatrix}, \quad (3.7)$$

donde N es el número de periodos en la estructura. La reflectancia de la película de multicapas se calcula de los elementos de la matriz de la siguiente manera:

$$R = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2. \quad (3.8)$$

Podemos obtener la relación de dispersión, para cada ángulo de incidencia para las polarizaciones TE y TM, de la matriz característica de un periodo de la estructura:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}_{n-1} = D_1^{-1} D_2 P_2 D_2^{-1} D_1 P_1 \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}_n = \begin{pmatrix} S & T \\ U & V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}_n, \quad (3.9)$$

La ecuación 3.9 muestra la matriz característica de un periodo (dos capas) de la estructura con índices de refracción n_1 y n_2 . Las amplitudes se relacionan en el periodo $n - 1$ con el periodo n .

De acuerdo con el teorema de Floquet, las soluciones de las ecuaciones de onda para un medio periódico son de la forma [81] $E(z, x) = E_K(z) e^{-i\beta x} e^{-iKz}$, donde E_K es periódico $E_K(z + \Lambda) = E_K(z)$.

La constante K es el número de onda de Bloch. Tomando en cuenta la forma de las matrices D y P es posible obtener la estructura de bandas a partir de los elementos de la matriz característica de la ecuación 3.9, la cual se escribe como:

$$\cos K\Lambda = \frac{1}{2}(S + V) = \cos k_1 d_1 \cos k_2 d_2 - \frac{1}{2}\phi \sin k_1 d_1 \sin k_2 d_2, \quad (3.10)$$

donde $\phi = \frac{k_{2z}}{k_{1z}} + \frac{k_{1z}}{k_{2z}}$ para ondas TE y $\phi = \frac{n_2^2 k_{1z}}{n_1^2 k_{2z}} + \frac{n_1^2 k_{2z}}{n_2^2 k_{1z}}$ para ondas TM.

La ecuación 3.10 nos da la relación de dispersión entre ω , β y K , donde $\beta = \omega n_m \sin \theta / c$.

Para observar la banda prohibida fotónica de las multicapas, se calcula la relación de dispersión para todos los ángulos de incidencia, obteniendo la estructura de bandas proyectada.

3.2 Espejos omnidireccionales

Los espejos omnidireccionales son caracterizados por su banda prohibida fotónica omnidireccional, que es el rango de longitudes de onda donde la reflectividad es igual a uno, independientemente del ángulo de incidencia y cualquier polarización de la luz. El ancho del gap omnidireccional depende del contraste de índices de refracción de los materiales, de la fracción de llenado f (porcentaje de espesor de una de las capas en una celda unitaria formada por dos capas) y de la región del espectro donde es diseñada la estructura.

En esta sección, se estudian espejos omnidireccionales basados en silicio poroso. Para el estudio y análisis teórico usamos el método de la matriz de transferencia discutido previamente. El propósito de este análisis es el diseño de un espejo de silicio poroso con una banda prohibida fotónica omnidireccional en un rango grande de longitudes de onda usando los parámetros óptimos, con el objeto de obtener el mayor rango de omnidireccionalidad posible. Primeramente, presentamos espejos periódicos con perfil cuadrado y Gaussiano. En seguida, se describe la heteroestructura formada por tres subestructuras del mismo tipo pero con diferentes espesores de la celda unitaria.

3.2.1 Perfil cuadrado de espejos omnidireccionales

Las estructuras de multicapas más comunmente usadas para la formación de espejos omnidireccionales, son estructuras periódicas con perfil cuadrado. De forma idealizada, estas estructuras son multicapas que se extienden infinitamente, formadas por materiales con índices de refracción alto (n_H) y bajo (n_L), con espesores (d_H) y (d_L) respectivamente. El espesor periódico o espesor de la bicapa de la estructura es $D=d_H+d_L$ y el perfil de índices de refracción está dado por $n(z)=n(z+D)$, donde z es la dirección de crecimiento del sistema.

Se simularon y analizaron espejos omnidireccionales que posteriormente se fabricaron

usando SP. Del estudio de estas estructuras de multicapas se observa que la presencia y el ancho del gap omnidireccional depende principalmente de algunos factores tales como los valores n_L y n_H del índice de refracción y sus respectivos espesores, así como también el número de periodos de la celda unitaria.

3.2.2 Índices de refracción n_H y n_L

La existencia de una o más bandas prohibidas fotónicas omnidireccionales depende de los índices de refracción n_H y n_L de la estructura [10]. Esta dependencia puede observarse en el ejemplo de la figura 3.2. La figura muestra la estructura de bandas proyectada de un espejo de multicapas infinito para tres diferentes razones de índices de refracción n_H/n_L . Se observa que la banda prohibida omnidireccional está sombreada y delimitada por las líneas de luz. También se observa que la estructura con la razón $n_H/n_L=2.1/1.55$ no tiene ninguna banda prohibida omnidireccional, mientras que los demás contrastes n_H/n_L sí tienen una banda prohibida omnidireccional. Se puede observar que los índices de refracción no sólo determinan la existencia de la banda prohibida fotónica, sino que también el ancho de dicha banda. El *gap* omnidireccional de la estructura representada en la figura 3.2 (derecha) es más ancho que el mostrado en la estructura de bandas de la figura 3.2 (centro).

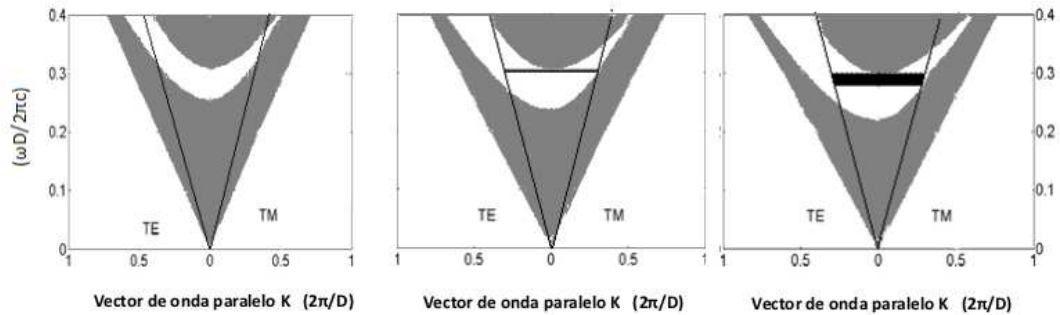


Figura 3.2: Estructura de bandas de una multicapa con perfil cuadrado con $n_H/n_L=2.1/1.5$ (izquierda), $n_H/n_L=2.3/1.5$ (centro) y $n_H/n_L=2.5/1.5$ (derecha).

3.3 Estructura omnidireccional con perfil Gaussiano

En la figura 3.3 se muestra la idea básica de esta estructura, la cual consiste de una repetición periódica de una celda unitaria compuesta de dos partes, A y B . La parte A se compone de 21 capas con un espesor total d_A y con el índice de refracción de cada capa variando de tal forma que siguen la envolvente de una función Gaussiana. La parte B es una capa constante con espesor fijo d_B e índice de refracción n_B . La variación en los índices de refracción en la parte A varía desde n_{min} (para la primera capa) hasta el valor máximo de n_{max} (hasta llegar a la onceava capa), y regresa a n_{min} , para tener las 21 capas, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$n_z = (n_{max} - n_{min}) \exp(-z^2/\sigma^2) + n_{min}, \quad (3.11)$$

donde $\sigma/2$ es la desviación estándar de la envolvente y z es la dirección de crecimiento del sistema.

Formalmente un cristal fotónico debe ser infinito, es decir con un número infinito de celdas unitarias. Desde el punto de vista experimental es necesario crecer un número suficientemente grande de celdas unitarias, de tal forma que más se aproximen los resultados teóricos y experimentales. Hemos comparado teóricamente los resultados de reflectividad aumentando el número de celdas unitarias y hemos verificado que es suficiente considerar de 10 a 20 periodos de la estructura. Un incremento en el número de celdas implica una mejor definición de la banda prohibida fotónica, especialmente en los bordes. La fracción de llenado definida como $f = d_A/(d_A + d_B)$ influye fuertemente sobre el rango de omnidireccionalidad. En este caso, y con los parámetros de índices de refracción n_{max} y n_{min} utilizados con el propósito de fabricar la estructura más eficiente, obtuvimos una fracción de llenado de $f=0.95\%$ para la parte A .

Hemos tomado $n_B=1.35$ como el valor del índice de refracción de la capa B y $n_{max}=2.5$ como el valor del índice de refracción máximo del perfil Gaussiano. Con estos valores de índices de refracción calculamos su estructura de bandas considerando un sistema infinito para diferentes valores de la fracción de llenado. La figura 3.4 muestra la dependencia de gap omnidireccional como función de la fracción de llenado f y comparamos los resultados con los obtenidos para el perfil cuadrado. Hemos considerado 21 capas en el perfil Gaussiano. Este valor de número de capas resultó ser suficiente para calcular el ancho de la banda de omnidireccionalidad. Un número mayor de capas no altera los resultados.

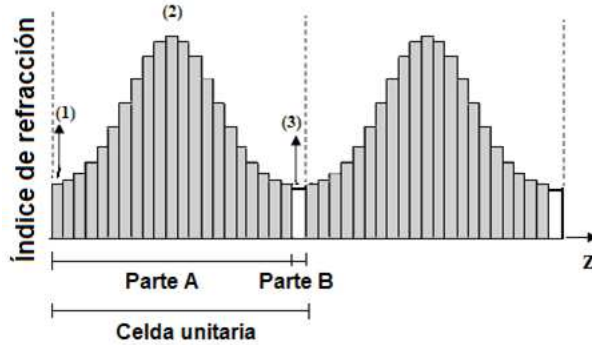


Figura 3.3: Perfil de índices de refracción de dos celdas unitarias correspondientes a la estructura fotónica típica estudiada en este trabajo. La parte *A* con ancho d_A es constituida por 21 capas de anchos d_{z_j} (donde z es la dirección de crecimiento de la estructura), con índices de refracción ajustados a la envolvente de una función Gaussiana. Los índices de refracción en la Parte *A* varían desde $n_{min}=1.38$ hasta $n_{max}=2.5$ (indicados como 1 y 2 respectivamente en la figura). La Parte *B* tiene un espesor d_B y un índice de refracción constante $n_B=1.35$ (indicado como 3). La celda unitaria esta separada por líneas punteadas.

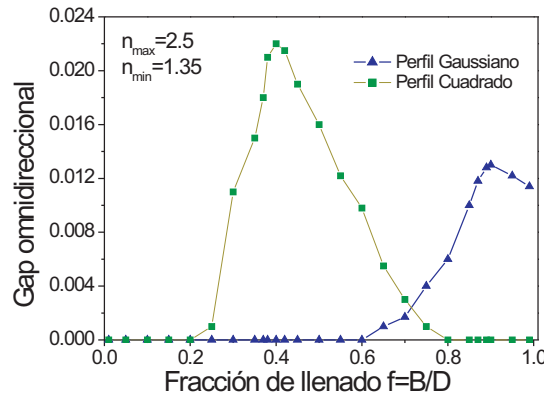


Figura 3.4: Intervalo de omnidireccionalidad en función de la fracción de llenado f para ambos cristales fotónicos (con perfil Gaussiano y cuadrado).

La región de longitudes de onda del espectro de reflectividad se selecciona a partir de los resultados de la estructura de bandas con los parámetros adecuados. Debido a que el rango de frecuencias donde la estructura es omnidireccional, es escalable a la frecuencia como $\Omega=D/\lambda$; Se puede seleccionar el intervalo de longitudes de onda del espejo variando el espesor D (espesor de la celda unitaria), para la región visible e infrarroja del espectro.

Los espejos con perfil cuadrado y Gaussiano fabricados considerando la fracción de llenado donde ambas estructuras presentan la mayor omnidireccionalidad tienen intervalos de frecuencias ($\Omega_1=0.3056$, $\Omega_2=0.3276$) y ($\Omega_1=0.3096$, $\Omega_2=0.3202$) respectivamente. En la figura 3.5 se muestra la estructura de bandas para la estructura con perfil Gaussiano para tres diferentes fracciones de llenado f . Para una fracción de llenado de 50% en el caso del perfil Gaussiano, observamos que no existe un rango de frecuencias donde la estructura presente omnidireccionalidad. Para una fracción de llenado de 85% aparece un pequeño rango de frecuencias omnidireccional. Finalmente para una fracción de llenado de 95% se obtiene el máximo rango de omnidireccionalidad, delimitado por los puntos (a) y (b) en la figura 3.5.

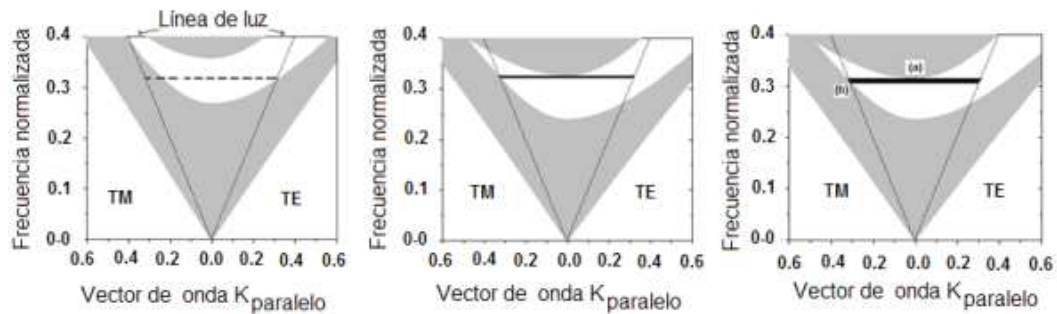


Figura 3.5: Estructura de bandas de la multicapa con perfil Gaussiano estudiada en este trabajo. Donde $n_{max}/n_{min}=2.5/1.35$, para diferentes fracciones de llenado de $f=50\%$ (izquierda), $f=85\%$ (centro) y $f=95\%$ (derecha). El vector de onda esta dado en unidades de $2\pi/D$ y la frecuencia está normalizada de acuerdo a $\Omega=\omega D/2\pi c$.

Capítulo 4

Análisis y discusión general

4.1 Espejos de Bragg

Los espejos dieléctricos, también llamados espejos de Bragg (EB) utilizan la diferencia de índices de refracción para lograr efectos interferométricos al formar multicapas periódicas superpuestas de cuarto de onda, esto es, con capas alternantes de índices de refracción alto y bajo. Varias componentes de la luz incidente producidas por reflexión en las fronteras de toda la estructura reaparecerán en fase en la frontera de la superficie, así que se recombinarán constructivamente. Esto implica que la reflectancia efectiva de la muestra puede ser muy alta, y esta se incrementa, simplemente al aumentar el número de capas. La reflectancia permanece alta sólo en un rango limitado de longitudes de onda, dependiendo del contraste de valores de índices de refracción. Fuera de esta zona la reflectancia cambia abruptamente a un valor bajo.

4.1.1 Fabricación y caracterización de los espejos de Bragg

Desde el punto de vista experimental, los espejos de Bragg se obtienen usando una modulación periódica de las corrientes de anodización. Las dos densidades de corriente usadas para crecer la primera estructura de Bragg reportada aquí y denotada como $B1$ son de 17 y 85 mA/cm², correspondientes a porosidades de 47% y 71% respectivamente. Con estos valores de porosidad y aplicando el modelo de Bruggeman obtenemos los valores de índices de refracción $n_H=2.44$ (alto) y $n_L=1.46$ (bajo), lo que nos da un contraste de

índices de refracción suficiente para observar un amplio rango donde la reflectancia tiene su máximo valor posible (100%). Para fabricar la estructura hemos usado obleas de silicio tipo- p^+ , dopadas con boro, con orientación (100) y resistividad 0.01-0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$. La concentración de la solución electrolítica es 1:1 en volumen de HF(40%) y Etanol(99.98%), respectivamente, que corresponde al 20% de HF (razón de volumen).

Las porosidades se obtuvieron por el método de gravimetría, por lo que, para obtener los índices de refracción correspondientes a las densidades de corriente aplicadas, se usó el método de aproximación efectiva de Bruggeman discutido en el apartado 2.12.4. Para un espejo de Bragg centrado en $\lambda=550$ nm y haciendo un promedio en $\lambda =550\pm 20$ nm, el índice de refracción varía de 1.45 a 1.47, para una densidad de corriente $J=85$ mA/cm². Para $J=17$ mA/cm² el índice de refracción varía de 2.41 a 2.47 en el mismo intervalo de longitudes de onda. Los índices de refracción obtenidos son adecuados para mostrar un rango amplio de la reflectividad a 30° de incidencia de la luz, aunque el contraste de índices de refracción puede ser mayor debido a la concentración de HF en el electrolito que estamos usando. En la figura 4.1 se muestran varios espejos de Bragg que reflejan la luz en casi todos los colores del espectro visible y que fueron fabricados con diferentes índices de refracción.

Los espejos de Bragg se fabricaron aplicando las densidades de corriente mencionadas anteriormente con tiempos de 2.7 s y 1.54 s respectivamente. Los espesores estimados para ambas capas fueron de 56.2 nm (n_H) y 93.98 nm (n_L). El espesor del periodo se expresa como $D=d_H + d_L$, de tal forma que para el espejo de Bragg centrado en $\lambda =550$ nm, $D=150.18$ nm.

La caracterización óptica de los espejos de Bragg se realizó estudiando los espectros de reflectancia con un espectrofotómetro (Varian Cary Scan 100 UV-Vis), con el accesorio de reflectancia especular para 30°, 45° y 60° de incidencia de la luz. Para el espejo de Bragg B1, se consideraron 15 periodos y la reflectancia se midió solamente a 30° de incidencia de la luz. En la figura 4.2 se muestra el espectro de reflectancia correspondiente a esta estructura y observamos que la banda de reflectancia está centrada en 545 nm aproximadamente, aunque, a menor ángulo de incidencia, la banda se desplaza hacia mayores longitudes de onda.

Fabricamos también un espejo de Bragg formado por 15 periodos de capas alternantes de índices $n_L=1.62$ y $n_H=2.25$, correspondientes a las densidades de corriente

$J=76.3 \text{ mA/cm}^2$ y $J=25.4 \text{ mA/cm}^2$ y tiempos de ataque de 2.61 s y 5.9 s. Utilizamos estos parámetros para obtener una estructura centrada en $\lambda = 650 \text{ nm}$. Los espesores correspondientes para ambas capas son 72 nm (n_H) y 100 nm (n_L) aproximadamente. Esta estructura la denotamos como B2. En la figura 4.3 muestra el espectro de reflectancia correspondiente a esta estructura. Observamos que, cuando el ángulo de incidencia se incrementa, no sólo la banda de reflectividad se desplaza hacia al azul, si no que también se hace más estrecha y baja su intensidad. Para ángulos mayores a 45° la intensidad es menor que 100%.

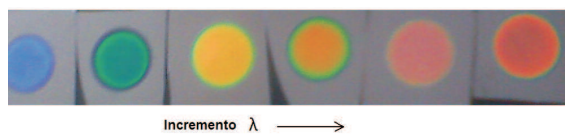


Figura 4.1: Imagen de los espejos de Bragg diseñados para diferentes longitudes de onda y con diferentes condiciones en índices de refracción, mostrando reflectancia de algunas longitudes de onda en el espectro visible.

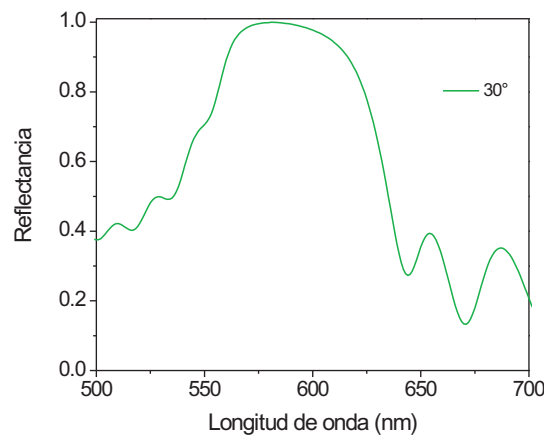


Figura 4.2: Espectro de reflectancia de la muestra B1, fabricado para 550 nm de longitud de onda, para 30° de incidencia de la luz.

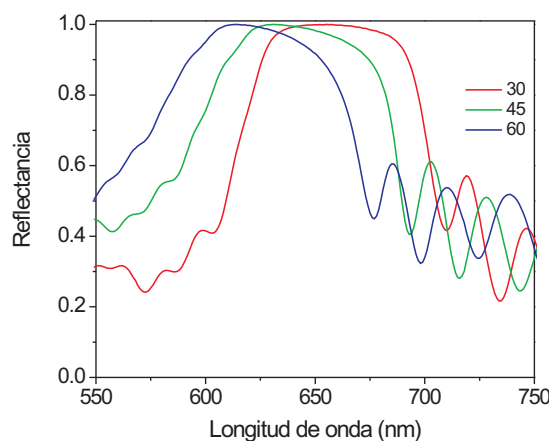


Figura 4.3: Espectro de reflectancia del espejo de Bragg B2, fabricado para 650 nm de longitud de onda, con mediciones de 30°, 45° y 60° de incidencia de la luz. Se puede observar claramente que el ancho del gap fotónico se desplaza hacia el azul cuando el ángulo de incidencia aumenta. A 30° de incidencia de la luz el espectro está centrado en 660 nm aproximadamente.

4.2 Filtro de Fabry-Perot

Usando dos espejos de Bragg separados por un espacio con un espesor de $\lambda/2$, es posible construir un filtro interferométrico de Fabry-Perot. Insertando una capa con diferente espesor o índice de refracción dentro de la estructura dieléctrica se rompe la periodicidad del dieléctrico y se introduce una banda de paso dentro del espectro de transmisión. La interferencia múltiple del haz en la capa separadora causa la transmisión del filtro, siendo extremadamente alta sobre una banda estrecha de longitud de onda, para la cual el espaciamiento es un múltiplo de la mitad de la longitud de onda del espesor. Las microcavidades se forman por una estructura de capa similar a un filtro de Fabry-Perot: un medio activo central es incrustado entre los dos espejos dieléctricos, los cuales permiten el aumento o inhibición de la emisión espontánea a la energía del modo de la cavidad obtenido, junto con una emisión altamente direccional.

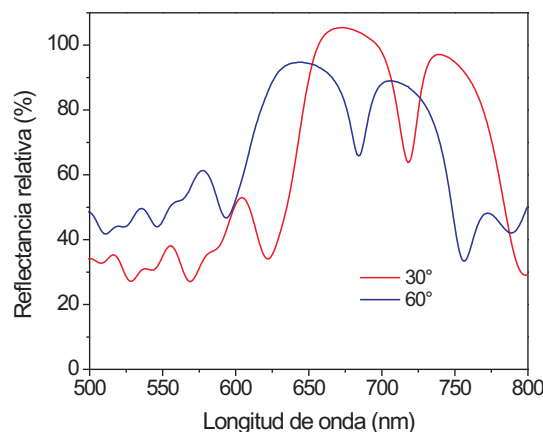


Figura 4.4: Espectro de reflectancia de un filtro de Fabry-Perot a base de SP fabricado para una longitud de onda de 650 nm. Las mediciones corresponden a 30° y 60° de incidencia de la luz.

4.2.1 Fabricación y caracterización de los Filtros de Fabry-Perot

El filtro de Fabry-Perot se diseñó usando los parámetros de la estructura de Bragg B2 mencionada en la sección anterior. Para crecer la capa de espesor $\lambda/2$ que separa los dos espejos de Bragg se utilizaron los valores de $J=76.3 \text{ mA/cm}^2$ durante un tiempo de 7 s. Para obtener esta estructura realizamos lo siguiente. Primero se creció un espejo de Bragg con seis periodos de capas alternantes de índices de refracción n_H y n_L . Posteriormente se creció la capa de espesor $\lambda/2$ y con índice de refracción n_L . Finalmente para completar el filtro de Fabry-Perot se creció un espejo de Bragg similar al primero. En la figura 4.4 se muestra el espectro de reflectancia (relativa al aluminio), donde observamos que para 30° de incidencia de la luz el pico donde se transmite la luz está centrado aproximadamente en 716 nm, mientras que para 60° el pico se desplaza hacia valores menores de la longitud de onda, por aproximadamente 32 nm. También se puede ver que la intensidad de máxima reflectividad baja aproximadamente 10 % para la medición de 60°.

4.3 Espejo omnidireccional con perfil cuadrado

Una estructura con perfil cuadrado se genera al repetir periódicamente dos capas A y B con diferentes índices de refracción n_H y n_L respectivamente, como se mencionó con detalle en el Capítulo 3. La omnidireccionalidad se presenta cuando el contraste de índices de refracción y espesores de las capas que conforman la estructura son elegidos adecuadamente. En este apartado, se muestran estructuras de multicapas de este tipo fabricadas con silicio poroso y analizamos su banda prohibida fotónica omnidireccional.

4.3.1 Simulación, fabricación y caracterización de las estructuras con perfil cuadrado

Los parámetros escogidos para diseñar esta estructura con reflectividad omnidireccional son de tal forma que la estructura es omnidireccional en la región visible del espectro. Para la fabricación de estos espejos periódicos, hemos escogido las densidades de corriente $J=93.3 \text{ mA/cm}^2$ y $J=0.4 \text{ mA/cm}^2$. Para estas densidades de corriente, las porosidades correspondientes medidas por gravimetría fueron de 70% y 39%, respectivamente. Utilizando el modelo de Bruggeman obtenemos los índices de refracción correspondientes 1.36 y 2.5. El intervalo en las frecuencias normalizadas determinado a partir de los cálculos de la estructura de bandas para una fracción de llenado de $f = 0.4d_H$, siendo d_H el espesor de la capa con índice de refracción alto, va de $\Omega_2 = 0.3064$ a $\Omega_1 = 0.3285$. Para un espesor de la celda unitaria $D = 210 \text{ nm}$, de acuerdo a la ecuación $\lambda = D/\Omega$, el intervalo de longitudes de onda correspondiente es: $\lambda_1 = 685 \text{ nm}$ y $\lambda_2 = 639 \text{ nm}$ respectivamente. En resumen, se tiene un espejo omnidireccional en la región visible del espectro (de 639 a 885 nm). Los espesores de las capas constituyentes fueron $d_H=84 \text{ nm}$ y $d_L= 126 \text{ nm}$, siendo el espesor del periodo $D=d_H+d_L=210 \text{ nm}$.

Para fabricar esta estructura hemos usado obleas de silicio tipo- p^+ dopadas con boro con orientación (100) y resistividad 0.01-0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$. La concentración de la solución electrolítica es 1:1 en volumen de HF(40%) y Etanol (99.98%), respectivamente, que corresponde al 20% de HF (razón de volumen). Las mediciones de reflectancia de estas estructuras omnidireccionales, fueron medidas con el espectrómetro PerkinElmer (Lambda 950).

Se obtuvieron los espectros de reflectancia, tanto teórica como experimentalmente para una estructura con 15 periodos de la celda unitaria. Los ángulos de incidencia de la luz fueron de 8° , 30° y 60° respectivamente. El espectro de reflectividad teórica, el cual se muestra en la figura 4.5, muestra un intervalo de reflectividad igual a uno para el intervalo de longitudes de onda de 520 a 620 nm. Por otro lado, el espectro de reflectancia experimental, mostrado en la parte derecha de la figura 4.5, muestra un desplazamiento hacia el rojo de aproximadamente 80 nm. Se puede observar que el rango de reflectancia con valor igual a uno es menor que el resultado teórico. Esto es debido a que en el cálculo de la reflectividad no consideramos la absorción del material en esta región del espectro.

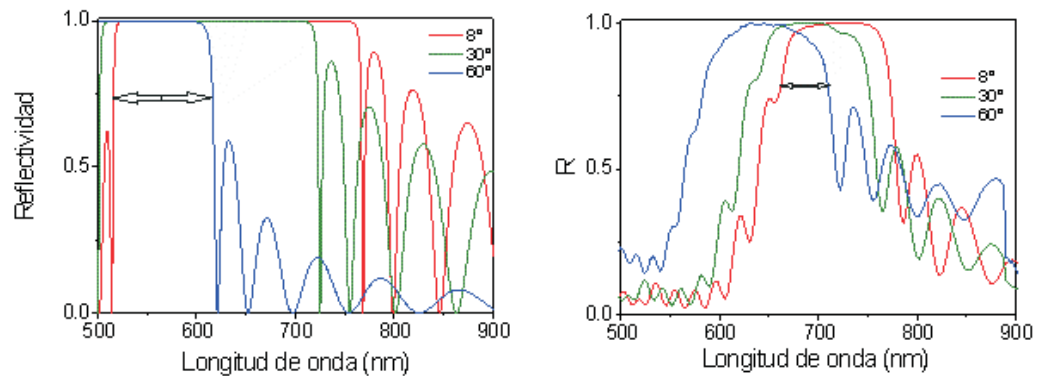


Figura 4.5: Espectros de reflectividad teórico (izquierda) y experimental (derecha) de la estructura cuadrada diseñado para una longitud de onda centrada en 660 nm y para un intervalo de ángulos de 8° a 60° de incidencia de la luz.

4.4 Cristal fotónico con perfil Gaussiano

La estructura con perfil Gaussiano, denotada por G_A , fue fabricada con densidades de corriente que oscilan entre 0.34 y 89.5 mA/cm², las cuales corresponden a porosidades de 38% y 72%, respectivamente. La parte constante B (ver figura 3.3) es generada usando densidades de corriente de 103.4 mA/cm², correspondiente a 74% de porosidad. Las muestras presentadas aquí, fueron parcialmente oxidadas a 350°C por 15 minutos. Posteriormente fueron oxidadas hasta 850°C durante 10 min con el objeto de estabilizar la estructura. El espesor y número de celdas unitarias para la estructura G_A fueron 388 nm y 20 periodos respectivamente.

Las mediciones de reflectancia de las estructuras fueron realizadas con el espectrómetro PerkinElmer (Lambda 950) a 5 diferentes ángulos entre 8° y 68° de incidencia de la luz. Sólo mostramos los ángulos extremos 8° y 68° correspondientes a los valores máximo y mínimo del rango angular delimitados por el espectrómetro. Los espectros fueron medidos para luz no polarizada, aunque los espectros teóricos para polarización s o p coinciden razonablemente en este intervalo de ángulos. Para observar las propiedades estructurales de la película se usó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM por sus siglas en inglés) modelo Philips XL30. La figura 4.6 muestra la imagen de HRSEM de la sección transversal de la estructura denotada como G_A , la cual fue diseñada con gap fotónico omnidireccional en la región del cercano infrarrojo. Observamos regiones claras y oscuras, correspondientes a regiones de baja y alta porosidad respectivamente. Debido al cambio gradual en la porosidad no se pueden observar interfaces con alto contraste.

Las mediciones de reflectividad óptica realizadas para la estructura G_A para dos diferentes ángulos y su simulación correspondiente (para polarización p de la luz) se muestran en la figura 4.7. Para el ángulo de incidencia de 8°, el ancho de banda total, correspondiente a reflectancia mayor a 95%, es de alrededor de 353 nm, de 1276 a 1629 nm. Para 68° el gap fotónico se corre hacia el azul por 269 nm. Esto es, el gap omnidireccional se reduce a 84 nm, de 1276 nm a 1360 nm. El espectro de reflectancia obtenido teóricamente para un ángulo de incidencia de 89° (recuadro de la figura 4.7) muestra un gap fotónico que se extiende de 1114 nm hasta 1322 nm. El gap omnidireccional completo estimado en un rango angular (0°-89°) es de alrededor de 45 nm.

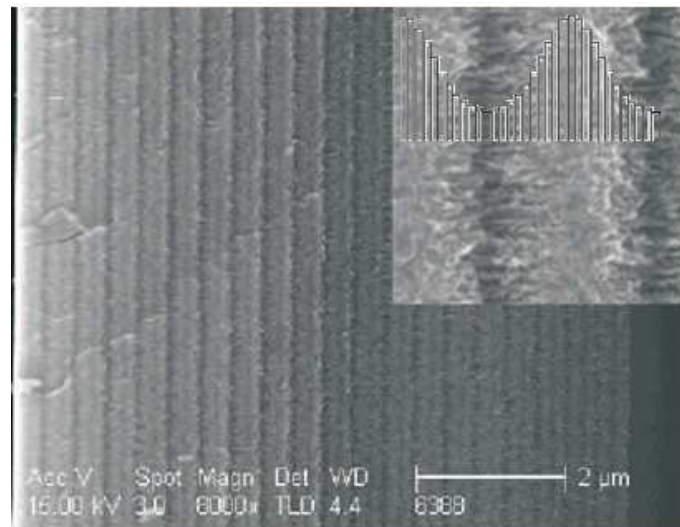


Figura 4.6: Imagen de la sección transversal de HRSEM de la estructura G_A . El recuadro (790 por 790 nm²) muestra una vista ampliada de la correspondiente celda unitaria con índices de refracción modulados por una envolvente Gaussiana G_A , donde la celda unitaria tiene aproximadamente 388 nm.

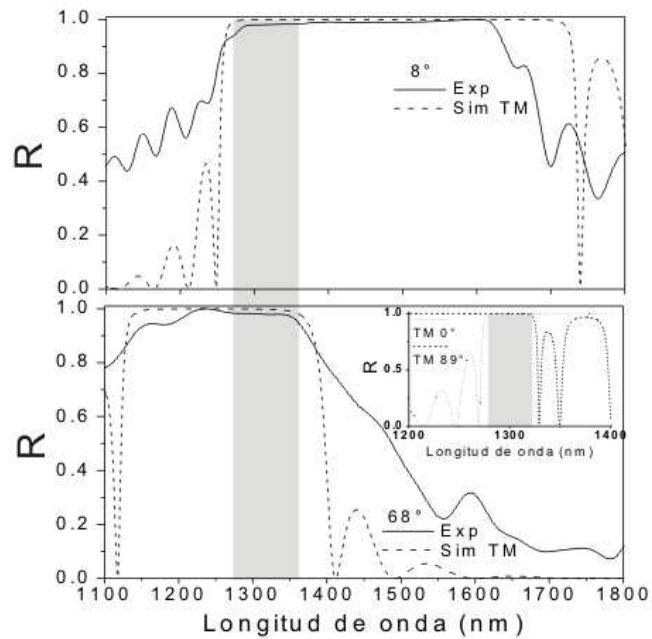


Figura 4.7: Espectro de reflectancia medido (línea sólida) y simulado (líneas punteadas) de la estructura G_A para ángulos de 8° y 68° de incidencia de la luz. El recuadro muestra el espectro de reflectancia simulado para ángulos de 0° y 89° .

4.4.1 Estructura Gaussiana en la región visible

Para la estructura denotada como G_{vis} el espesor y número de celdas unitarias fueron de 170 nm y 15 periodos, respectivamente. El espectro de reflectividad de esta estructura diseñada para la región visible del espectro se muestra en la figura 4.8. Para un ángulo de incidencia de 8° , el ancho total de banda fotónica correspondiente a reflectancia más alta del 95%, es de alrededor de 104 nm, de 680 a 784 nm. Para un ángulo de 68° la banda prohibida fotónica se corre 83 nm hacia el azul y la banda prohibida omnidireccional se reduce a 21 nm, de 680 a 701 nm. Debido a que en la simulación no toma en cuenta la absorción del material en la región visible del espectro, no mostramos aquí el espectro simulado correspondiente a esta estructura.

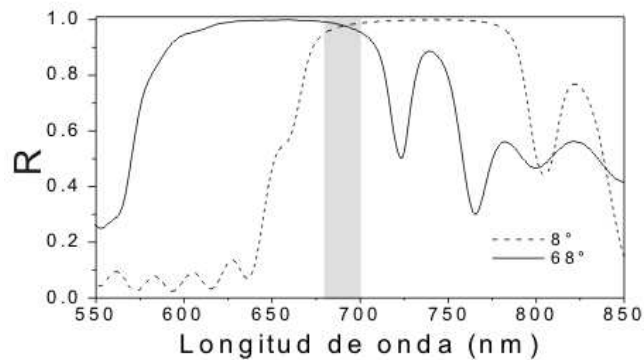


Figura 4.8: Espectro de reflectancia medido de la estructura G_{vis} a 8° y 68° de incidencia de la luz.

4.5 Heteroestructura con perfil Gaussiano

Con el objeto de incrementar el rango de omnidireccionalidad en la región infrarroja del espectro, una combinación de tres subestructuras del mismo tipo que G_A pero con diferentes espesores fueron superpuestas para generar una heteroestructura, la cual denotamos por G_{ABC} . Para esta estructura el espesor fue variado de 375 a 405 nm y se consideraron 15 periodos en cada subestructura.

Para observar las propiedades estructurales de esta heteroestructura se usó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM). La figura 4.9 muestra la imagen de HRSEM de la sección transversal de la heteroestructura denotada como G_{ABC} , la cual fue diseñada con banda prohibida fotónica omnidireccional en la región del infrarrojo cercano, se puede observar las tres diferentes estructuras superpuestas G_A , G_B y G_C .

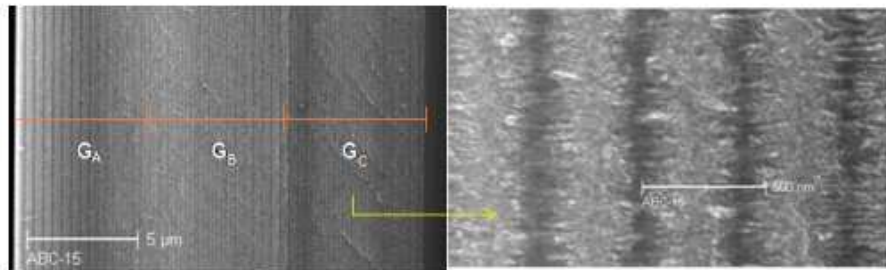


Figura 4.9: Imagen de la sección transversal de HRSEM de la heteroestructura G_{ABC} . La ampliación (derecha) muestra las celdas unitarias de la subestructura G_C con espesor aproximado de 410 nm.

La figura 4.10 muestra las mediciones de reflectancia óptica para este tipo de estructura. Para un ángulo de 8° , el ancho de banda fotónica es 576 nm, el cual se extiende desde 1188 hasta 1764 nm. Para 68° el gap fotónico se desplaza hacia el azul 346 nm. Por lo que la banda prohibida fotónica omnidireccional se agranda 230 nm. Los resultados teóricos del espectro de reflectancia correspondiente al ángulo de incidencia de 89° (recuadro de la figura 4.10) muestran una banda prohibida fotónica que se extiende desde 1089 hasta 1295 nm. La simulación en un rango de ángulos de incidencia de la luz ($0^\circ - 89^\circ$) muestra un gap de 88 nm. Los resultados anteriores de estructuras con perfil Gaussiano fueron reportados recientemente [82, 83].

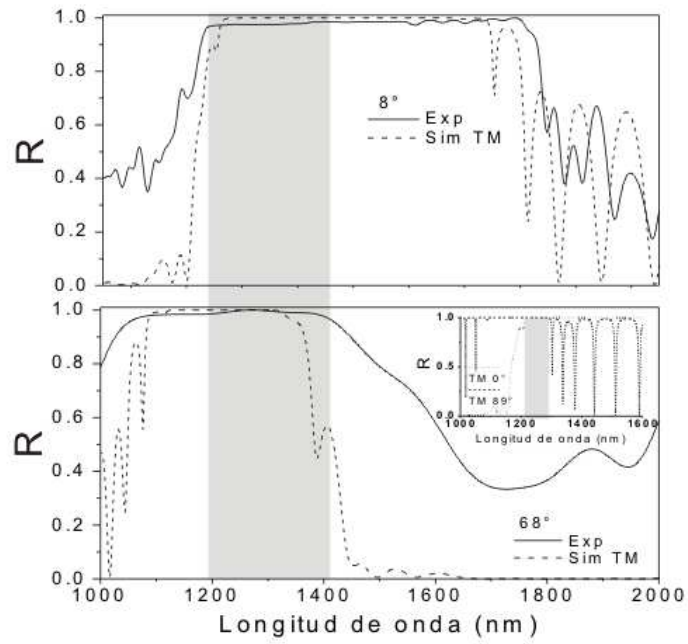


Figura 4.10: Espectro de reflectancia medido (línea sólida) y simulado (líneas punteadas) de la estructura G_{ABC} para ángulos de 8° y 68° de incidencia de la luz. El recuadro muestra el espectro de reflectancia simulado para un ángulos de 0° y 89° .

Conclusiones

En los capítulos precedentes se mostró como fabricar estructuras de multicapas usando el silicio en su forma porosa. Se diseñaron algunos de los dispositivos con muchas aplicaciones en óptica tales como espejos de Bragg, filtros de Fabry-Perot, cavidades unidimensionales, espejos con perfil cuadrado en la región visible del espectro y en especial, fue analizada una estructura omnidireccional con los índices de refracción modulados por una envolvente Gaussiana.

El incremento en el número de capas en la parte *A* de la celda unitaria, correspondiente a la capa con índice de refracción modulado por la envolvente Gaussiana, no cambia el intervalo de frecuencia omnidireccional.

Existe un rango de omnidireccionalidad incluso cuando la fracción de llenado de la parte *A* vale uno, situación que no ocurre en la estructura con perfil cuadrado.

Debido al contraste de índices de refracción obtenidos en el silicio poroso, el rango de omnidireccionalidad es limitado pero es suficiente para mostrar lo predicho por la teoría.

Todas las estructuras fueron analizadas principalmente en la región visible e infrarroja del espectro, mostrando los espectros de reflectividad teórica y experimental. Algunas estructuras fueron analizadas por SEM para observar el espesor de la celda unitaria.

Las estructuras analizadas en este trabajo se pueden escalar a otras longitudes de onda al cambiar el espesor de la celda unitaria.

También analizamos la posibilidad de agrandar el rango de omnidireccionalidad al combinar tres subestructuras con perfil Gaussiano cada una con un espesor diferente de la celda unitaria.

Tales estructuras omnidireccionales pueden ser muy prometedoras en el campo de la optoelectrónica, comunicaciones ópticas y biosensores.

Participación en eventos

1. VII Taller Nacional de Estudiantes de Posgrado de Física y Ciencia de Materiales con el trabajo titulado “Espejos omnidireccionales basados en multicapas de silicio poroso”. IFUAP, marzo de 2008.
2. 3rd Mexican Workshop on Nanostructured Materials con el trabajo titulado “Espejos omnidireccionales 1D basados en multicapas de silicio poroso”. CINVESTAV, junio de 2008).
3. XIII Encuentro Regional de Investigación y Enseñanza de la Física con el trabajo titulado “Espejos omnidireccionales basados en multicapas de silicio poroso”. UTP, junio de 2008.
4. XXVII Annual Meeting International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum con el trabajo titulado “Defectos localizados en espejos omnidireccionales 1D basados en multicapas de silicio poroso”. Veracruz, septiembre de 2008.
5. SLAFES XIX Latin American Symposium on Solid State Physics con el trabajo titulado “One-dimensional omnidirectional mirrors based on porous silicon”. Argentina, octubre de 2008.
6. LI Congreso Nacional de Física con el trabajo titulado “Cristales fotónicos omnidireccionales 1D basados en multicapas de silicio poroso”. Zacatecas, octubre de 2008.
7. Fifth International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology con el trabajo titulado “Study of layer defect in 1-D omnidirectional mirrors based on porous silicon multilayers”. UNAM , noviembre de 2008.

Artículos de investigación

1. “Espejos omnidireccionales basados en multicapas de silicio poroso” Enviado a las memorias del VII Taller Nacional de Estudiantes de Posgrado de Física y Ciencia de Materiales.
2. “Espejos omnidireccionales 1D basados en multicapas de silicio poroso” Enviado a las memorias del XIII Encuentro Regional de Investigación y Enseñanza de la Física.
3. “Omnidirectional photonic bandgaps in porous silicon based mirrors with a Gaussian profile refractive index” J. O. Estevez, J. Arriaga, A. Méndez Blas, V. Agarwal, *Applied Physics Letters*, **93**, 191915 (2008).
4. “Enlargement of omnidirectional photonic bandgap in porous silicon dielectric mirrors with a Gaussian profile refractive index” J. O. Estevez, J. Arriaga, A. Méndez Blas, V. Agarwal, *Applied Physics Letters*, **94**, 061914 (2009).

Bibliografía

- [1] Yablonovitch, Eli, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [2] John S. Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
- [3] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, Princeton University Press, (1995).
- [4] Kazuaki Sakoda, Springer Series in Optical Science, 80, Springer Verlag, Mayo (2001).
- [5] *Photonic Band Gap Materials*, Proceedings of the NATO ASI on Photonic Band Gap Materials, Crete, Greece, June 18-30, 1995, Editado por C. Soukoulis, (NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, (1996).
- [6] H. Kosaka, et al., Phys. Rev. B. **58**, R10096 (1998); *ibid*, Appl. Phys. Lett., **74**, 1212 (1999).
- [7] H. Kosaka, et al., Appl. Phys. Lett. **74**, 1370 (1999); *ibid*, J. Lightwave Technol. **17**, 2032 (1999).
- [8] N. Notomi, Phys. Rev. B, **62**, 10696 (2000).
- [9] S. Fetoinoupolou and C. M. Soukoulis, Phys. Rev. B, **67**, 235107 (2003).
- [10] Y. Fink, J. N. Winn, S. Fan, C. Chen and J. D. Joannopoulos, Science, **282**, 1679 (1998).
- [11] J. Zi, J. Wan and C. Zhang, Appl. Phys. Lett. **73**, 2084 (1998).
- [12] H. lee and T. Yao, J. Appl. Phys., **93**, 819 (2003).

-
- [13] D. Bria, B. Djafari-Rouhani, E. H. El Boudouti, A. Mir, A. Akjouj, and A. Nougaouni, *J. Appl. Phys.* **91**, 2569 (2002).
- [14] A. Bruyant, G. Lerondel, P. J. Reece and M. Gal, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3227 (2003).
- [15] E. Xifré-Pérez, L. F. Marsal, J. Pallarès and J. Ferré-Borrull, *J. Appl. Phys.*, **97**, 064503 (2005).
- [16] J. C. Knight, et. al., *Science*, **282**, 1476 (1998); J. C. Knight and P. St. J. Russell, *Science*, **296**, 276 (2002).
- [17] *Properties of Porous Silicon*, Edited by Leigh Canham DERA, Malvern, UK. Published by: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom (1997).
- [18] G. Amato, C. Delerue and H. J. von Bardeleben, Gordon and Breach Science Publishers (1997).
- [19] J. Arriaga and X. I. Saldaña, *J. Appl. Phys.*, **100**, 044911 (2006).
- [20] L. Chen, Y. Suzuki and G.E. Kohnke, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1514 (2002).
- [21] Pete Vukusic and J. Roy Sambles, *NATURE*, **424**, (2003).
- [22] L. P. Biró Zs. Bálint, K. Kertész, Z. Vértesy, G. I. Márk, Z. E. Horváth, J. Balázs, D. Méhn, I. Kiricsi, V. Lousse, and J. P. Vigneron, *Phys. Rev. E*, **67**, 021907 (2003).
- [23] W. G. Breiland, A. A. Allerman, J. F. Klem, and K. E. Waldrip, *MRS Bull.* **27**, 520 (2002).
- [24] S. Chan and P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 274 (1999)
- [25] V. Agarwal and J. A. del Río, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1512 (2003).
- [26] V. Agarwal, J. A. del Río, G. M. Zamfirescu, A. Kavokin, D. Coquillat, D. Scalbert, M. Vladimirova, and B. Gil, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 097401 (2004).
- [27] V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K-P. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, *Science* **278**, 5339 (1997).
- [28] V. Agarwal and M. E. Mora-Ramos, *J. Phys. D*, **40**, 3203 (2007).

-
- [29] N. Matuschek, F.X. Kärtner, U. Keller, *IEEE J. Selected Topics Quantum Electron*, **4** (1998).
- [30] K. Busch, G. von Freymann, S. Linden, S.F. Mingaleev, L. Tkeshelashvili, M. Wegener, *Phys Rep*, **444**, 101 (2007).
- [31] Vladimir L. Alexeev, Sasmita Das, David N. Finegold, and Sanford A. Asher, *Clinical Chemistry*, **50**, 12 (2004).
- [32] J. N. Winn et al., *Opt. Lett.*, **23**, 1573 (1998).
- [33] F. Cunin, T. A. Schmedake, J. R. Link, Y.Y. Li, J. Koh, S. N. Bhatia, and M. J. Sailor, *Nat. Mater.* **1**, 39 (2002).
- [34] L. Dal Negro, C. J. Oton, Z. Gaburro, L. Pavesi, P. Johnson, A. Legendijk, R. Righini, M. Colocci, and D. S. Wiersma, "Light transport through the band-edge states of Fibonacci quasicrystals," *Phys. Rev. Lett.* **90**, 1 (2003).
- [35] S.M. Weiss, M. Haurylau and P.M. Fauchet, *Opt Mat*, **27**, 740 (2005).
- [36] St. Frohnhoff, M.G. Berger, M. Thonissen, C. Dieker, L. Vescan, H. Munder and H. Luth, *Thin Sol. Films*, **255**, 59 (1995).
- [37] O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavesi, *Surf Science Rep*, **38**, 1, (2000).
- [38] J. L. Coffey. Porous silicon formation by stain etching. In L Canham, editor, *Properties of Porous Silicon*, volume 18 of *Emis Datareviews Series*, page 223. INSPEC, IEE, London, United Kingdom, 1997.
- [39] A. Uhlir, *Bell System Technology Journal*, **35**, 333 (1956).
- [40] Y. Watanabe and T. Sakai, *Rev. Elec. Commun. Lab.*, **19**(7-8):899, (1971)
- [41] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, and Y. Igarashi *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1351 (1975).
- [42] T. Unagami. Oxidation of porous silicon and properties of its oxide film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 231 (1980).
- [43] L. T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).

-
- [44] Porous Silicon: material processing, properties and applications, France Telecom-CNET, BP. 98, 38243 Meylan cedex, France. 1994.
- [45] R. L. Smith and S. D. Collins. *J. Appl. Phys.*, **71**(8):R1, (1992).
- [46] L. Canham, *New Scientist*, 1868 (1993).
- [47] H. Ouyang, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1851 (2005).
- [48] V. Lehmann and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 856 (1991).
- [49] C. Pickering, M.I.J Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson and R. Greef, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, 1046 (1984).
- [50] M.J. Eddowes, *J. Electroanal. Chem.*, **280**, 297 (1990)
- [51] D.R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 402 (1958).
- [52] R. Memming, G. Schwandt, *Surf. Sci.*, **4**, 109 (1966).
- [53] Y. E. Makushot, V. P. Parkhutik and J. M. Martínez-Duart, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 661 (1994).
- [54] L. Canham, IEE INSPEC, The institution of Electrical Engineers, London, 1997.
- [55] P. M. Fauchet, J. Von Behren, L. Tsybeskov and S. P. Duttagupta, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **165** 3, (1998).
- [56] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes and N. Pernicone, *Pure Appl. Chem.*, **66** 1739 (1994).
- [57] M.I.J. Beale, J. D. Benjamini, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth*, **73**, 622 (1985).
- [58] J. P. Gonchond, A. Halimaoui, and K. Ogura, in *Microscopy of Semiconducting Materials*, Edited by A. G. Cullis and N. J. Long, IOP Publishing Ltd., Bristol, 235 (1991)
- [59] P.Y.Y. Kan, S.E. Foss, and T.G. Finstad, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **202** 1533 (2005).
- [60] L. Pavesi, and V. Mulloni, *J. Luminescence*, **80**, 43 (1999).

-
- [61] L. T. Canham, A. G. Cullis, C. Pickering, O. D. Dosser, T. I. Cox, and T. P. Lynch. *Nature*, **368**, 133 (1994).
- [62] D. Bellet and L. T. Canham. *Adv. Mater.*, **10**, 487 (1998).
- [63] T. Gao, J. Gao, M. J. Sailor, *Langmuir*, **18**, 9953 (2002).
- [64] K. P. S, D. P. Greiner, M. Sailor, *J. Am.Chem.Soc.*, **121**, 7925 (1999).
- [65] C. Steinem, A. Janhoff, V. S. Y. Lin, N. H. Volcker, M. R. Ghadiri, *Tetrahedron*, **60**, 11259 (2004).
- [66] A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanabe, N. Nakayama, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 46 (1992).
- [67] H. Ouyang. L. A. De Louise, B. L. Miller, M. Fauchet, *Anal. Chem.*, **79**, 1502 (2007).
- [68] M. B. Robinson, A. C. Dillon, and S. M. George, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1493 (1993).
- [69] G. Bomchil, A. Halimaoui, and R. Herino, *Microel ectronic Engineering*, **8**, 293 (1988).
- [70] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering and J. M. Keen, *J. Appl. Phys.* **70**, 422 (1991).
- [71] A. G. Cullis, L. T. Canham and P. D. J. Calcott, *Appl. Phys. Rev.* **82**, 3, (1997).
- [72] M. Stuzmann, J. Weber, M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Rosenbauer, P. Deak, A. Hopner and A. Breitschwerdt, *Solid State Physics*, **32** , 179 (1992).
- [73] V. Lysenko, P. H. Roussel, B. Remaki, G. Delhomme, V. Strikha, C. Martelet, D. Barbier and A. Dittmar, *J. Porous Mat.*, **7**, 177 (2000).
- [74] C.Mazzoleni, and L.Pavesi, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2983, (1995).
- [75] L. Pavesi and V. Mulloni, *J. Lumine.*, **80**, 43 (1999).
- [76] W. Theiss, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 97 (1997).
- [77] H. F. Arrand, *Optical Waveguides and Components Based on Porous Silicon*, University of Nottingham, UK, 1997.

- [78] A. E. Pap, K. Kordás, J. Vähäkangas, A. Uusimäk, S. Leppävuori, L. Pilon and S. Szatmári, *Optical Materials*, **28**, 506513 (2006).
- [79] M. Khardani, M. Bouaïcha and B. Bessaïs, *Phys. Stat. Sol. (c)* **4**, 6 (2007).
- [80] E. Xifré Pérez, T. Trifonov, J. Pallarès and L.F. Marsal, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 3466 (2005).
- [81] P. Yeh, "Optical Waves in Layered Media", Jhon Wiley and Sons, 1998.
- [82] J. O. Estevez, J. Arriaga, A. Méndez Blas and V. Agarwal, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 191915 (2008).
- [83] J. O. Estevez, J. Arriaga, A. Méndez Blas and V. Agarwal, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 061914 (2009).