

Título:

Reflectividad de cristales fotónicos unidimensionales analizada por el método de matriz de transferencia: una aplicación al sensado usando filtros rugate.

Nombre del estudiante:

María del Rosario Silos Flores

Comité que acepta la tesis:

Dr. Augusto David Ariza Flores (Asesor) _____

Dr. Ricardo Castro García (Co-Asesor) _____

Dr. José M. Flores Camacho (Sinodal) _____

Dr. Raúl E. Balderas Navarro (Sinodal) _____



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE
SAN LUIS POTOSÍ



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
COMUNICACIÓN ÓPTICA

REFLECTIVIDAD DE CRISTALES FOTÓNICOS
UNIDIMENSIONALES ANALIZADA POR EL
MÉTODO DE MATRIZ DE TRANSFERENCIA: UNA
APLICACIÓN AL SENSADO USANDO FILTROS
RUGATE.

TESIS

Que para obtener el título de:

Maestro en Ciencias Aplicadas

PRESENTA:

I.F. María del Rosario Silos Flores

Asesores:

Dr. Augusto David Ariza Flores

Dr. Ricardo Castro García

*Dedicado a Don Humberto y Doña Luisa,
personas incondicionales en mi vida.*

“Apunta a la luna. Si fallas, podrías dar a una estrella”.
-W. Clement Stone.

Agradecimientos

Desde que salí de mi pueblo y comencé a estudiar la preparatoria en San Luis, ya venía con alguien especial cuidando mis pasos desde arriba a quien yo llamo mi abuelito Goyo, quien por desgracia se había adelantado unos años atrás. Años después, apenas comenzando la maestría alguien más se adelantaba, mi abuelita Elena, no alcancé a despedirme de ella pero el amor siempre estaba y estará presente. Hace poco mi abuelito Adelo, a quien siempre hacía relatar sus historias de como había conquistado a mi abuelita Elena, se fue detrás de ella para que ahora tres personas desde arriba me estuvieran cuidando en mis aventuras. Ahora, mi abuelita María puede estar conmigo para verme finalizar este ciclo y sé que está lo suficientemente orgullosa de mi, al igual que mis otros tres abuelos, de que crezca profesionalmente. Éste trabajo va por ustedes, los quiero muchísimo.

Quiero agradecer a mis asesores de proyecto Dr. David Ariza Flores y Dr. Ricardo Castro García, que claramente sin su apoyo y conocimientos del tema no hubiese sido posible concluir el trabajo. A mis sinodales Dr. José Flores Camacho y Dr. Raúl Balderas, de igual manera por sus conocimientos pero sobre todo por sus consejos y amistad hacia mi persona que sin duda alguna me ayudaron a mejorar en éste ámbito.

También a varios doctores del instituto, que durante la licenciatura y maestría fungieron como mis profesores y debido a su amabilidad, amistad y consejos lograron que jamás los olvide; gracias a Dra. Amparo Rodríguez, Dr. Gustavo Ramírez, Dr. Jorge Ortega, Dr. José Camacho y Dr. Raúl Balderas. Además un agradecimiento especial a todo el personal del IICO, que generan un ambiente de comodidad en el instituto.

A mi familia, especialmente a mis padres Humberto Silos y Luisa Flores. Quisiera escribirles demasiadas cosas pero no alcanzaría aún así a agradecerles todo lo que han hecho y sacrificado por mi, sé que muchas veces los he hecho enojar (perdón por eso), pero si alguien me pregunta por un amor incondicional sin dudar las primeras personas en mi mente son ustedes. Gracias por creer en mi e impulsarme a ser quien soy ahora, siempre apoyando mis decisiones y sacándome del fondo cuando a veces me sentía perdida, los

amo.

A mis dos hermanos mayores, Erik y Uriel, que me han cuidado desde bebé. Hemos llorado, discutido, jugado y reído juntos y así seguiremos siempre, me han enseñado tantas cosas que gracias a ustedes puedo reconocer las buenas y mejores caricaturas de los ochenta y noventas. Gracias por hacerme tía en mi plena pubertad pero sin duda alguna es un gran honor tener a esas pequeñas personitas a mi lado.

A tíos, tías y demás familiares que siempre han estado para ayudarme y apoyarme en muchos aspectos de mi vida, estando a mi lado cuando más los necesito. Los quiero y muchas gracias.

Desde licenciatura conté con compañeros que ahora los puedo llamar amigos. Como no recordar los primeros semestres cuando nos llevábamos súper mal, las noches de pijamada de proyectos finales, odiarnos y después amarnos cuando por fin el proyecto funcionaba, reírnos de tantas babosadas y debatir de temas de crisis existenciales y universitarias. Pasamos de no poder convivir bien a no poder sacarlos de mi cubículo. Gracias Claudia López, Flor Rosas, Daniel Medina, Andrés Camarillo, Emanuel Aguilar, Luis Rocha, Enrico Castro, Alan González, Óscar René, Adán Moreno y otros amigos que fui conociendo durante el proceso, Daniel Cárdenas (el Gen) y Francisco Rocha (Panch). A todos y cada uno de ustedes les deseo, aunque les sea difícil de creer, todo el éxito profesional y personal, que logren alcanzar la felicidad y ojalá nos encontremos pronto en la calle, igual y si los saludo.

Gracias a mis amigos de carrera de años más arriba que durante mucho tiempo fui feliz con ustedes, teniendo anécdotas de universidad que jamás olvidaré. Gracias a Daniel Sánchez Vásquez (Chikis), Eduardo Tovar (Tobi), Carlos Ibarra y Esdras Terranova. Un agradecimiento con mucho amor para Abraham Loreda y Luis Rosillo, ahora están del otro lado del mundo superándose en la vida pero mientras estuvimos juntos pasamos tantas aventuras que me hicieron exageradamente feliz, los extraño y tengan por seguro que jamás olvidaré su amistad.

También agradezco a mis amigos de más años, desde primaria y secundaria, que a pesar de la distancia y de los caminos separados que tomamos cada uno, aún sigamos en contacto apoyándonos mutuamente. Es ahí cuando te das cuenta que lo que importa es la calidad y no la cantidad. Gracias Dalia Mota, Rebeca Díaz, Nancy Landeros, Dulce Dóñez, Ylenia Patiño, Pedro García y Jorge Quiroz por su amistad.

A Usiel Cena, por su amor brindado durante tanto tiempo. A pesar de que nuestras carreras sean un tanto diferentes siempre intentaste comprender cosas que yo te explicaba a pesar de que ni yo misma las entendía bien y siempre orgulloso de mi; gracias por esa empatía, comprensión, apoyo y amor brindados durante mis estudios. Nos hemos visto

crecer en varios ámbitos de la vida y seguimos apoyándonos hasta ahora.

Por último, pero de igual importancia que lo anterior, agradezco a CONACYT por el apoyo económico otorgado durante estos dos años de maestría, sin duda alguna fue una excelente ayuda e impulso para realizar y terminar el proyecto de tesis.

Resumen

En este trabajo se fabrican algunos ejemplos de estructuras fotónicas de silicio poroso, ya sean espejos de Bragg distribuidos o filtros rugate. Fueron elaborados llevando a cabo la caracterización de una celda de teflón, diseñada durante el trabajo de tesis, y la posterior obtención de las curvas de ajuste de dicha celda. Las curvas de ajuste que se obtienen son de porosidad vs corriente y de velocidad de ataque vs corriente, esto permite obtener los valores de corriente y tiempo necesarios para realizar el ataque electroquímico (proceso de fabricación elegido para el proyecto) de las muestras de silicio. Normalmente, la solución para el anodizado contiene ácido fluorhídrico, el cual permite la formación de poros en el silicio cristalino para dar paso al silicio poroso.

Además, se diseñó un programa en lenguaje C, que permite el análisis óptico de sistemas multicapa utilizando el método de matriz de transferencia y las ecuaciones de teoría de medio efectivo de Bruggeman. Al obtener el espectro de reflectancia teórico, se guardaban datos del dispositivo diseñado como porosidad y espesor de cada capa para después conocer los valores de corriente y tiempo igualmente para cada capa gracias a las curvas de ajuste antes mencionadas. De esa manera se encontraban los parámetros de las muestras para ser fabricadas en laboratorio.

Finalmente, una vez fabricadas las muestras de filtros rugate, se pensó en una posible aplicación, yéndonos por el camino del sensado óptico sometiéndolos al vapor de soluciones que contienen alcohol etílico para observar el cambio y/o movimiento en su espectro de reflectividad obteniendo buenos resultados.

Palabras clave: *espejos de Bragg, estructuras fotónicas, filtros rugate, método de matriz de transferencia, sensores ópticos, silicio poroso, teorías de medio efectivo.*

Índice general

Agradecimientos	IV
Resumen	VII
Lista de figuras	XI
Lista de tablas	XV
1. Introducción	17
1. Antecedentes del silicio poroso (Si-p)	17
2. Estructuras fotónicas	19
3. Estructuras fotónicas del Si-p	20
1. Espejos de Bragg	20
2. Filtros rugate	20
4. Formación del silicio poroso	21
1. Disolución divalente	21
2. Disolución tetraivalente	23
5. Aplicaciones del silicio poroso	25
2. Desarrollo Experimental	26
1. Fabricación	26
1. Morfología del silicio poroso	27
2. Estructura de la celda electroquímica de teflón	28
3. Pasos de fabricación	31
4. Fabricación de espejos de Bragg y filtros rugate	35
5. Espectroscopia de reflectancia	37

3. Marco Teórico	38
1. Método de Matriz de Transferencia (MMT)	38
1. Campo eléctrico	38
2. Teorías de medio efectivo	43
1. Bruggeman	44
2. Maxwell Garnett	44
3. Filtros rugate	45
4. Algoritmo (implementación y programa en lenguaje C)	47
4. Resultados y discusión	49
1. Curvas de caracterización	49
2. Espectros de las muestras fabricadas	54
3. Aplicación: sensado de vapor de EtOH	61
5. Conclusión	67
1. Conclusiones generales del proyecto	67
2. Perspectivas y trabajo a futuro	67
A. Códigos en lenguaje C	69

Índice de figuras

1.1.	Espectro de fotoluminiscencia con un valor máximo alrededor de los 675 nm perteneciente al Si-p. En la fotografía se aprecia una capa circular de Si-p emitiendo en color rojo; la muestra fue iluminada con una lámpara de luz ultravioleta (UV) [1].	18
1.2.	Esquemas de cristales fotónicos en 1-D, 2-D y 3-D. Las zonas de diferente color corresponden a zonas de diferente constante dieléctrica [2].	19
1.3.	Curva general de corriente vs potencial aplicado para el ataque electroquímico del Si en un electrolito de HF. Se muestran los límites de la formación del Si-p y del electropulido. OCP indica el voltaje de circuito abierto o voltaje de descanso del electrodo de silicio [3].	21
1.4.	Esquema de reacción propuesto para la disolución anódica divalente de Si en HF [4].	22
1.5.	Esquema de reacción propuesto para la disolución anódica tetravalente de Si en HF. Dicha reacción puede ser separada en dos partes: (pasos 1 y 2) óxido formado anódicamente y (pasos 3 y 4) la disolución química del óxido en HF [4].	24
2.1.	Imágenes SEM del corte lateral de capas de Si-p fabricadas por anodizado electroquímico en obleas de Si tipo p, orientación $\langle 100 \rangle$, a diferentes densidades de corriente y concentraciones de dopaje. [5].	28
2.2.	Partes de la celda electroquímica. a) Parte del electrodo donde se conecta la salida negativa de la fuente, b) electrodo de Pt, c) primera parte de la celda de teflón, d) segunda parte de la celda que delimita el diámetro efectivo de ataque de la oblea de Si cristalino (1 cm), e) O-ring, f) oblea de Si cristalino, g) placa de cobre (Cu), h) sensor de temperatura, i) peltier, j) parte de la placa de Cu donde se conecta la salida positiva de la fuente, l) ventilador y disipador y k) base para sostener la celda.	30

2.3.	Esquema de los tipos de oblea (tipo n ó p) para distinguirlas visiblemente dependiendo de sus lados planos y ubicación de los mismos [3].	32
2.4.	Esquema de los pasos de fabricación, desde el corte de la oblea de Si cristalino hasta el secado con nitrógeno de las muestras ya atacadas.	33
2.5.	Programa diseñado en software LabVIEW. a) Se elige el puerto USB que pertenece a la fuente programable, b) dirección del archivo Excel que contiene la corriente, tiempo y voltaje de cada diseño, c) número de hoja del archivo Excel, d) se indica el inicio y final de columnas y renglones de archivo, e) botones de reset en caso de error, f) gráfica de tiempo vs corriente de la muestra a crecer, en éste caso se trata de un perfil de corriente de un espejo de Bragg, y g) se muestra los datos que contiene el archivo Excel solo con fines de visualización en LabVIEW.	35
2.6.	Perfil de corriente de un filtro rugate, que a diferencia de un espejo de Bragg como se muestra en la figura 2.5, cuenta con una forma sinusoidal. .	36
2.7.	Espectroscopia de reflectancia. a) Computadora con software OSA de Thorlabs, b) espectrómetro Thorlabs-CCS200, c) lámpara de tungsteno Thorlabs-SLS201L, d) fibra óptica bifurcada Thorlabs-RP24 y e) muestra de Si-p a medir.	37
3.1.	Campos en las fronteras (caso E transversal). Esquema tomado de Ref. [6].	39
3.2.	Se realiza una ilustración para hacer más comprensible el concepto de medio efectivo. Del lado izquierdo se observa un material nanocompuesto, cuyos tamaños internos son lo suficientemente menores a la longitud de onda incidente para que las dos fases mezcladas se puedan considerar como un medio homogéneo (lado derecho) con una sola fase efectiva y una función dieléctrica efectiva que se obtiene promediando las funciones dieléctricas de cada material involucrado. Dicho promedio depende de la morfología del sistema [7,8].	43
3.3.	Se muestran los perfiles de corriente característicos tanto para realizar un espejo de Bragg y un filtro rugate, además se ilustra el espectro de reflectividad representativo de cada estructura [3].	45
3.4.	Se muestra el espectro de reflectividad de un filtro rugate de Si-p propuesto en un experimento del libro de Michael Sailor [3]. De 580 a 1000 nm podemos observar las franjas de Fabry-Perot o también llamados lóbulos laterales.	47
4.1.	Curvas de ajuste de los parámetros encontrados con Bruggeman 2D para la porosidad (lado izquierdo) y velocidad de ataque (lado derecho).	50
4.2.	Curvas de ajuste de los parámetros encontrados con Bruggeman 3D para la porosidad (lado izquierdo) y velocidad de ataque (lado derecho).	50

4.3. Muestra fabricada que rebasó la corriente crítica para dar paso al electropulido.	51
4.4. Espectro de reflectividad de una monocapa fabricada con una corriente de 100 mA y un tiempo de 90 segundos. La línea azul indica la R absoluta obtenida del software OSA Thorlabs y la línea roja sigue siendo R absoluta pero suavizada con una función de Origin para quitar un poco de ruido con el fin de mejorar el cálculo de los fits. Se recuerda que todas las muestras se fabrican con una solución 1:1 de HF(48 %):EtOH(99.5 %).	51
4.5. Se muestran los ajustes de los espectros para dos muestras fabricadas, 10mA-270s (izquierda) y 50mA-190s (derecha). Dichos ajustes se obtienen con Bruggeman 2D (espectro verde) y Bruggeman 3D (espectro azul oscuro).	53
4.6. Espectros de reflectividad simulados de un DBR con los datos $\lambda_0=850\text{nm}$, $n_1=1.7$, $n_2=1.4$, $d_1=125\text{nm}$, $d_2=151.78\text{nm}$ y 100 capas. Se utiliza la ecuación (4.1) para encontrar que $FWHM_{SIM}=0.123409$ para B-3D y B-2D.	54
4.7. Muestra fabricada con las curvas de caracterización para B-3D (espectro azul) en comparación con la simulación (espectro rojo). Se midió gráficamente el ancho de gap, entregando como resultado $FWHM_{EXP}=0.149436$, que comparándolo con $FWHM_{SIM}$ nos entrega un error de 21.09%.	55
4.8. De igual manera que en la figura 4.7 se ilustra la muestra fabricada con las curvas de caracterización para B-2D (espectro azul) en comparación con la simulación (espectro negro). $FWHM_{EXP}=0.080980$, y comparándolo con $FWHM_{SIM}$ da un error de 34.36%.	56
4.9. Mejores ajustes o fits (espectro naranja) de las muestras fabricadas (espectro azul) mostradas anteriormente en las figuras 4.7 y 4.8.	56
4.10. Espejos de Bragg fabricados con los mismos parámetros a excepción de la variación en el número de capas. Recordando que $n_1=1.7$ y $n_2=1.4$, teniendo como porosidades teóricas 66.77% y 77.46% respectivamente.	57
4.11. Espectros de los espejos de Bragg (línea azul) fabricados y también mostrados en la figura 4.10. Se muestran los mejores ajustes (línea naranja) obtenidos para cada uno de ellos.	58
4.12. Espejo de Bragg cuyo espectro correspondiente se observa en la figura 4.10(a) y 4.11(a), recordando que 80 es el número de capas de la estructura.	58
4.13. Filtro rugate 1 con los datos de la tabla 4.3.	59
4.14. Filtro rugate 2 con los datos de la tabla 4.3.	60
4.15. Ajustes o fits (espectro naranja) de los filtros 1 y 2 fabricados (espectro azul) mostrados anteriormente en las figuras 4.13 y 4.14 respectivamente.	60
4.16. Fotografía de la muestra correspondiente al filtro rugate 1.	61

4.17. Se ejemplifican la manera de cuantificar ($\Delta\lambda$) de algunos sensados con ciertos porcentajes de alcohol en la solución. Estos espectros pertenecen al filtro rugate 1; para el filtro rugate 2 se hizo lo mismo.	62
4.18. Arreglo experimental que se utilizó para el sensado de vapores de EtOH. Se alcanza a observar las cajas petri descritas anteriormente que es donde se coloca el filtro rugate y la solución.	64
4.19. Curvas de ajuste (línea negra) para el sensado de vapor de EtOH correspondiente al filtro rugate 1.	65
4.20. Curvas de ajuste (línea negra) para el sensado de vapor de EtOH correspondiente al filtro rugate 2.	65

Índice de tablas

4.1. Se especifican los datos de corriente y tiempo para cada una de las monocapas elaboradas.	52
4.2. Porosidades y espesores obtenidos del programa de ajuste o fit para cada una de las monocapas crecidas. Donde p B-3D y d B-3D indican porosidad y espesor con la ecuación de medio efectivo para Bruggeman 3D; p B-2D y d B-2D indican para Bruggeman 2D.	53
4.3. Parámetros de los filtros rugate diseñados.	59
4.4. Parámetros obtenidos de los ajustes de los filtros rugate fabricados.	61
4.5. Datos obtenidos del sensado de porcentaje alcohol con el filtro 1. Dejando a $\lambda_i=757.2$ nm en todos los casos.	63
4.6. Datos obtenidos del sensado de porcentaje alcohol con el filtro 2. Dejando a $\lambda_i=810.8$ nm en todos los casos.	63

Introducción

El silicio (Si) es uno de los elementos más conocidos por tener excelentes propiedades mecánicas y electrónicas, se convirtió en uno de los materiales principales en la industria de los semiconductores y aparentemente seguirá teniendo un papel importante en el futuro [1]. Por eso y muchas otras razones, el Si juega un papel importante en los circuitos electrónicos integrados, siendo parte fundamental de la mayoría de dispositivos electrónicos, transistores y diodos para microprocesadores, celdas solares, y dispositivos de comunicación inalámbrica [9]. El silicio poroso (Si-p) se descubrió accidentalmente en los años 50's tratando de desarrollar un nuevo método electroquímico para pulir obleas de Si en circuitos microelectrónicos en los Laboratorios Bell [3]. En la década de los 90's, Leigh Canham [10] reportó fotoluminiscencia eficiente en rojo-naranja del material a temperatura ambiente. Posteriormente, Ulrich Gösele y Lehmann, identificaron los efectos del confinamiento cuántico en el espectro de absorción del Si-p y explicaron algunos mecanismos de disolución del mismo [11].

1.1 Antecedentes del silicio poroso (Si-p)

Una pregunta importante que existía, ¿es posible generar elementos fotónicos activos en nanoestructuras de Si?. Dicha pregunta entró en un particular interés cuando en 1990, Leigh Canham [12], reportó la emisión eficiente de luz roja del silicio poroso bajo iluminación con luz ultravioleta (ver figura 1.1). La fotoluminiscencia ocurre a energías que son significativamente más grandes que la energía de bandgap del Si (1.1eV-cercano infrarrojo). Con el descubrimiento de la emisión de luz visible eficiente del Si-p se enfocaron tanto en las aplicaciones de optoelectrónica como en otros ámbitos, por ejemplo, numerosas aplicaciones al sensado químico o biológico utilizando sus propiedades ópticas y morfológicas.

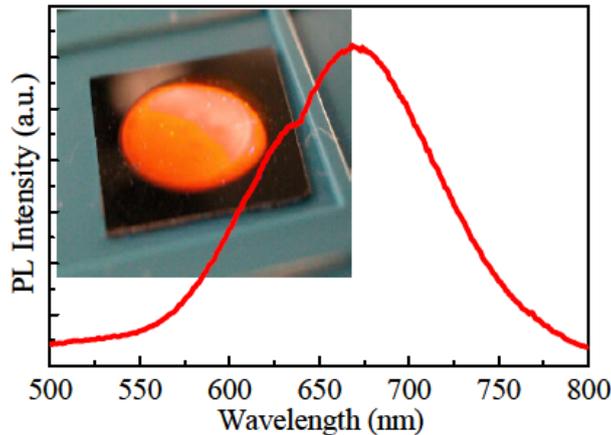


Figura 1.1: Espectro de fotoluminiscencia con un valor máximo alrededor de los 675 nm perteneciente al Si-p. En la fotografía se aprecia una capa circular de Si-p emitiendo en color rojo; la muestra fue iluminada con una lámpara de luz ultravioleta (UV) [1].

El Si-p es una estructura aleatoria de poros en silicio hechos por un ataque electroquímico en un sustrato de silicio. La emisión de luz de Si puede ser obtenida de una manera eficiente después de su parcial disolución anódica en una solución que contenga ácido fluorhídrico (HF). El material que resulta se conoce como Si-p y se ha tenido un gran interés en él por su potencial en aplicaciones fotónicas [13]. Al momento de crecer las capas de Si-p existen algunos factores que afectan la estructura de las capas de los dispositivos a fabricar. Estos incluyen no sólo la composición del electrolito, densidad de corriente aplicada durante el ataque, sino también la temperatura a la que se encuentra la solución (para asegurar reproducibilidad en los experimentos) [10].

Como dato, el silicio poroso fue obtenido por primera vez por Uhlir [14], en 1956 en los laboratorios Bell, cuando estudiaba el electropulido del silicio y germanio en soluciones que contienen HF. Uhlir informó que el electropulido del Si ocurría a partir de cierta densidad de corriente umbral y para densidades de corriente menores a ella, se obtenía una capa de tono marrón o rojizo en el sustrato que se consideró un tipo de subóxido de Si, hasta que después se descubrió su naturaleza porosa en los años 70 [15]. A pesar de lo mencionado anteriormente, sin duda alguna, el descubrimiento de Canham (fotoluminiscencia en el rango visible) fue lo que despertó el gran interés por el Si-p y sus múltiples aplicaciones.

Las propiedades del Si-p se deben a su morfología interna que se genera durante su formación. Desde los trabajos de Uhlir, el Si-p ha sido fabricado por ataque electroquímico en soluciones de HF, sin embargo, existen otros procedimientos de fabricación como el ataque químico en una solución HF:HNO₃:H₂O de silicio cristalino con una capa sobrepuesta de

Al anteriormente evaporada [16] y la electroerosión del Si [17]. En este trabajo de tesis se utilizó un proceso que permite un control superior en la formación de las capas del sustrato detallado en el siguiente capítulo. Existen varios parámetros que contribuyen a la formación de los poros, ya sea la resistividad y el dopaje de sustrato del Si, la densidad de corriente aplicada, la concentración de HF de la solución y la temperatura durante el anodizado electroquímico.

Por otro lado, una de las principales características de un sensor claramente es su sensibilidad, y el Si-p cuenta con esa respuesta. Debido a su alta superficie específica, las capas del Si-p cuentan con una alta reactividad. Por lo tanto, las propiedades del Si-p se ven afectadas si se someten a cierto entorno. Lo anterior creó un gran interés el uso del Si-p como sensores ya sean ópticos, eléctricos o químicos [18].

1.2 Estructuras fotónicas

Generalmente hablando, las nanoestructuras semiconductoras son clasificadas de acuerdo a su dimensionalidad, es decir, de acuerdo con el número de dimensiones no confinadas a lo largo de las cuales, los portadores de carga (electrones y huecos) aún pueden moverse. Por ejemplo, pozos cuánticos bidimensionales (2-D), nanocables unidimensionales (1-D) (o alambres cuánticos) y nanocristales de dimensión cero (0-D) (o puntos cuánticos) [19].

Un cristal fotónico se puede definir como una estructura cuya constante dieléctrica varía periódicamente en una o varias direcciones espaciales [20]. Dependiendo del número de esas direcciones, se clasifican tres tipos de cristales fotónicos (1-D, 2-D y 3-D) [2]. En la figura 1.2 se muestra una representación esquemática de lo anterior.

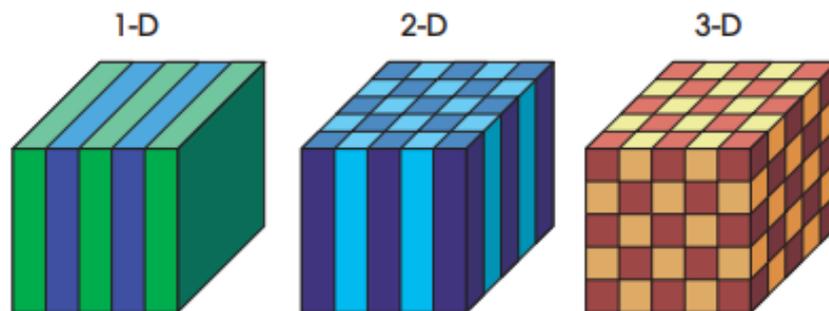


Figura 1.2: Esquemas de cristales fotónicos en 1-D, 2-D y 3-D. Las zonas de diferente color corresponden a zonas de diferente constante dieléctrica [2].

En este trabajo, se hicieron estructuras multicapa (se alternan capas de Si-p con distintas porosidades), y dichas estructuras son cristales fotónicos 1D debido a la distribución

periódica de la constante dieléctrica en una dimensión. El Si-p tiene una gran ventaja al ser usado como cristal fotónico, ya que tiene una relativa facilidad de variar su constante dieléctrica a partir de la porosidad de las capas [21].

1.3 • Estructuras fotónicas del Si-p

Las estructuras o cristales fotónicos basados en Si-p son de gran interés gracias a su gran compatibilidad con los dispositivos electrónicos que utilizan el Si como material principal. Como ya se ha mencionado, el método que se escogió para la elaboración del Si-p permite la variación de la porosidad entre capas, y esto a su vez da paso a la modulación de la constante dieléctrica del Si-p ya que esta depende de la porosidad [22]. De esta manera se pueden ajustar las propiedades ópticas del sistema a construir.

A continuación se explican dos estructuras fotónicas de Si-p que fueron elaboradas durante el proyecto de tesis.

1.3.1 • Espejos de Bragg

Los espejos de Bragg quizá sean las estructuras fotónicas más conocidas y de fácil fabricación. Al momento de alternar capas periódicas con un índice mayor (n_1) de grosor (d_1) y un índice bajo (n_2) de grosor (d_2), se realiza la construcción de un sistema multicapa conocido como espejo de Bragg distribuido, o mejor conocido DBR (por sus siglas en inglés de Distributed Bragg Reflector). El grosor de las capas es $\lambda_0/4$, donde λ_0 es la longitud de onda donde la reflectividad es máxima [23]. Su espectro de reflectividad arroja un pico (o “meseta”) con una reflectividad muy alta, la cual puede ser vista como una banda fotónica 1D centrada en $\lambda_0 = 2(n_1d_1 + n_2d_2)$. El ancho de la “meseta” con alta reflectividad está determinado por la diferencia de índices (ecuación 4.1) [24].

1.3.2 • Filtros rugate

A diferencia de los DBRs, los filtros rugate (*rugate* se deriva del significado enfocado a óptica que define ésta palabra como el tener un índice de refracción que varía suavemente de una manera sinusoidal con la profundidad de la estructura [25]) presentan perfil sinusoidal en la modulación del índice de refracción al momento de ser fabricados [24]. El espectro de reflectancia de estos filtros muestra un stop-band con una alta reflectividad alrededor de λ_0 , y una muy baja reflectividad en los demás lugares. Los filtros rugate son preferidos para aplicaciones de sensado por encima de otras estructuras fotónicas elaboradas con una modulación de índices paso a paso (como los DBRs) ya que no despliegan otros armónicos altos [26]. En la sección 3.3 se explica con más detalles algunas características de estos filtros.

1.4 Formación del silicio poroso

Existen varios modelos que han sido propuestos para la explicación de la formación de poros en Si sometido a soluciones de HF por métodos electroquímicos. Sin embargo, se acepta que se necesitan huecos, ya sea para la formación de poros como para el proceso de electropulido. A continuación se describen brevemente los procesos de formación de poros sobre el Si en interacción con soluciones fluoradas: disolución 1) divalente o 2) tetravalente; propuestas por Lehmann en contribución con Gösele [4, 11].

1.4.1 Disolución divalente

Durante la formación de Si-p se involucran enlaces de tipo Si-Si, Si-H, Si-O y Si-F justo en la superficie del Si cristalino. La superficie del Si-p recién preparado se encuentra cubierta por una capa de enlaces Si-H, y en menor cantidad, Si-F y Si-O [3]. En los primeros modelos se pensaba que la superficie de Si-p recién hecho terminaba con enlaces de flúor, pero con estudios posteriores se reveló que toda la superficie está cubierta de enlaces Si-H [7].

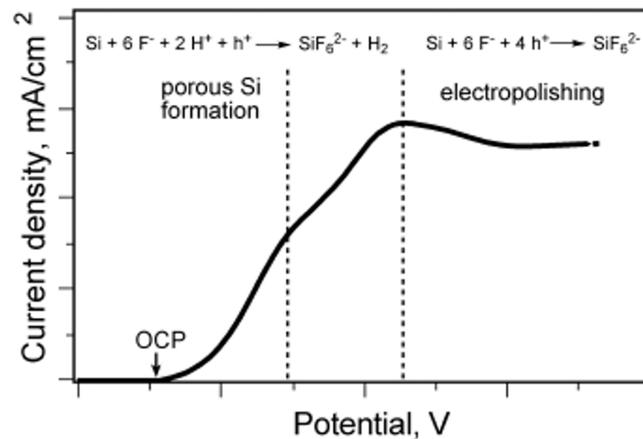


Figura 1.3: Curva general de corriente vs potencial aplicado para el ataque electroquímico del Si en un electrolito de HF. Se muestran los límites de la formación del Si-p y del electropulido. OCP indica el voltaje de circuito abierto o voltaje de descanso del electrodo de silicio [3].

En la figura 1.3 se observa la región de densidades de corriente donde se fabrica el Si-p. Cuando se aplican densidades de corriente por debajo de la densidad de corriente crítica y cuando se está por arriba del voltaje del circuito abierto (OCP, Open Circuit Potential por sus siglas en inglés), se empieza a formar el Si-p y en consecuencia la superficie del

Si (o contra-electrodo) se empiezan a llenar de enlaces Si-H y los compuestos fluorados HF, HF₂ y HF₂⁻ están activos en este proceso de disolución. La reacción química propuesta durante este proceso, donde se adquiere HF y se libera H₂ está descrita por la Ec. (1.1).

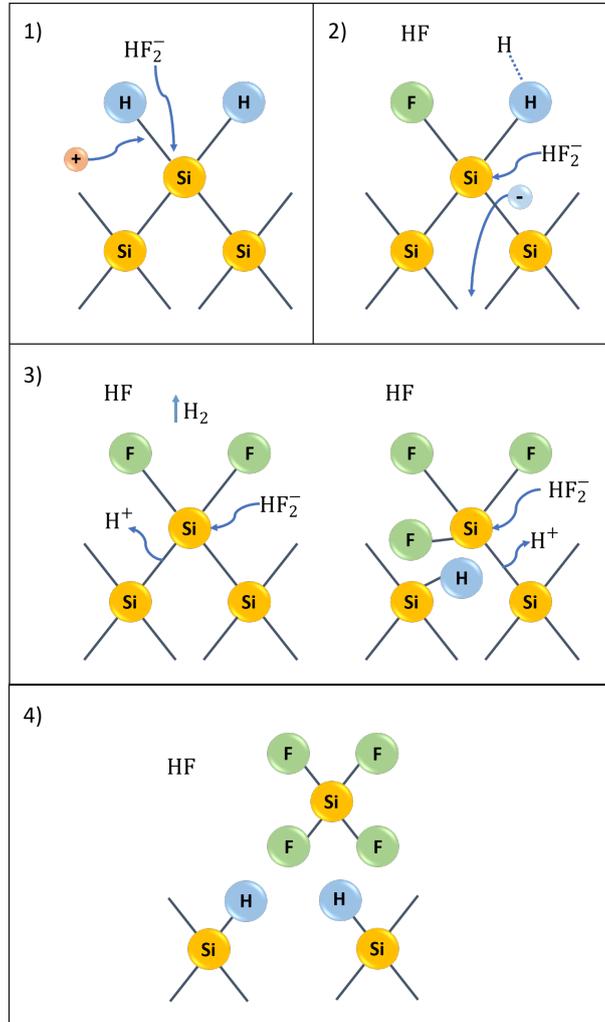
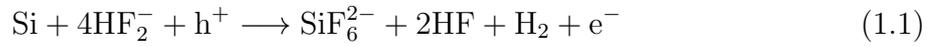


Figura 1.4: Esquema de reacción propuesto para la disolución anódica divalente de Si en HF [4].

En la figura 1.4 se ilustra la secuencia de la disolución divalente propuesta por Lehmann y Gösele [4, 7]:

1. Al aplicar corriente anódica se favorece la migración de los huecos a la superficie del Si, donde puede ocurrir un ataque nucleofílico en los enlaces Si-H por los iones de

fluoruro y se establece un enlace Si-F. Es decir, la presencia de huecos en la banda de valencia disminuye la fuerza en los enlaces Si-Si haciéndolos sensibles al ataque nucleofílico de un anión con un par de electrones libres, para éste caso, compuestos que contienen flúor. Los dímeros $(\text{HF})_2$ o HF_2^- del HF se separan en HF y F^- cerca de la superficie.

2. Debido a la influencia polarizante del F enlazado, otro ion F^- puede atacar y se enlaza bajo la generación de una molécula de H_2 y la inyección de un electrón.
3. El hidrógeno gaseoso se desprende. Debido a la polarización inducida por el grupo de enlaces Si-F, la densidad de electrones de los enlaces Si-Si disminuye lo suficiente para que sean fácilmente anulados por HF o por H_2O
4. Los átomos de superficie de Si permanecen unidos al H. La reacción del producto SiF_4 será gaseosa, pero reacciona con dos HF para producir SiF_6^{2-} y dos protones, permaneciendo en solución.

1.4.2 • Disolución tetravalente

Una reacción que se espera cuando se aplican potenciales anódicos muy altos en soluciones fluoradas es la disolución anódica tetravalente, dando lugar a la formación de una capa de óxido en la superficie del Si; dicha reacción es representada por la fórmula (1.2).



Sucede que los huecos en la banda de valencia del Si se usan como los equivalentes oxidantes. Hay que notar que la fórmula (1.2) es descrita como una semireacción, y la oxidación anódica del silicio predomina cuando la reacción de electrocorrosión se encuentra a una velocidad máxima dando como resultado la no formación del Si-p. A lo anterior se le conoce como electropulido y como se había mencionado antes, ocurre a potenciales muy altos. Cabe recordar que la fórmula (1.2) es una ecuación idealizada, y otros componentes fluorados están presentes durante la electrocorrosión pero en menor cantidad [3].

Si el potencial anódico es incrementado, la densidad de corriente es mucho mayor que la densidad de corriente crítica y la disolución se produce a través de una película intermedia de óxido anódico (proceso de electropulido). La reacción global de electropulido (1.3) puede ser separada en la reacción electroquímica de formación de óxido (fórmula (1.4)) y en la disolución química del óxido debido al HF y $(\text{HF})_2$ (fórmula (1.5)) [7, 27].

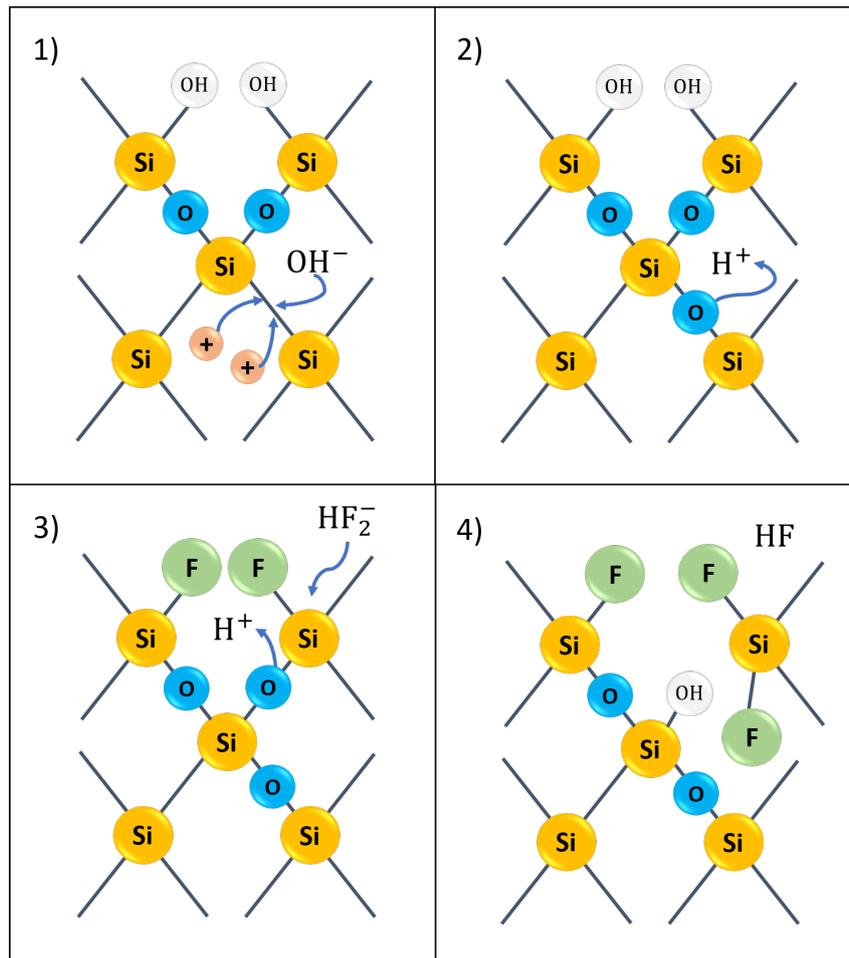
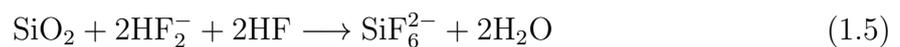


Figura 1.5: Esquema de reacción propuesto para la disolución anódica tetravalente de Si en HF. Dicha reacción puede ser separada en dos partes: (pasos 1 y 2) óxido formado anódicamente y (pasos 3 y 4) la disolución química del óxido en HF [4].



En la figura (1.5), se esquematiza la disolución tetravalente, y en seguida se describen las etapas de la reacción y el origen del electropulido [4].

- (1-2) El potencial aplicado habilita la difusión de los iones activos OH^- a través de la capa de óxido hacia la interfaz y establecer un puente Si-O-Si bajo el consumo de dos huecos.
- (3-4) La disolución del óxido anódico en HF involucra un ataque nucleofílico de Si por iones de flúor ligados al HF, $(\text{HF})_2$ o HF_2^- ; y un ataque electrofílico del ion H^+ sobre el oxígeno ligado al Si.

1.5 ● Aplicaciones del silicio poroso

Debido a la versatilidad del silicio poroso, se ha colocado como uno de los materiales promesa para aplicaciones fotónicas tal como espejos dieléctricos, guías de onda, sensores y otros dispositivos [28]. De igual manera, es un material ideal para sensores ópticos, con un gran potencial en un diverso rango de aplicaciones desde el sensado de gases en el ambiente hasta el monitoreo de la interacción entre biomoléculas [29]. Gracias a su estructura interna, las propiedades ópticas del Si-p son altamente sensibles al cambio de condiciones en el ambiente. En consecuencia, existe un cambio en el espectro de reflectividad de las estructuras multicapa de silicio poroso. Debido a que el Si-p se puede describir en el rango visible como una mezcla homogénea de silicio y aire, el índice de refracción efectivo dependerá relativamente del aire contenido en la mezcla. Si los poros son llenados con otras sustancias, el índice de refracción efectivo incrementará, resultando en un cambio del espectro de reflectividad (recorriéndose al rojo) de la estructura multicapa [30].

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

En este capítulo se hablará del proceso de fabricación de silicio poroso, así como de los pasos a seguir para obtener las muestras. Para ello fue necesario el diseño, fabricación y caracterización de una nueva celda de teflón. El proceso de crecimiento de Si-p escogido fue el ataque electroquímico debido a su buen control en la homogeneidad de las capas del dispositivo a elaborar, como se mencionó en el capítulo anterior. Dicho proceso conlleva el seguimiento de pasos de fabricación que se deben de realizar con atención y con las medidas de precaución necesarias, ya que recordemos que se estará trabajando con soluciones que contienen HF.

2.1 • Fabricación

En nuestro caso, para obtener el Si-p se realiza un proceso de anodización electroquímica en obleas de Si cristalino en soluciones que contengan ácido fluorhídrico y un solvente. Dicho solvente puede ser agua, etanol (EtOH) o dimetilformamida, esto para ayudar a la penetración del HF en los poros ya que el silicio presenta un carácter hidrofóbico.

Existen otros métodos para la fabricación del Si-p, como ataques químicos con solventes orgánicos o ataque por plasma, pero en este trabajo nos enfocamos en el método electroquímico ya que permite la fabricación de capas más homogéneas con interfaces bien definidas y de baja rugosidad [7, 28].

Una de las características de las obleas de Si cristalino que se debe de tomar en cuenta es el tipo de dopaje de las mismas (tipo p ó tipo n).

Tipo p Obleas donde el material tiene como portadores mayoritarios a los huecos y se puede conseguir añadiendo impurezas (o dopantes) a elementos como, por ejemplo, el boro.

Tipo n Caso contrario al tipo p; sus portadores mayoritarios son los electrones y se consigue mediante impurezas, ya sean obleas dopadas con fósforo o antimonio.

Ahora bien, la resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) de la oblea está definida por sus niveles de dopaje. En microelectrónica se utilizan obleas que comúnmente tienen un lado rugoso y otro pulido (el cual se usa para el anodizado).

2.1.1 Morfología del silicio poroso

Es conocido que algunas propiedades físicas tal como densidad de masa, conductividad térmica y resistencia son dependientes de la estructura porosa de un sólido y el control de dicha porosidad es de gran importancia si se habla industrialmente; como por ejemplo, el diseño de catalizadores y adsorbentes industriales. Además, la porosidad es uno de los factores que influyen en la reactividad química de los sólidos y la interacción física que tienen con gases y líquidos.

De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés International Union of Pure and Applied Chemistry) se define la porosidad [31] como la relación del volumen poroso total V_p con el volumen aparente V . El “volumen poroso total” indica el volumen de los poros que debe ser medido por un método que debe establecerse.

El tamaño de los poros es una propiedad de mucha importancia en aplicaciones prácticas para los materiales porosos, aunque establecer una “definición” tal cuál del tamaño tiende a ser complicado, ya que la forma del poro suele ser altamente irregular y variable, dejando de esa manera variadas definiciones. Para ello, se dan algunos conceptos cualitativos que están basados en varios sistemas modelo donde se toman en cuenta características como: las diferentes formas que los poros pudieran tener, la conexión entre ellos y su distribución dentro del sólido. Aunque sí se puede establecer una clasificación del tamaño de los poros, realizada por la IUPAC [31]:

Microporos Poros de tamaño menor a 2 nm.

Mesoporos Poros de 2 a 50 nm.

Macroporos Poros de tamaño mayor a 50 nm.

En la figura 2.1 se pueden observar imágenes de silicio poroso fabricado en obleas tipo p por medio de anodizado electroquímico. El aspecto que presenta el Si-p es de tipo esponja en casi todas las situaciones, pero cuando se aplican las condiciones extremas de concentraciones de dopaje y densidad de corriente se observa una estructura filamentosa

con poros tipo cilindros. La estructura final depende fuertemente de las condiciones de anodizado.

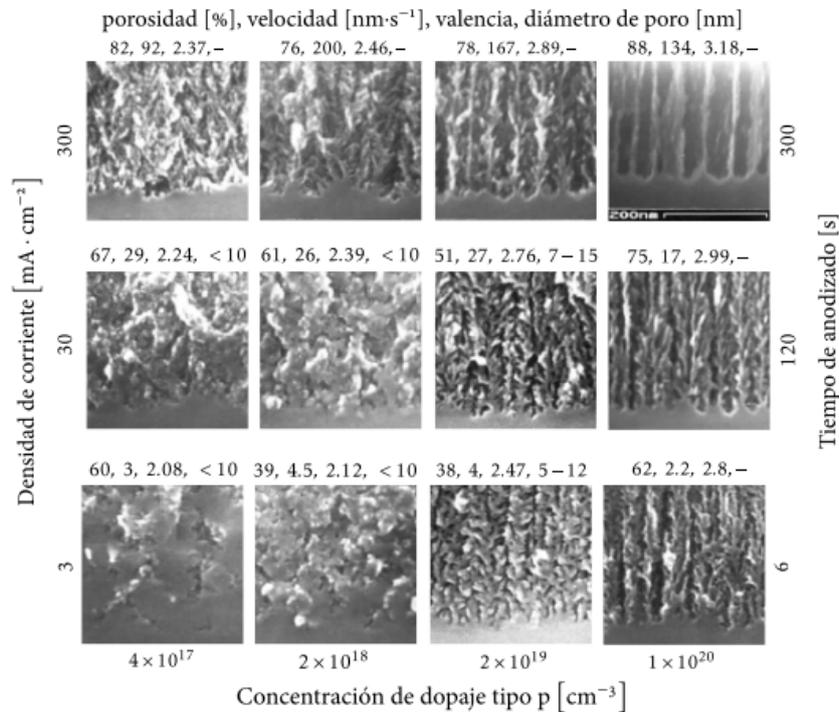


Figura 2.1: Imágenes SEM del corte lateral de capas de Si-p fabricadas por anodizado electroquímico en obleas de Si tipo p, orientación $\langle 100 \rangle$, a diferentes densidades de corriente y concentraciones de dopaje. [5].

Para medir experimentalmente el tamaño de los poros se utilizan varias técnicas como microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés de Atomic Force Microscope) o microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM, por sus siglas en inglés de High Resolution Scanning Electron Microscopy) [3,5]; y pueden tener distintas morfologías como estructuras tipo esponja -en general nanoporos y mesoporos- o cilindros perfectos -macroporos- [7].

2.1.2 Estructura de la celda electroquímica de teflón

Los materiales con los que se fabrican las celdas dependen esencialmente del tipo de electrolito a usar durante el anodizado. Ya que el HF es un ácido comúnmente usado para realizar el ataque electroquímico al Si, se escogen materiales resistentes a él. Algunos de ellos pueden ser el PVC o teflón [4].

Para una reacción electroquímica, dos electrodos son indispensables para mantener la neutralidad de la solución y completar el circuito. Uno aporta los electrones a la solución (el cátodo) y otro remueve los electrones de la solución (el ánodo).

Al menos dos reacciones están ocurriendo simultáneamente en la celda electroquímica; la reacción de oxidación, realizada en el ánodo, y la reacción de reducción, ocurrida en el cátodo. En electroquímica se refieren a éstas reacciones como redox [32]. Existen varias configuraciones para celdas electroquímicas: celdas de dos y tres electrodos [3].

Celda de dos electrodos Sólo nos interesamos en la reacción de un solo electrodo. En éste caso el electrodo de Si es el importante; es el ánodo y el químico que se oxida. El cátodo que normalmente se usa en este tipo de celda es un alambre de platino que se encuentra separado del electrodo de Si desde unos cuantos mm hasta cm. La reacción electroquímica que ocurre en el electrodo de platino (Pt) es principalmente la reducción de protones a gas hidrógeno.

Celda de tres electrodos Se usa cuando se desea medir la corriente y el potencial de la reacción electroquímica simultáneamente. Un electrodo de referencia que se usa comúnmente también en estos casos es un alambre de Pt colocado en la solución de HF, separado por un tubo de plástico. Aunque normalmente se suele preocupar más por el flujo total de corriente en la superficie del Si que por el potencial en ella. Lo anterior es debido a que las propiedades más características del Si-p son determinadas por la corriente: porosidad, tamaño del poro y grosor de la película.

A continuación, en la figura 2.2 se muestran las partes individuales y el ensamblaje de la celda electroquímica que se utilizó para este proyecto. De arriba hacia abajo; se encuentra el cátodo (negativo de la celda) hecho de Pt seleccionado por ser un material resistente al HF y buen conductor, colocado de manera perpendicular y centrada a la oblea de Si cristalino. Después se observa la parte de la celda que contiene al electrolito a la cual le sigue la segunda parte de la celda que delimita el diámetro de ataque, en este caso de 1 cm. Ambas hechas de teflón (de igual manera por ser resistente al HF) y deben de ser unidas con tornillos para que quede fijo el sistema. La segunda parte de la celda se coloca sobre el sustrato de Si cristalino mediante un O-ring comúnmente hecho de vitón, silicón o teflón para evitar derrames de la solución.

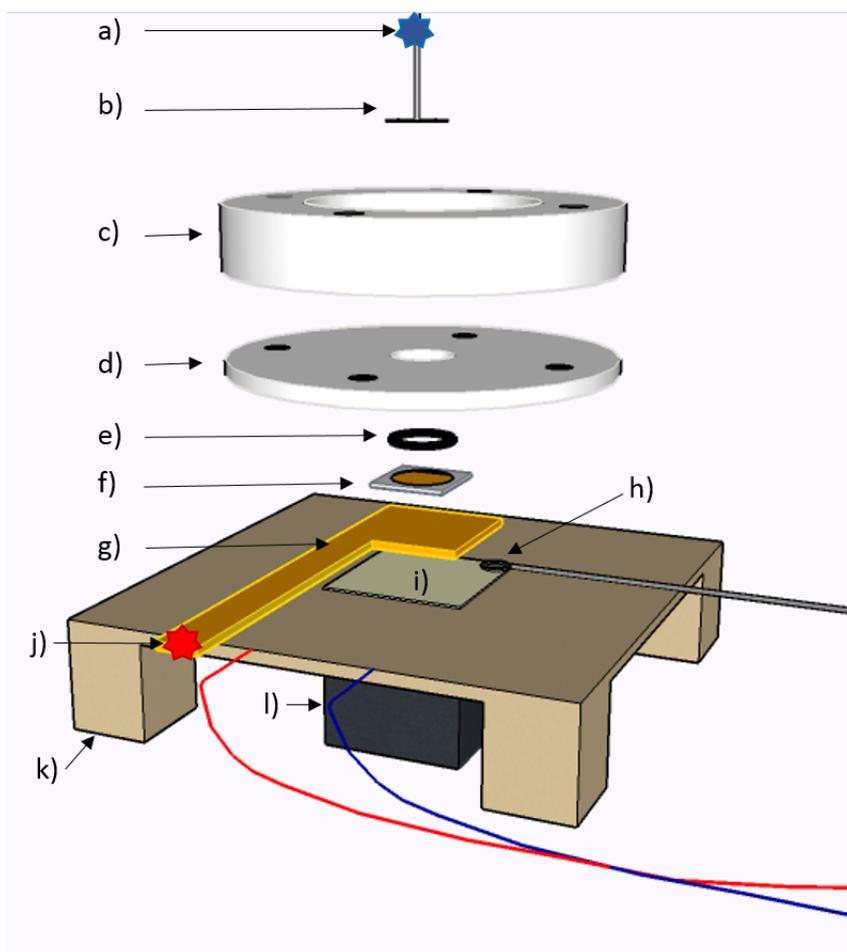


Figura 2.2: Partes de la celda electroquímica. a) Parte del electrodo donde se conecta la salida negativa de la fuente, b) electrodo de Pt, c) primera parte de la celda de teflón, d) segunda parte de la celda que delimita el diámetro efectivo de ataque de la oblea de Si cristalino (1 cm), e) O-ring, f) oblea de Si cristalino, g) placa de cobre (Cu), h) sensor de temperatura, i) peltier, j) parte de la placa de Cu donde se conecta la salida positiva de la fuente, l) ventilador y disipador y k) base para sostener la celda.

La parte inferior del sustrato de Si se monta sobre una placa de Cu que tiene como función ser el ánodo o parte positiva de la celda para cerrar el circuito. Debajo de la placa de Cu se encuentra una celda peltier que, junto con el control Proporcional-Integral-Derivativo (PID), se encarga de mantener cierta temperatura durante el anodizado. Encima y colocado en la esquina superior del peltier se encuentra el termopar, encargado de monitorear la temperatura a la que se encuentra la cara del peltier, lo que entrega una medida de la temperatura aproximada a la que se encuentra la muestra de Si. El disipador y ventilador se encuentran abajo de la celda peltier para evitar un sobrecalentamiento de

la misma. Tanto la celda peltier, el sensor, disipador y ventilador se unen a una caja donde se encuentra, además de la fuente de poder, un control PID.

Una parte importante de mencionar es: se lograron obtener unas curvas de caracterización de porosidad vs corriente y velocidad de ataque vs corriente para una temperatura de 5 °C y otras para 20 °C con ayuda del mismo control de temperatura, sin embargo, resultaron no ser muy confiables ya que se tuvieron algunos detalles con el control de temperatura y con un nuevo paquete de obleas de Si cristalino, haciendo las curvas de ajuste irreproducibles para nuevos anodizados. Es decir, aunque el control de temperatura está ilustrado en el esquema 2.2 de la celda electroquímica, finalmente se decidió no hacer uso de él y se obtuvieron nuevas curvas de ajuste a temperatura ambiente (sin control) logrando resultados aceptables, pero aún así se esquematiza para describir el por qué se encuentra ahí y evitar errores o confusiones en trabajos futuros que necesiten la celda electroquímica y el control de temperatura ya que se planea mejorarlo y utilizarlo en otros trabajos posteriores de laboratorio.

2.1.3 Pasos de fabricación

Para hacer las muestras de Si-p, se realizó un anodizado electroquímico de obleas de Si cristalino dopadas tipo p, y dicho anodizado se realiza controlando la corriente sobre la superficie pulida de la oblea de Si. En esta tesis, las muestras fabricadas se hicieron con un electrolito en una proporción 1:1 de HF(48 %):EtOH(99.5 %). Los materiales necesarios durante el procedimiento de fabricación fueron:

1. Alcohol etílico absoluto al 99.5 % de la línea Fermont.
2. Ácido fluorhídrico al 48 % de la línea Fermont.
3. Agua desionizada (H₂O(DI)).
4. Obleas de Si cristalino dopadas con boro, tipo p, orientación cristalina $\langle 100 \rangle$, resistividad de 0.001-0.005 (Ohm-cm) y pulidas por un solo lado de la línea University Wafer.
5. Pipetas de plástico.
6. Vasos de precipitado y probetas graduados de plástico.
7. Fuente de corriente programable DC, modelo Keithley 6220.
8. Software LabVIEW de National Instruments.
9. Nitrógeno para el secado de la muestras.

Es bien conocido que al trabajar con ácido fluorhídrico se deben de tomar ciertas precauciones para evitar accidentes como quemaduras químicas y además, intentar no tener una exposición aguda a dicho líquido. Para seguridad personal se necesita:

1. Lentes de seguridad transparentes.
2. Guantes de látex.
3. Máscarilla de dos filtros para gases.
4. Bata para laboratorio de manga larga.

En la figura 2.4 se ilustra la secuencia de los pasos experimentales que se siguieron para el crecimiento del Si-p.

1. **Oblea de Si:** como se mencionó anteriormente, las obleas con las que se trabaja son tipo p que cuentan con unos planos de clivaje dependientes del tipo de la oblea y su orientación cristalina.

Para distinguir visiblemente entre obleas tipo p y n basta con observar los lados planos de las mismas. Para las obleas tipo n (100) existen dos lados planos: el lado mayor que es perpendicular al plano de clivaje, y el lado menor es paralelo al mayor, en el lado opuesto de la oblea. Para las obleas tipo p (100) también hay dos lados planos: el lado mayor es paralelo al plano de clivaje y el lado menor se ubica a 90° del lado mayor (como se observa en la figura 2.3) [3]. Las líneas punteadas indican la ubicación de los planos de clivaje naturales de la oblea.

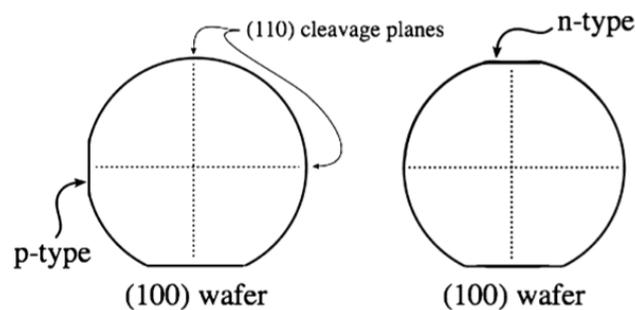


Figura 2.3: Esquema de los tipos de oblea (tipo n ó p) para distinguirlas visiblemente dependiendo de sus lados planos y ubicación de los mismos [3].

2. **Corte de la oblea:** teniendo ya en cuenta los planos de clivaje de la oblea, se hace un corte en las líneas de clivaje como se indican, esto se puede realizar raspando

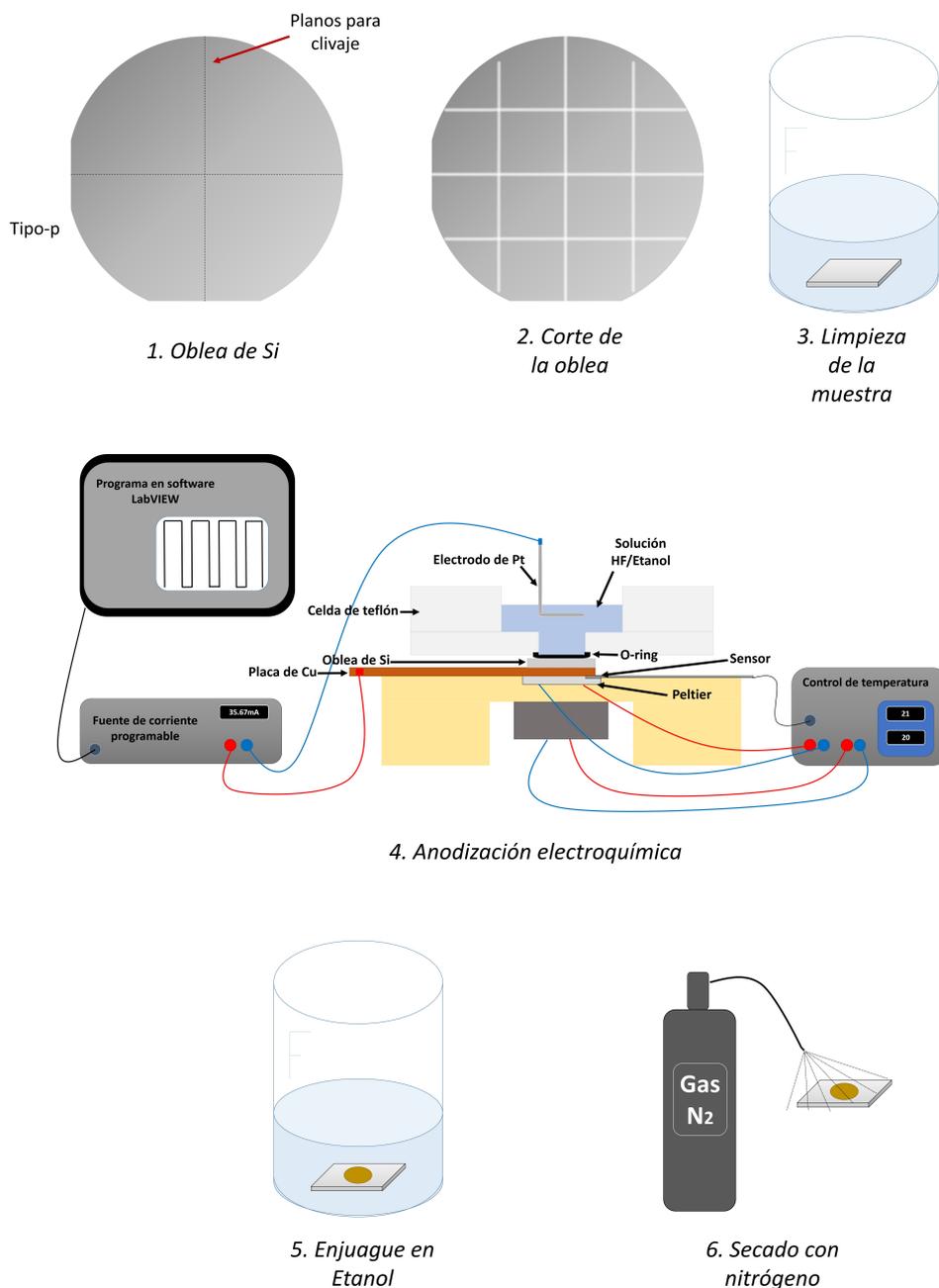


Figura 2.4: Esquema de los pasos de fabricación, desde el corte de la oblea de Si cristalino hasta el secado con nitrógeno de las muestras ya atacadas.

con una punta de diamante en las orillas y doblándola con pinzas. Se hacen varios cortes para obtener muestras aproximadamente de 2×2 cm.

3. **Limpieza de la muestra:** el proceso consiste en sumergir una muestra en una solución de HF diluido en agua desionizada a una proporción 1:4 de HF(48 %):H₂O(DI). Por ejemplo, para hacer una solución de limpieza de 25ml se necesitan 5ml de HF y 20ml de H₂O(DI). Con la muestra en la solución, se espera aproximadamente de 4 a 5 minutos para después sacarlas y enjuagarlas con agua desionizada y secarlas con nitrógeno. De esta manera se logran eliminar posibles suciedades y óxidos nativos de la superficie de las muestras de Si cristalino [7,33].

4. **Anodización electroquímica:** es el proceso más importante y el que más requiere atención. Consta de dos partes principales: el control de la fuente de corriente programable con el software LabVIEW y el proceso de anodizado que ocurre en la celda de teflón electroquímica. Para el control de la fuente de corriente, se utilizó un programa (desarrollado por el I.F. Mauricio Gómez) en LabVIEW, el cuál cuenta con las facilidades de librerías y/o drivers especiales para la fuente Keithley 6220. Dicho programa permite mandar perfiles de corriente en función del tiempo que se diseñan de acuerdo al cristal fotónico 1-D que se desee crecer (Ver figura 2.5). Una vez diseñado el perfil de corriente a aplicar, se arma el sistema de la celda electroquímica de la figura 2.2 teniendo cuidado al colocar el electrodo de Pt para que quede lo más perpendicular posible a la muestra de Si cristalino. La solución para el anodizado que se hizo para todos los ataques durante este proyecto fue un electrolito a proporción 1:1 de HF(48 %):EtOH(99.5 %). Esta solución se vierte en la celda de teflón y después se conecta la salida negativa de la fuente en el electrodo de Pt y la salida positiva en la placa de Cu. Finalmente se ejecuta el programa en LabVIEW y se realiza el anodizado electroquímico de la muestra. Hay que prestar atención al momento de que se realice el ataque, ya que como se mencionó anteriormente, durante este proceso el electrodo suele llenarse de burbujas las cuales impiden un correcto flujo de corriente hacia la muestra. Para ello se ocupan las pipetas de plástico para remover las burbujas de la solución y se recomienda que se haga con gentileza.

5. **Enjuague en etanol:** después de terminar el anodizado, se retira el electrolito de la celda (sin desarmarla aún) con las pipetas de plástico y se desecha a un bote de residuos químicos. Luego, se vierte EtOH en la celda para enjuagar tanto la muestra como el electrodo de Pt. Se retira el EtOH y también se deja en el bote de residuos. Posteriormente, se desarma la celda de teflón, se retira la muestra y se coloca en un vaso de precipitado lleno con una cantidad de EtOH suficiente para cubrirla. Se deja la muestra ahí por unos 5 minutos aproximadamente.

6. **Secado con nitrógeno:** finalmente se retira la muestra del EtOH y se seca con nitrógeno.

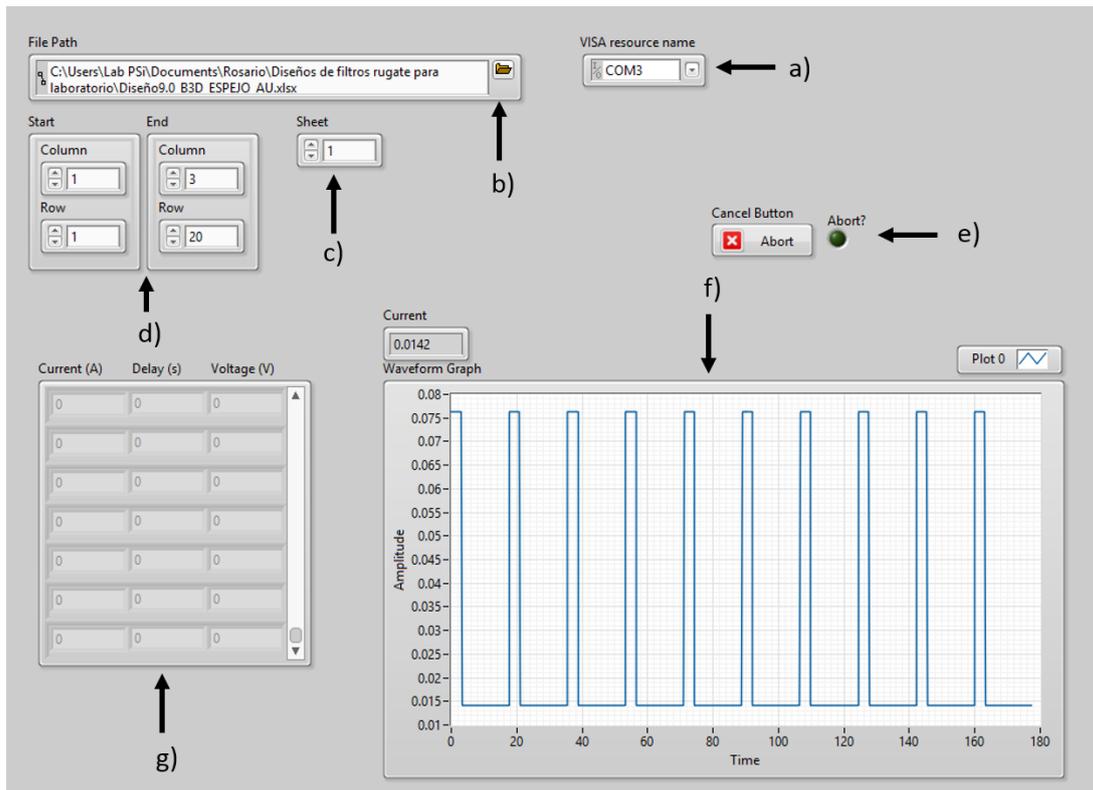


Figura 2.5: Programa diseñado en software LabVIEW. a) Se elige el puerto USB que pertenece a la fuente programable, b) dirección del archivo Excel que contiene la corriente, tiempo y voltaje de cada diseño, c) número de hoja del archivo Excel, d) se indica el inicio y final de columnas y renglones de archivo, e) botones de reset en caso de error, f) gráfica de tiempo vs corriente de la muestra a crecer, en éste caso se trata de un perfil de corriente de un espejo de Bragg, y g) se muestra los datos que contiene el archivo Excel solo con fines de visualización en LabVIEW.

2.1.4 • Fabricación de espejos de Bragg y filtros rugate

Al suministrar un perfil de corriente en función del tiempo al sistema de crecimiento de Si-p, se establece un perfil de porosidades y espesores que claramente dependen del diseño y de la simulación de los cristales fotónicos a crecer. Durante el trabajo se hicieron tanto espejos de Bragg como filtros rugate pero ambos tienen diferentes perfiles de corriente debido a sus singulares características que se mencionan a detalle en el capítulo 3. Por ejemplo, a diferencia de los espejos de Bragg que muestran capas bien definidas, con espesores al orden de $d = \frac{\lambda}{4 \cdot n}$; los filtros rugate muestran un perfil de índices de refracción modulado suavemente de manera sinusoidal, lo cual da lugar a la forma sinusoidal del perfil de corriente (figura 2.6) que se manda para fabricar dichos filtros (ver sección 3.3).

El archivo Excel, que se manda en el programa de LabVIEW para el control de la fuente, contiene en la primer columna la corriente, en la segunda el tiempo de anodización correspondiente a cada corriente, y la tercer columna es del voltaje que pide la fuente, normalmente es de 100 volts.

En resumen, la mayor diferencia al momento de fabricar un espejo de Bragg y un filtro rugate se ilustra en las figuras 2.5 y 2.6 respectivamente, es el perfil de corriente característico de cada estructura que se manda para la anodización electroquímica..

Para filtros rugate, que constan de cientos de capas, fue un poco complicada su elaboración. Como hay demasiadas capas, el archivo Excel que se sube al programa de control en LabVIEW suele tener mucha información respecto a la cantidad de filas del mismo. Como el programa y la fuente tienen un límite de información de lectura (100 o menos filas del archivo), se tiene que recortar el número de ellas y tener cuidado de recortarlas en el final de algún período del filtro. Lo anterior es claro debido a que se tiene que correr varias veces el programa para lograr el número de capas deseadas y así completar la estructura del filtro rugate, pero se tiene que observar que el perfil de corriente que se manda termine al final de un periodo e inicie justo al principio del siguiente periodo para que al momento de volver a correr el programa se empiece en el dato correcto que debería de seguir y así evitar mayor grado de error en la fabricación.

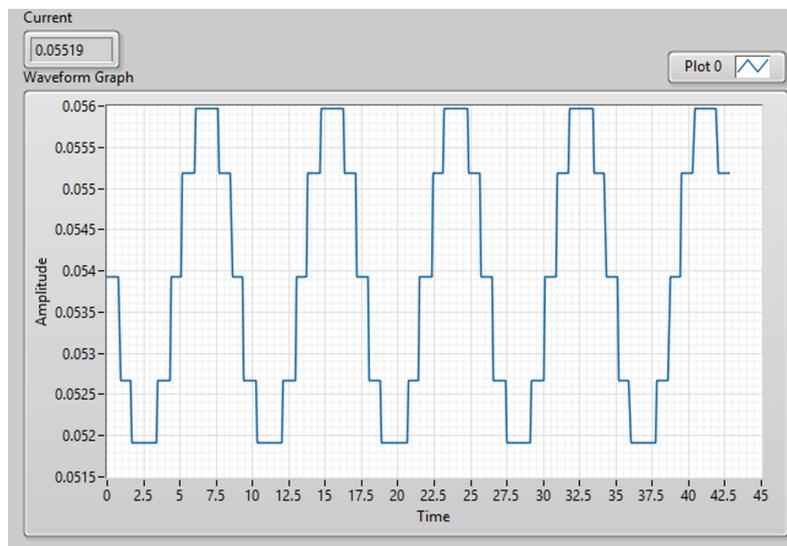


Figura 2.6: Perfil de corriente de un filtro rugate, que a diferencia de un espejo de Bragg como se muestra en la figura 2.5, cuenta con una forma sinusoidal.

2.1.5 Espectroscopia de reflectancia

El sistema ilustrado en la figura 2.7 fue montado en el laboratorio para una rápida medición de reflectividad (R) de las muestras recién fabricadas. Como se observa, el arreglo es sencillo y eficaz; consta de una fuente de luz, un espectrómetro y una fibra óptica bifurcada. Además, es necesaria una computadora para el manejo del software Thorlabs OSA (Optical Spectrum Analyzers), el cual nos permite el análisis, con varias herramientas al alcance, del espectro de R resultante en tiempo real.

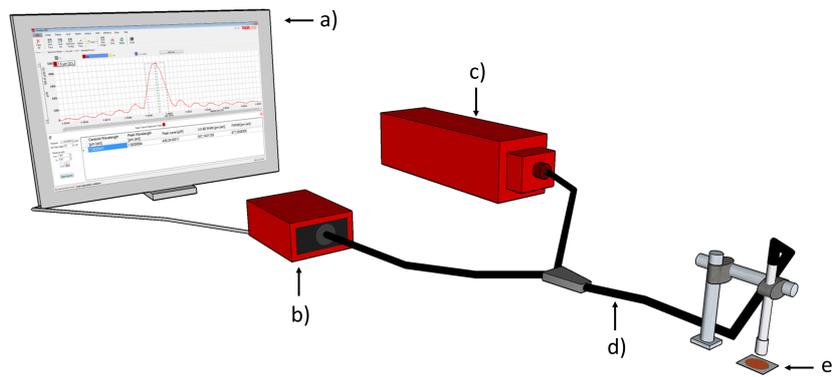


Figura 2.7: Espectroscopia de reflectancia. a) Computadora con software OSA de Thorlabs, b) espectrómetro Thorlabs-CCS200, c) lámpara de tungsteno Thorlabs-SLS201L, d) fibra óptica bifurcada Thorlabs-RP24 y e) muestra de Si-p a medir.

Para la fuente de luz se escogió una lámpara de tungsteno estabilizada modelo SL201L con un rango espectral de 360 a 2600 nm, con un máximo de intensidad de 1000 nm y un acoplamiento de salida para una fibra óptica. En el caso del espectrómetro, se eligió uno de los modelos de la gama CCD Czerny-Turner compactos a base de fibra, también de Thorlabs. El modelo es CCS200, y ofrece un amplio rango espectral de 200 a 1000 nm con una resolución de hasta 2 nm. El espectrómetro viene con un paquete de software que cuenta con una interfaz de usuario que puede mostrar los espectros en una sola ventana si así se desea, además de tener varias herramientas para el análisis del mismo. Los cables “Y” de fibra óptica para reflexión tienen tres rangos de onda disponibles, el modelo RP24 cuenta con un rango de 250-1200 nm. Son cables de fibra bifurcada con un extremo para llevar la luz de la fuente a una muestra a incidencia normal, y el otro extremo para llevar la luz reflejada por la muestra a un espectrómetro [34].

Capítulo 3

Marco Teórico

En este capítulo se abarcan de manera general pero concisa algunos aspectos teóricos para la comprensión del trabajo experimental detallado en el capítulo 2. Podría decirse que de estos aspectos teóricos, el Método de Matriz de Transferencia es uno de los más importantes a mencionar, ya que se utilizó para el análisis de la propagación de ondas electromagnéticas, ya sea en sistemas monocapa o multicapa. En adición, se mencionan algunas teorías de medio efectivo necesarias para el análisis de la interacción de la luz con nanoestructuras.

3.1 • Método de Matriz de Transferencia (MMT)

Las aplicaciones de dispositivos de películas delgadas son múltiples, al igual que sus estructuras, que van desde recubrimientos sencillos de una capa hasta disposiciones intrincadas de cien o más capas. En el análisis de la teoría de películas de multicapas que se utiliza a continuación se abordarán los campos magnético y eléctrico de luz totales y sus condiciones de contorno en varias regiones. A continuación se explica el método utilizado tomado de la referencia [6].

3.1.1 • Campo eléctrico

Una onda linealmente polarizada mostrada en la figura 3.1 incide sobre una película dieléctrica fina entre dos medios transparentes y semi-infinitos. De forma práctica, se podría ver como una capa dieléctrica semi-infinita muy larga en profundidad con respecto a la longitud de onda y espesor de la película. Cada onda E_{rI} , E_{tII} , etc., representa la resultante de todas las ondas posibles que viajan en esa dirección y en ese punto en el medio, por lo tanto, es una suma inherente. Respecto a las condiciones de contorno, se necesita que las componentes tangenciales tanto de los campos eléctricos (\mathbf{E}) como

magnéticos ($\mathbf{H}=\mathbf{B}/\mu$) sean continuas en las fronteras, o sea, iguales en ambos lados de la interfaz.

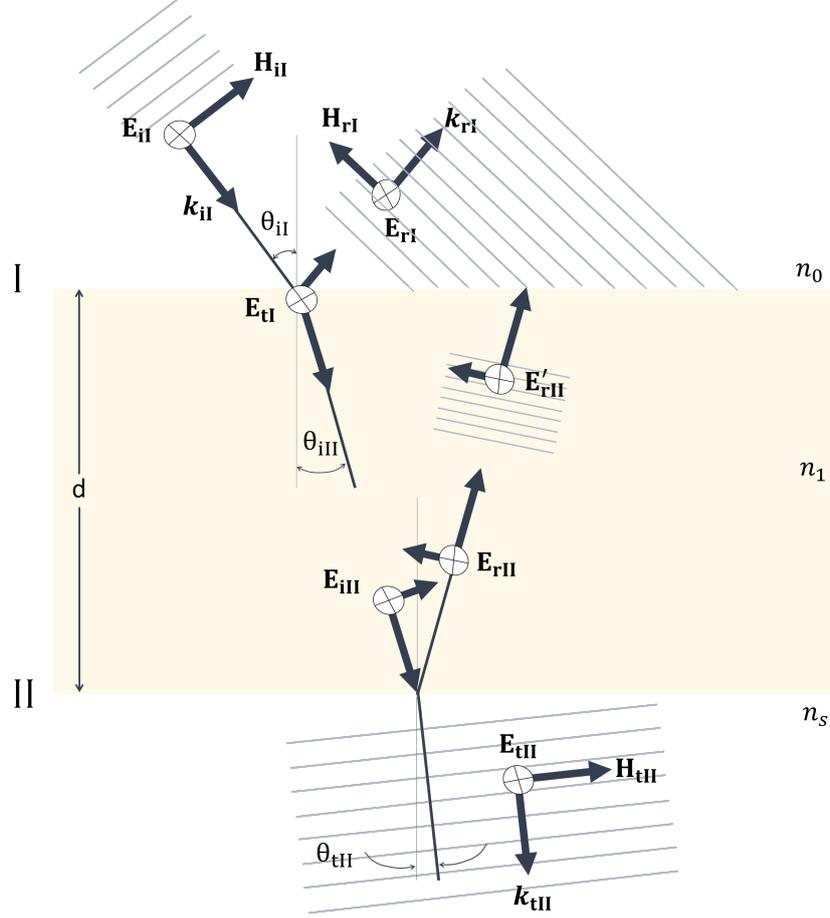


Figura 3.1: Campos en las fronteras (caso \mathbf{E} transversal). Esquema tomado de Ref. [6].

Respecto a la frontera I, las componentes tangenciales para la polarización s:

$$E_I = E_{iI} + E_{rI} = E_{tI} + E'_{rII} \quad (3.1)$$

$$H_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}(E_{iI} - E_{rI})n_0 \cos \theta_{iI} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}(E_{tI} - E'_{rII})n_1 \cos \theta_{iII} \quad (3.2)$$

debido a que en medios no magnéticos, \mathbf{E} y \mathbf{H} están relacionados a través del índice de refracción y el vector de onda unitario $\hat{\mathbf{k}}$:

$$\mathbf{H} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E} \quad (3.3)$$

En la frontera II:

$$E_{\text{II}} = E_{\text{iII}} + E_{\text{rII}} = E_{\text{tII}} \quad (3.4)$$

$$H_{\text{II}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{\text{iII}} - E_{\text{rII}}) n_1 \cos \theta_{\text{iII}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_{\text{tII}} n_s \cos \theta_{\text{tII}} \quad (3.5)$$

donde n_s corresponde al índice del sustrato. Cuando una onda cruza la película una vez sufre un desfase que está asociado a la diferencia de camino óptico Λ ; es precisamente el producto del vector de onda en el espacio libre k_0 y Λ , es decir, $k_0 \Lambda$. Este desfase, que ahora se indicará por $k_0 h$ estará definido por $k_0 h = k_0 (2n_1 d \cos \theta_{\text{iII}}) / 2$ de tal modo que:

$$E_{\text{iII}} = E_{\text{tI}} e^{-ik_0 h} \quad (3.6)$$

$$E_{\text{rII}} = E'_{\text{rII}} e^{+ik_0 h} \quad (3.7)$$

Las ecuaciones (3.4) y (3.5) ahora se escriben como:

$$E_{\text{II}} = E_{\text{tI}} e^{-ik_0 h} + E'_{\text{rII}} e^{+ik_0 h} \quad (3.8)$$

$$H_{\text{II}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{\text{tI}} e^{-ik_0 h} - E'_{\text{rII}} e^{+ik_0 h}) n_1 \cos \theta_{\text{iII}} \quad (3.9)$$

Se resuelven las dos últimas ecuaciones para E_{tI} y E'_{rII} y se sustituyen en (3.1) y (3.2), quedando como resultado:

$$E_{\text{I}} = E_{\text{II}} \cos k_0 h + H_{\text{II}} (i \operatorname{sen} k_0 h) / \gamma_1 \quad (3.10)$$

$$H_{\text{I}} = E_{\text{II}} \gamma_1 i \operatorname{sen} k_0 h + H_{\text{II}} \cos k_0 h \quad (3.11)$$

Donde γ_1 corresponde a:

$$\gamma_1 \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \cos \theta_{\text{III}} \quad (3.12)$$

Si \mathbf{E} se encuentra en el plano de incidencia con polarización p, los cálculos anteriores dan ecuaciones similares, pero siempre y cuando γ_1 sea:

$$\gamma_1 \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 / \cos \theta_{\text{III}} \quad (3.13)$$

Las relaciones anteriores pueden ser escritas de forma matricial, teniendo la forma:

$$\begin{bmatrix} E_{\text{I}} \\ H_{\text{I}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos k_0 h & (i \sin k_0 h) / \gamma_1 \\ \gamma_1 i \sin k_0 h & \cos k_0 h \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\text{II}} \\ H_{\text{II}} \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

que también se puede escribir de la forma:

$$\begin{bmatrix} E_{\text{I}} \\ H_{\text{I}} \end{bmatrix} = \mathcal{M}_{\text{I}} \begin{bmatrix} E_{\text{II}} \\ H_{\text{II}} \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

En (3.15) podemos ver por fin la definición de *matriz característica* \mathcal{M}_{I} , que pone en relación los campos en los dos límites adyacentes. Por ejemplo, si se superponen dos películas en el sustrato, habrá tres superficies límite o adyacentes, entonces (3.15) ahora se escribe como:

$$\begin{bmatrix} E_{\text{II}} \\ H_{\text{II}} \end{bmatrix} = \mathcal{M}_{\text{II}} \begin{bmatrix} E_{\text{III}} \\ H_{\text{III}} \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

multiplicando (3.16) por \mathcal{M}_{I} en ambos lados se obtiene:

$$\begin{bmatrix} E_{\text{I}} \\ H_{\text{I}} \end{bmatrix} = \mathcal{M}_{\text{I}} \mathcal{M}_{\text{II}} \begin{bmatrix} E_{\text{III}} \\ H_{\text{III}} \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

En general, si p es el número de capas total, cada una con valores específicos de n y h , se pueden relacionar el primer y último límite mediante:

$$\begin{bmatrix} E_{\text{I}} \\ H_{\text{I}} \end{bmatrix} = \mathcal{M}_{\text{I}} \mathcal{M}_{\text{II}} \cdots \mathcal{M}_p \begin{bmatrix} E_{p+1} \\ H_{p+1} \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

La matriz característica de un sistema completo es el producto (en secuencia) de las matrices individuales 2×2 de cada película, esto es:

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_I \mathcal{M}_{II} \cdots \mathcal{M}_p = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

A continuación, se deducirán unas expresiones para los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión utilizando este sistema de matrices. Se tiene que reescribir la ecuación (3.15) en términos de las condiciones límites (3.1), (3.2), (3.4) y (3.5):

$$\begin{bmatrix} (E_{iI} + E_{rI}) \\ (E_{iI} - E_{rI})\gamma_0 \end{bmatrix} = \mathcal{M}_I \begin{bmatrix} E_{tII} \\ E_{tII}\gamma_s \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

estableciendo en lo anterior a γ_0 y γ_s como:

$$\gamma_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 \cos \theta_{iI} \quad (3.21)$$

$$\gamma_s = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_s \cos \theta_{tII} \quad (3.22)$$

Se desarrollan las matrices y (3.20) se transforma en:

$$1 + r = m_{11}t + m_{12}\gamma_s t \quad (3.23)$$

y

$$(1 - r)\gamma_0 = m_{21}t + m_{22}\gamma_s t \quad (3.24)$$

esto debido a que

$$r = E_{rI}/E_{iI} \quad \text{y} \quad t = E_{tII}/E_{iI} \quad (3.25)$$

Finalmente, los coeficientes de amplitud r y t quedan definidos como:

$$r = \frac{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} - m_{21} - \gamma_s m_{22}}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} + m_{21} + \gamma_s m_{22}} \quad (3.26)$$

$$t = \frac{2\gamma_0}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} + m_{21} + \gamma_s m_{22}} \quad (3.27)$$

donde

$$R = |r|^2 \quad (3.28)$$

Es importante mencionar que para calcular r o t en cualquier configuración de películas, se necesita computar únicamente las matrices características de cada película y multiplicarlas todas en secuencia para después sustituir los elementos de la matriz resultante (m_{11} , m_{12} , m_{21} y m_{22}) dentro de las ecuaciones (3.26) y (3.27).

Se decidió implementar éste método en lenguaje C, tema que se tratará a detalle en la sección 3.4.

3.2 • Teorías de medio efectivo

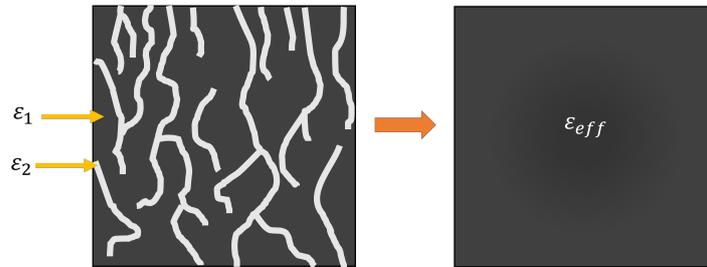


Figura 3.2: Se realiza una ilustración para hacer más comprensible el concepto de medio efectivo. Del lado izquierdo se observa un material nanocompuesto, cuyos tamaños internos son lo suficientemente menores a la longitud de onda incidente para que las dos fases mezcladas se puedan considerar como un medio homogéneo (lado derecho) con una sola fase efectiva y una función dieléctrica efectiva que se obtiene promediando las funciones dieléctricas de cada material involucrado. Dicho promedio depende de la morfología del sistema [7, 8].

Con el fin de describir las propiedades ópticas de materiales porosos, los cuales consisten en una pared sólida de material poroso y otra de poros “huecos” o vacíos, se debe tener en cuenta la influencia de la microestructura en la respuesta dieléctrica macroscópica [35]. Se supone una nanoestructura de un semiconductor, con un tamaño característico L y una función dieléctrica ε_2 , que está distribuida en otro medio con función dieléctrica ε_1 . Cuando la luz, con longitud de onda λ , interactúa con dicha nanoestructura y $\lambda \gg L$, se puede tratar el compuesto heterogéneo como uno homogéneo con una función dieléctrica efectiva macroscópica ε_{eff} utilizando las teorías o aproximaciones de medio efectivo [7, 35].

Desafortunadamente, el promedio de las funciones dieléctricas no suele ser algo trivial debido a que detalles como la microtopología de la estructura suelen ser muy importantes, y en la mayoría de los caso no se conocen; y aunque se conozcan, la relación ente la geometría y el promedio de las funciones dieléctricas no se puede calcular exactamente en casos realistas [35].

3.2.1 • Bruggeman

También se conoce como aproximación de medio efectivo (EMA, por sus siglas en inglés, effective medium approximation), y es una de las ecuaciones más utilizadas. Su densidad espectral permite que funcione bien en sistemas con partículas de forma irregular y bajas porosidades [35]. Esta teoría supone que todos los poros o islas de material experimentan un campo equivalente en donde dichas islas sólo están conectadas cuando la porosidad ($p = \frac{Vol_{por}}{Vol_{tot}}$) es menor al 66 % [7]. Las ecuaciones de medio efectivo se escribirán dependientes a los índices de refracción complejos ya que de esta manera se ocuparon para el análisis detallado en la sección 3.4. En la ecuación (3.29) se tienen los siguientes parámetros: p = porosidad, \tilde{n}_{eff} = índice complejo efectivo, \tilde{n}_{S_i} = índice complejo del Si y k = número que indica las dimensiones de Bruggeman (2D ó 3D).

$$p \frac{1 - \tilde{n}_{\text{eff}}^2}{1 + (k-1)\tilde{n}_{\text{eff}}^2} + (1-p) \frac{\tilde{n}_{S_i}^2 - \tilde{n}_{\text{eff}}^2}{\tilde{n}_{S_i}^2 + (k-1)\tilde{n}_{\text{eff}}^2} = 0 \quad (3.29)$$

En (3.29) se pueden distinguir Bruggeman 2D (3.30) donde $k=2$, y Bruggeman 3D (3.31) donde $k=3$; el primero se enfoca más en una morfología de cilindros y el segundo en esferas.

$$p \frac{1 - \tilde{n}_{\text{eff}}^2}{1 + \tilde{n}_{\text{eff}}^2} + (1-p) \frac{\tilde{n}_{S_i}^2 - \tilde{n}_{\text{eff}}^2}{\tilde{n}_{S_i}^2 + \tilde{n}_{\text{eff}}^2} = 0 \quad (3.30)$$

$$p \frac{1 - \tilde{n}_{\text{eff}}^2}{1 + 2\tilde{n}_{\text{eff}}^2} + (1-p) \frac{\tilde{n}_{S_i}^2 - \tilde{n}_{\text{eff}}^2}{\tilde{n}_{S_i}^2 + 2\tilde{n}_{\text{eff}}^2} = 0 \quad (3.31)$$

3.2.2 • Maxwell Garnett

Es una de las fórmulas mas antiguas conocidas y está dada por:

$$\frac{\tilde{n}_{\text{eff}}^2 - \tilde{n}_{S_i}^2}{\tilde{n}_{\text{eff}}^2 + 2\tilde{n}_{S_i}^2} = (1-p) \frac{1 - \tilde{n}_{S_i}^2}{1 + 2\tilde{n}_{S_i}^2} \quad (3.32)$$

La ecuación (3.32) representa muy bien a los sistemas diluidos con altas porosidades y partículas de forma esférica que están muy distanciadas entre sí [35].

3.3 Filtros rugate

Los filtros rugate suelen ser estructuras complicadas y son un claro ejemplo de un sistema multicapa de un cristal fotónico de una dimensión. Por el término de cristal fotónico se entiende el hecho de que la estructura interactúa con luz visible o infrarroja cercana por difracción de algún tipo de estructura repetitiva en el material [36]. El color del cristal fotónico es determinado por el índice de refracción y la distancia entre capas; las capas están regularmente espaciadas y el índice alterna entre dos valores discretos.

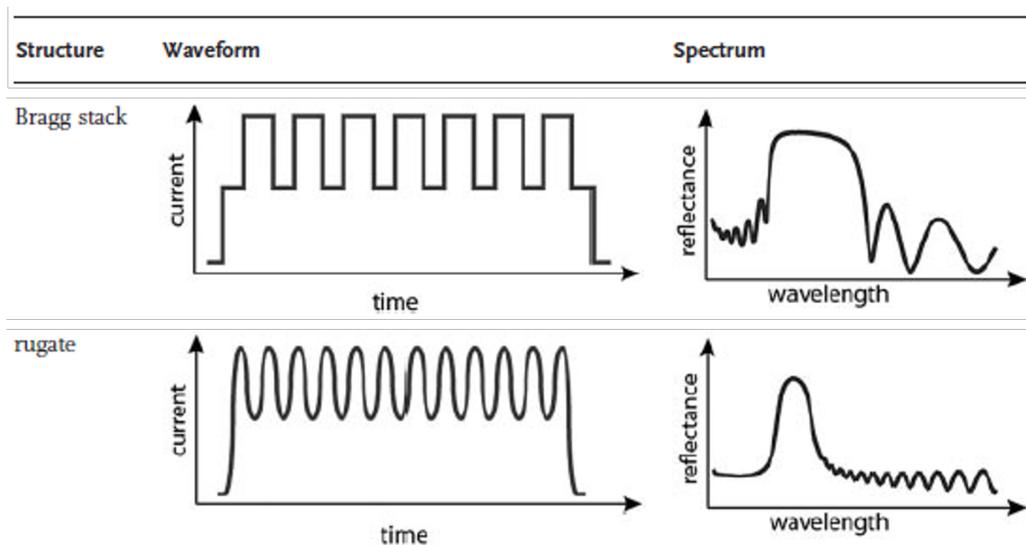


Figura 3.3: Se muestran los perfiles de corriente característicos tanto para realizar un espejo de Bragg y un filtro rugate, además se ilustra el espectro de reflectividad representativo de cada estructura [3].

A diferencia de los espejos de Bragg que suelen tener capas bien definidas con un cambio abrupto de porosidades, los filtros rugate muestran un comportamiento “modulado suavemente” de índices de refracción y, por lo tanto, de porosidades. Su espectro de reflectancia característico muestra un pico prominente o una “stop band” centrado a cierta longitud de onda que se determina por la periodicidad e índices de las capas del filtro.

Para fabricar un filtro rugate (se fabricó por primera vez una versión de este filtro en

Si-p por Berger en 1997 [37]), debemos de mandar un perfil sinusoidal de corriente a la oblea de Si cristalino (ver figura 3.3). Lo anterior implica también variar sinusoidalmente el índice de refracción del material en dirección perpendicular al plano del filtro. El perfil del índice de refracción $n(x)$ de un filtro rugate que está centrado en λ_0 puede ser escrito de la siguiente forma [26]:

$$n(x) = n_0 + \frac{\Delta n}{2} \text{sen} \left(\frac{4\pi x}{\lambda_0} \right) \quad (3.33)$$

donde x es la distancia perpendicular al plano del filtro en el espacio del espesor óptico, n_0 es índice de refracción promedio, Δn es el contraste de índices, es decir $n_2 - n_1$. De éste contraste depende el ancho de banda de la “stop band”, así como del período P . Explicado con otras palabras, el ancho de banda se estrecha cuanto más grande sea el número de períodos y el contraste de índices vaya decreciendo.

La distancia x va en función de:

$$x = \frac{X_{max}}{m} \quad (3.34)$$

donde m es el número de capas del dispositivo y X_{max} se conoce como el espesor óptico el cual se define como:

$$X_{max} = \frac{P\lambda_0}{2} \quad (3.35)$$

P indica los periodos del filtro, y dependiendo de sus particiones conoceríamos el número de capas; por ejemplo, si asignamos $P=20$ y cada período con 10 particiones, se tendría un total de 200 capas para ese filtro.

Para encontrar ahora el espesor físico del filtro establecido como d , tenemos la siguiente fórmula:

$$d = \frac{X_{max}}{m \cdot n(x)}. \quad (3.36)$$

Aparecen unas oscilaciones en ambos lados de la “stop band” en el espectro de R resultante conocidas como franjas de Fabry-Perot (ver figura 3.4). Son consecuencia de la interferencia entre la luz reflejada de la superficie de la estructura y el sustrato; la luz ve como medio efectivo a toda la estructura del rugate, es decir, como una monocapa y es por eso que se observan dichas interferencias [3].

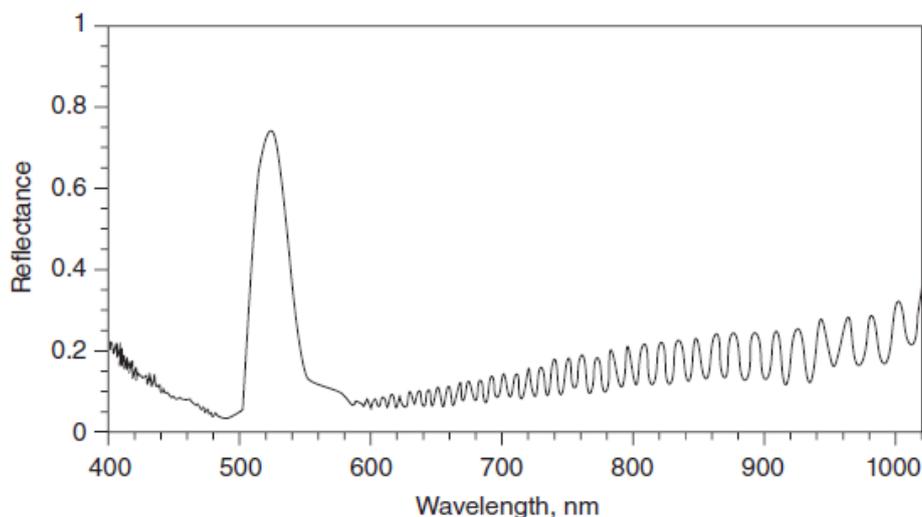


Figura 3.4: Se muestra el espectro de reflectividad de un filtro rugate de Si-p propuesto en un experimento del libro de Michael Sailor [3]. De 580 a 1000 nm podemos observar las franjas de Fabry-Perot o también llamados lóbulos laterales.

3.4 • Algoritmo (implementación y programa en lenguaje C)

El software que se utilizó durante éste proyecto fue Dev-C++ debido a su eficiencia computacional a la hora de hacer el cálculo para r de dispositivos con cientos de capas. En un principio, se intentó hacer el cálculo en el software Wolfram Mathematica, pero se presentaron varios inconvenientes; uno de ellos fue el tiempo de ejecución del programa, ya que tardaba horas para calcular la reflectancia de un filtro rugate, cosa que en Dev-C++ se realizaba en cuestión de minutos.

A continuación se describen algunos pasos (para una descripción a fondo del código, ver Apéndice A) para la implementación en lenguaje C que se consideran de importancia mencionar:

1. Antes que nada, se debe tener cierto conocimiento para la programación en estas plataformas debido al uso de matrices y sus operaciones, además de la lectura y escritura de archivos de texto.
2. Se hacen las definiciones de valores que se necesitan como π , ε_0 y μ_0 , para no estar ingresándolos a cada momento. También se definen los arreglos para guardar información como por ejemplo, los valores m_{11} , m_{22} , etc., resultantes de la multiplicación de las matrices características de cada película.
3. Se lee un archivo de texto (.txt) que contiene dos columnas, una corresponde al índice de refracción y la segunda al espesor en nanómetros. Cada fila corresponde

a una capa con sus respectivas características, y el número de filas del archivo .txt depende claramente del número de capas del dispositivo diseñado. En el caso de los filtros rugate, primero se realiza en un archivo Excel el cálculo del índice de refracción $n(x)$ y del espesor físico d utilizando las ecuaciones (3.33) a (3.36); para después esa información pasarla a un archivo de texto y sea leído en el programa.

4. Se definen algunos valores como longitud de onda inicial λ_i y longitud de onda final λ_f , que son los valores tanto inicial y final del eje x , que corresponde a la λ , del archivo resultante final. De igual manera, se define λ_0 que es la longitud en donde estará centrado el filtro rugate o el espejo de Bragg.
5. Se definen funciones en el programa, las cuáles son muy útiles para reducir el tamaño del código y para evitar repetir cierta sintaxis durante el mismo. Una de las funciones más importantes del programa es la responsable de obtener la raíz correcta de las cuatro que se obtienen al despejar \tilde{n}_{eff} de cualquier ecuación de teoría de medio efectivo que se haya escogido para el análisis, ya sea Bruggeman 2D ó 3D.
6. Posteriormente, en un ciclo *for* que llega hasta el número n de capas del dispositivo, donde se define h y γ_1 de la ecuación (3.12). En ese ciclo también se define los elementos de la matriz dados por (3.14) y una matriz identidad que será de ayuda al momento de hacer la multiplicación de las N matrices e ir guardando los datos resultantes y evitar saturación del programa. Todo esto ya tomando en cuenta el índice complejo efectivo tomado de la función *raices*.
7. Finalmente, los valores m_{11}, m_{12}, m_{21} y m_{22} de la matriz característica de todo el sistema se utilizan para obtener el coeficiente de reflectividad r dado por (3.26). Posteriormente se obtiene el valor de R que sólo es $R = |r|^2$.
8. En resumen, el programa se diseña para que lea archivos de texto, uno de ellos corresponde a los datos (n y d) del dispositivo propuesto y otro para que lea el índice complejo del Si dependiente de la longitud de onda. Se utiliza la ecuación de medio efectivo con la que se desee simular, se obtiene \tilde{n}_{eff} y se realiza el código para implementar el método de matriz de transferencia. Lo que se obtiene al final es un archivo de texto que guarda longitud de onda y reflectividad para después ver la gráfica resultante del espectro de reflectividad en el software Origin.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se habla de las muestras fabricadas así como los espectros de reflectividad de cada una de ellas. Para fabricarlas, primero fue necesario realizar las curvas de caracterización de la nueva de celda de teflón, en el apartado 4.1 se explica como se obtuvieron dichas curvas. Finalmente, se deja un preámbulo para la aplicación como sensores de los filtros rugate, sometiénolos a vapores de EtOH con H₂O (DI) y viendo en tiempo real como cambia su espectro de reflectividad.

4.1 • Curvas de caracterización

La elaboración de las curvas de caracterización (corriente vs porosidad y corriente vs velocidad de ataque) son mostradas en las figuras 4.1 y 4.2. Para Bruggeman 2D se tiene un rango de índices posibles de fabricación de 1.25 a 2.05 (78.6 a 45.6 % de porosidad) y para Bruggeman 3D un rango de 1.33 a 1.7 (81.5 % a 64.3 % de porosidad). Los coeficientes de correlación $R^2 = 0.7551$ y $R^2 = 0.9937$, en la curva de porosidad y en la curva de velocidad de ataque en Bruggeman 3D, respectivamente, indican un mejor ajuste lineal a comparación de las curvas obtenidas con Bruggeman 2D. Para poder obtenerlas se siguieron los pasos 1-3.

1. **Experimentar:** básicamente lo que se hace en este paso es eso, experimentar con los parámetros durante la fabricación de monocapas de Si-p. Claro está que para la fabricación de cualquier muestra de Si-p se deben seguir los pasos enlistados en la sección 2.2.3.

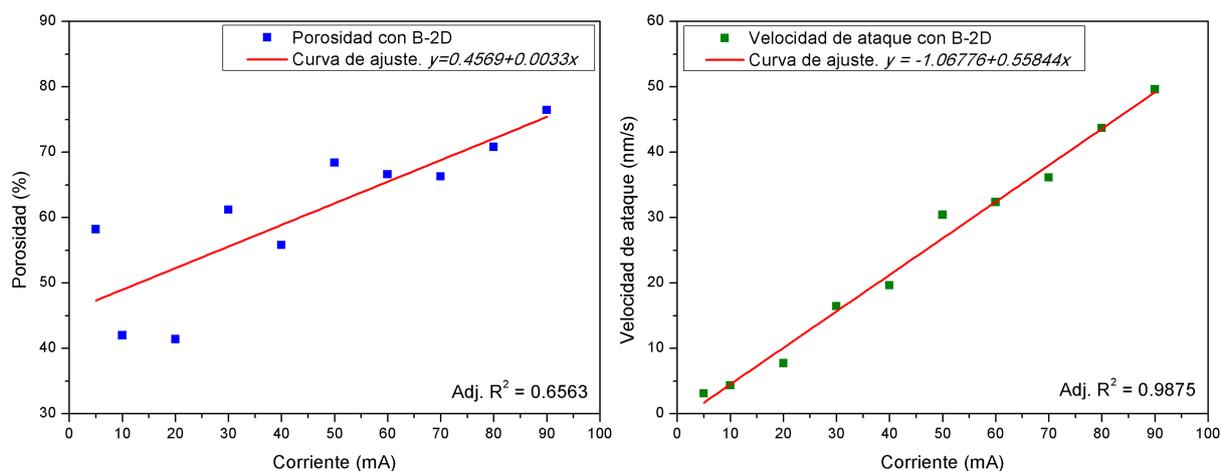


Figura 4.1: Curvas de ajuste de los parámetros encontrados con Bruggeman 2D para la porosidad (lado izquierdo) y velocidad de ataque (lado derecho).

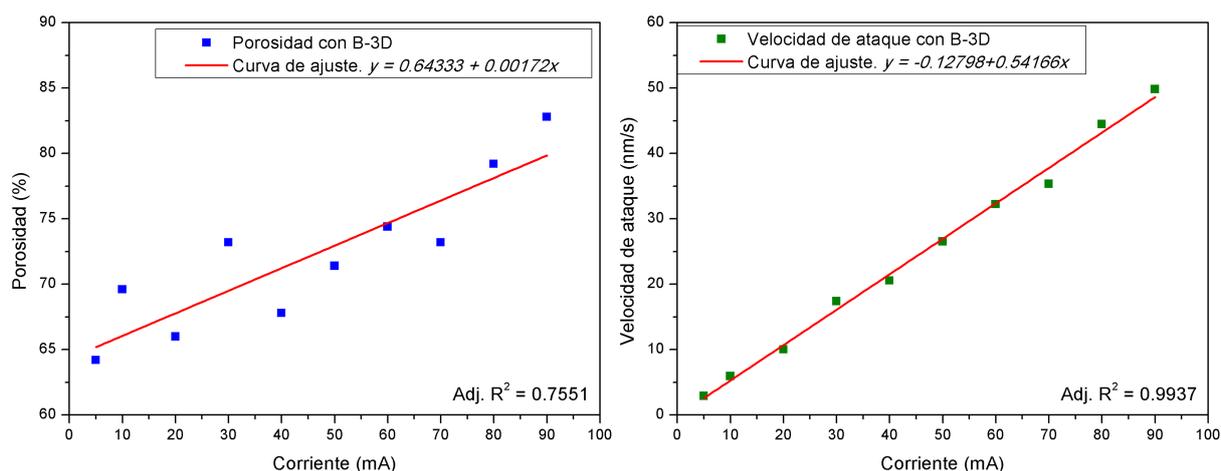


Figura 4.2: Curvas de ajuste de los parámetros encontrados con Bruggeman 3D para la porosidad (lado izquierdo) y velocidad de ataque (lado derecho).

Antes de hacer la anodización para el crecimiento de una monocapa, se establecen unos parámetros aleatorios de corriente y tiempo, por ejemplo, 35 mA con 60 segundos. Se elabora la monocapa y se ve a simple vista el color de la misma. Regularmente cuando una muestra alcanza el electropulido se puede notar una capa de color grisáceo lo que indica que la muestra sobrepasó la corriente máxima permitida y precisamente eso es lo que se está buscando en un principio (ver figura 4.3). Por ejemplo, si la muestra con 35 mA se ve de buen color, se va aumentando la corriente

dejando el mismo tiempo hasta alcanzar el electropulido para encontrar la corriente máxima.

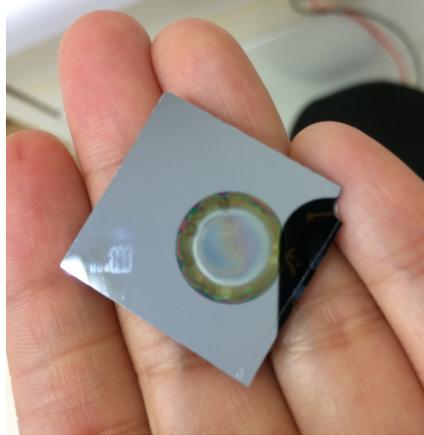


Figura 4.3: Muestra fabricada que rebasó la corriente crítica para dar paso al electropulido.

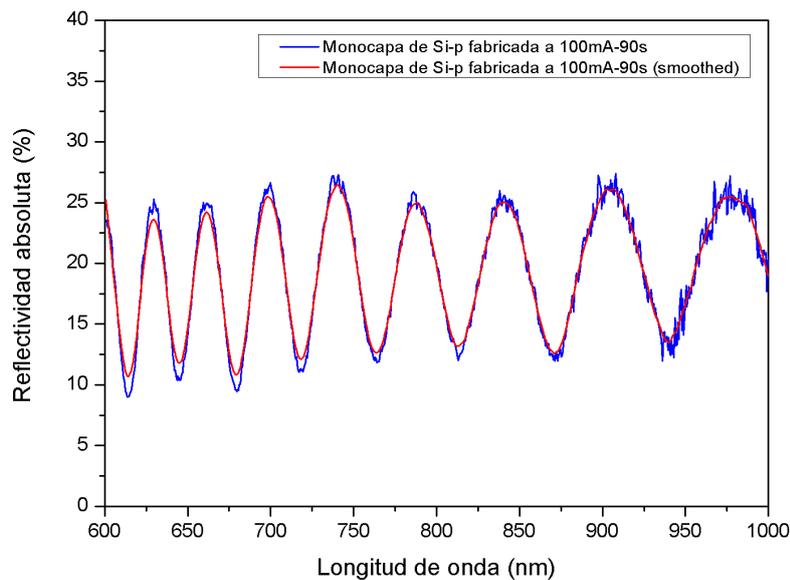


Figura 4.4: Espectro de reflectividad de una monocapa fabricada con una corriente de 100 mA y un tiempo de 90 segundos. La línea azul indica la R absoluta obtenida del software OSA Thorlabs y la línea roja sigue siendo R absoluta pero suavizada con una función de Origin para quitar un poco de ruido con el fin de mejorar el cálculo de los fits. Se recuerda que todas las muestras se fabrican con una solución 1:1 de HF(48 %):EtOH(99.5 %).

Una vez encontrada dicha corriente, ahora se tiene que variar el tiempo. Primero se mide el espectro de R de la muestra en el sistema mostrado en la figura 2.7 para ver cuantas oscilaciones se forman en el espectro. Lo que se busca es un espectro que muestre aproximadamente entre 8 y 10 oscilaciones en el rango de λ medible con el espectrómetro para asegurar un buen espesor en las capas. En el caso de no alcanzar más de ese número de oscilaciones, se vuelve a hacer otra muestra pero aumentando el tiempo y dejando la corriente igual, recordando que esa corriente ya es la máxima permitida antes del electropulido. Ese proceso se va realizando hasta que se logró un espectro como el que se muestra en la figura 4.4, donde se ve buena cantidad de oscilaciones indicando un buen grosor de la monocapa.

2. **Tabla de corriente contra tiempo:** en el punto anterior se encontró finalmente la corriente y tiempo máximos (100mA-90s) en los cuales nos basamos para hacer una tabla de corriente contra tiempo (tabla 4.1). Como se puede observar, se va disminuyendo la corriente conforme se va aumentando el tiempo, esto debido a que la velocidad de ataque durante el anodizado es más lenta cuando la corriente va decreciendo. De cada una de la muestras se obtuvo R absoluta y se suavizó un poco el espectro, similar a como se observa en la figura (4.4).

Muestra	Corriente (mA)	Tiempo (s)
1	100	90
2	90	110
3	80	130
4	70	150
5	60	170
6	50	190
7	40	210
8	30	230
9	20	250
10	10	270
11	5	280

Tabla 4.1: Se especifican los datos de corriente y tiempo para cada una de las monocapas elaboradas.

3. **Encontrar porosidades y espesores:** para ello fue necesario utilizar un programa (también en lenguaje C) que lee un archivo .txt que contiene la información de la reflectividad absoluta de la muestra y posteriormente se encarga de hacer un ajuste o un “fit” realizando un barrido entre un rango de porosidades y espesores hasta encontrar la combinación más acertada de porosidad y espesor para cada monocapa

(tabla 4.2). Una vez obtenidos los datos, se ingresan en otro programa que simula el espectro de reflectividad de una monocapa para después ser comparados con el espectro experimental tal y como se observa en la figura 4.5.

Muestra	p B-3D (%)	d B-3D (nm)	p B-2D (%)	d B-2D (nm)
1	80.40	4440	73.26	4420
2	82.80	5480	76.45	5458
3	79.20	5780	70.80	5680
4	73.20	5300	66.30	5420
5	74.40	5480	66.60	5500
6	71.40	5040	68.40	5780
7	67.80	4320	55.80	4120
8	73.20	4000	61.20	3780
9	66.00	2500	41.40	1930
10	69.60	1600	42.00	1170
11	64.20	816	58.20	864

Tabla 4.2: Porosidades y espesores obtenidos del programa de ajuste o fit para cada una de las monocapas crecidas. Donde p B-3D y d B-3D indican porosidad y espesor con la ecuación de medio efectivo para Bruggeman 3D; p B-2D y d B-2D indican para Bruggeman 2D.

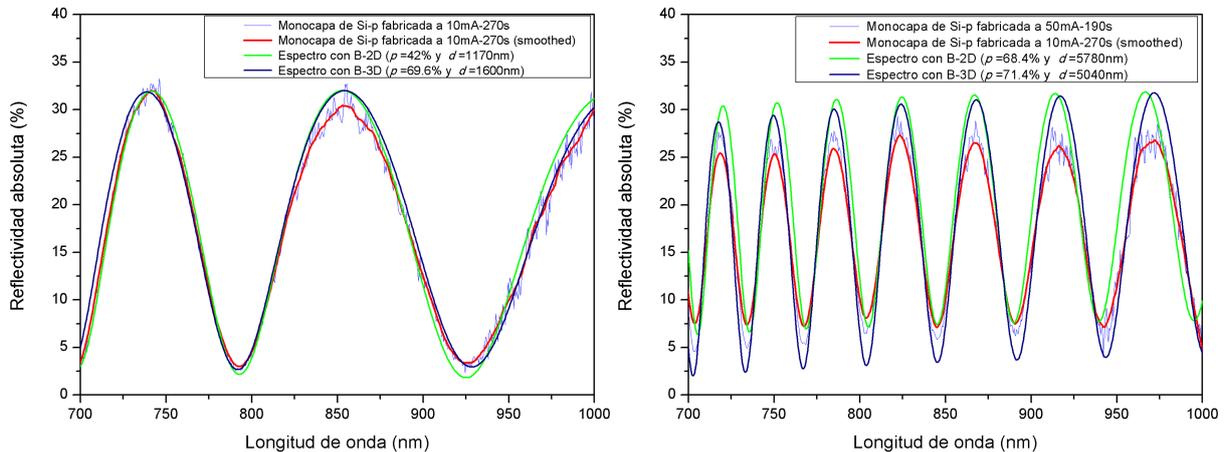


Figura 4.5: Se muestran los ajustes de los espectros para dos muestras fabricadas, 10mA-270s (izquierda) y 50mA-190s (derecha). Dichos ajustes se obtienen con Bruggeman 2D (espectro verde) y Bruggeman 3D (espectro azul oscuro).

4.2 Espectros de las muestras fabricadas

Es posible alternar capas con distintas porosidades para obtener un sistema multicapa con una respuesta óptica específica. En el caso de un DBR, se alternan capas de alto índice de refracción (n_1) con capas de bajo índice de refracción (n_2), pero todas ellas con el mismo espesor óptico ($\frac{\lambda_0}{4}$). La banda fotónica prohibida o gap fotónico depende del contraste de índices de refracción y, en consecuencia, se pueden gobernar tanto la longitud de onda central λ_0 como el ancho del gap [38]. El efecto de la variación de los índices en la anchura a media altura (FWHM por sus siglas en inglés de Full-Width at Half-Maximum) está dado por la expresión [39]:

$$FWHM = \frac{4}{\pi} \arcsin\left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right) \quad (4.1)$$

Se realizó una simulación de un DBR con los parámetros $\lambda_0=850\text{nm}$, $n_1=1.7$, $n_2=1.4$, $d_1=125\text{nm}$, $d_2=151.78\text{nm}$ y con 100 capas. En la 4.6 se muestran dos simulaciones con los parámetros anteriores para Bruggeman 2D y Bruggeman 3D.

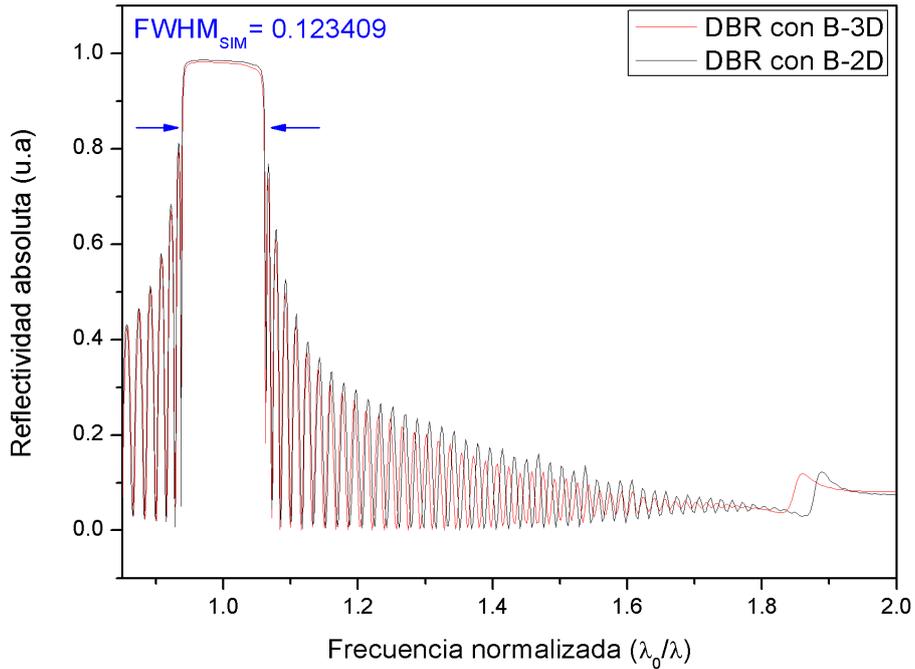


Figura 4.6: Espectros de reflectividad simulados de un DBR con los datos $\lambda_0=850\text{nm}$, $n_1=1.7$, $n_2=1.4$, $d_1=125\text{nm}$, $d_2=151.78\text{nm}$ y 100 capas. Se utiliza la ecuación (4.1) para encontrar que $FWHM_{SIM}=0.123409$ para B-3D y B-2D.

Las simulaciones entregan un perfil de porosidades y espesores dependiendo del dis-

positivo diseñado. En el caso anterior con el DBR propuesto, se obtienen los datos de porosidad para ser usados en la ecuación de la curva de caracterización de la gráfica de porosidad vs corriente; y los espesores también son tomados para usarse en la ecuación resultante de las curvas de caracterización de velocidad de ataque vs corriente. Posteriormente, se obtiene la corriente y el tiempo para la fabricación experimental del DBR. Se aclara que lo anterior se hizo con las curvas de caracterización con Bruggeman 3D y también con Bruggeman 2D. En las figuras 4.7 y 4.8 se observan los resultados experimentales vs simulación del diseño propuesto para Bruggeman 3D y Bruggeman 2D respectivamente.

En la figura 4.7 se observa que el espectro experimental sigue una tendencia al pico de reflectividad que se ubica entre las frecuencias normalizadas 1.8 y 2, en cambio en la figura 4.8 no se observa dicha tendencia; además de presentar mayor error en la medición gráfica del ancho de gap. Es por eso que se decidió tomar a las curvas de caracterización de B-3D como base para el resto de las muestras realizadas a partir de aquí.

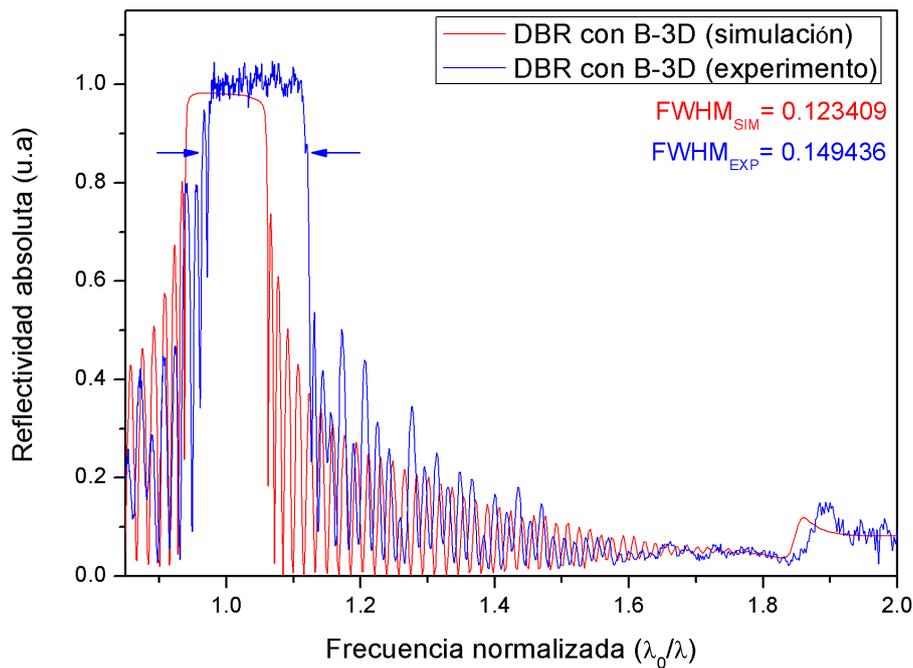


Figura 4.7: Muestra fabricada con las curvas de caracterización para B-3D (espectro azul) en comparación con la simulación (espectro rojo). Se midió gráficamente el ancho de gap, entregando como resultado $FWHM_{EXP} = 0.149436$, que comparándolo con $FWHM_{SIM}$ nos entrega un error de 21.09 %.

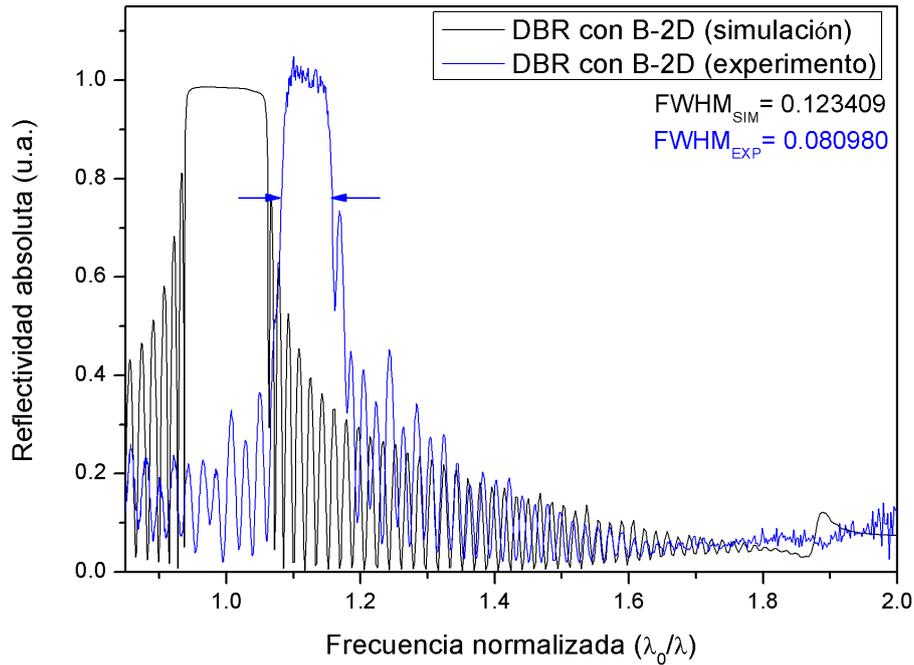


Figura 4.8: De igual manera que en la figura 4.7 se ilustra la muestra fabricada con las curvas de caracterización para B-2D (espectro azul) en comparación con la simulación (espectro negro). $FWHM_{EXP} = 0.080980$, y comparándolo con $FWHM_{SIM}$ da un error de 34.36 %.

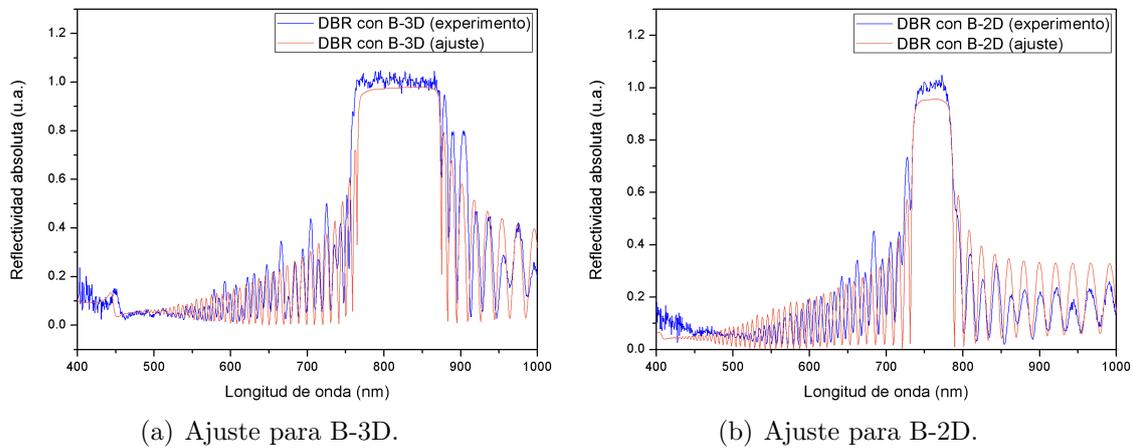


Figura 4.9: Mejores ajustes o fits (espectro naranja) de las muestras fabricadas (espectro azul) mostradas anteriormente en las figuras 4.7 y 4.8.

Además se realizó un ajuste a los dos espejos fabricados anteriormente. Para el DBR hecho con B-3D se obtuvieron los parámetros de $\lambda_0 = 816\text{nm}$, $n_1 = 1.7$, $n_2 = 1.4$, $d_1 = 117.91\text{nm}$,

$d_2=145.71\text{nm}$ (ver figura 4.9(a)) y para el DBR con B-2D se obtuvo $\lambda_0=759\text{nm}$, $n_1=1.7$, $n_2=1.4$, $d_1=122.41\text{nm}$, $d_2=135.53\text{nm}$ (ver figura 4.9(b)).

Una vez que se estableció a las curvas de caracterización con B-3D como la mejor opción, se diseñó otro DBR con los parámetros $\lambda_0=750\text{nm}$, $n_1=1.7$, $n_2=1.4$, $d_1=110.29\text{nm}$, $d_2=133.92\text{nm}$ pero variando el número de capas, obteniendo buenos resultados. En la figura 4.10 se muestran los espectros de R de los diseños propuestos contra los obtenidos de las muestras fabricadas.

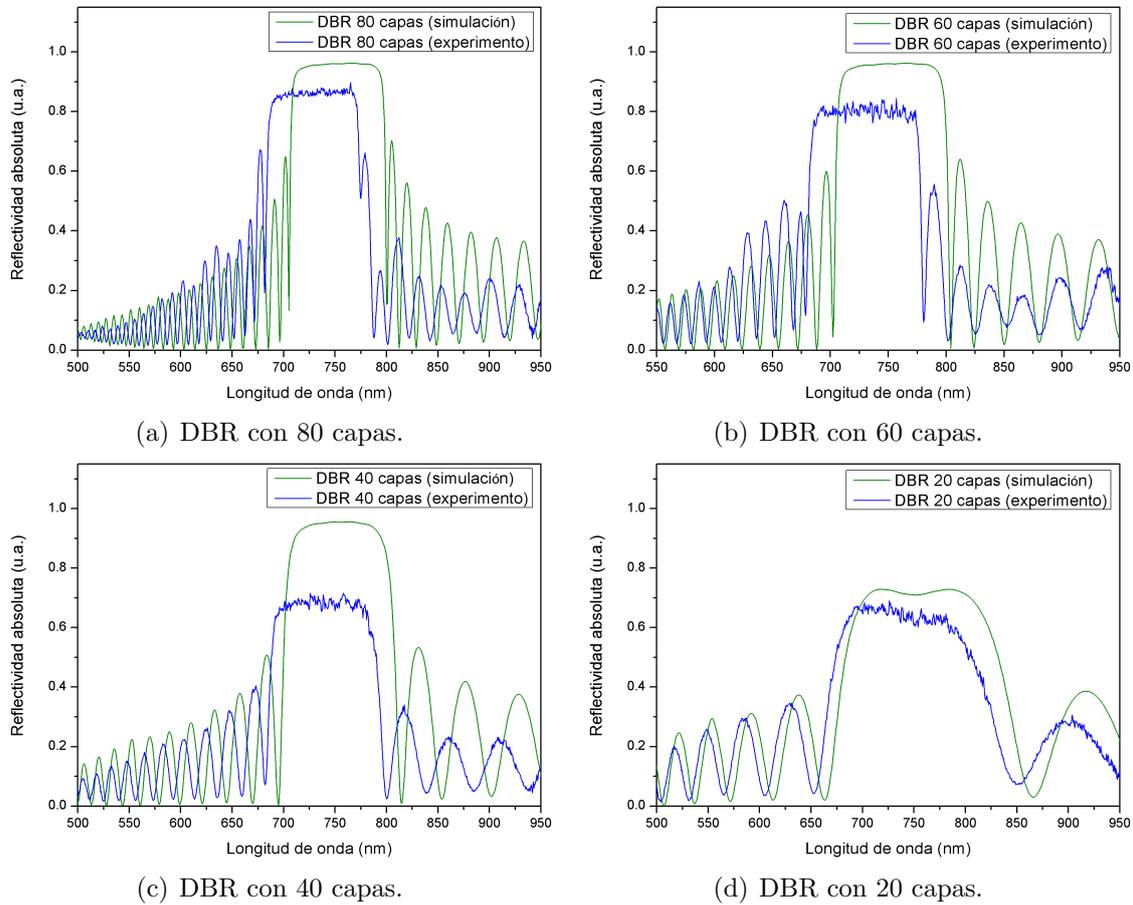


Figura 4.10: Espejos de Bragg fabricados con los mismos parámetros a excepción de la variación en el número de capas. Recordando que $n_1=1.7$ y $n_2=1.4$, teniendo como porosidades teóricas 66.77 % y 77.46 % respectivamente.

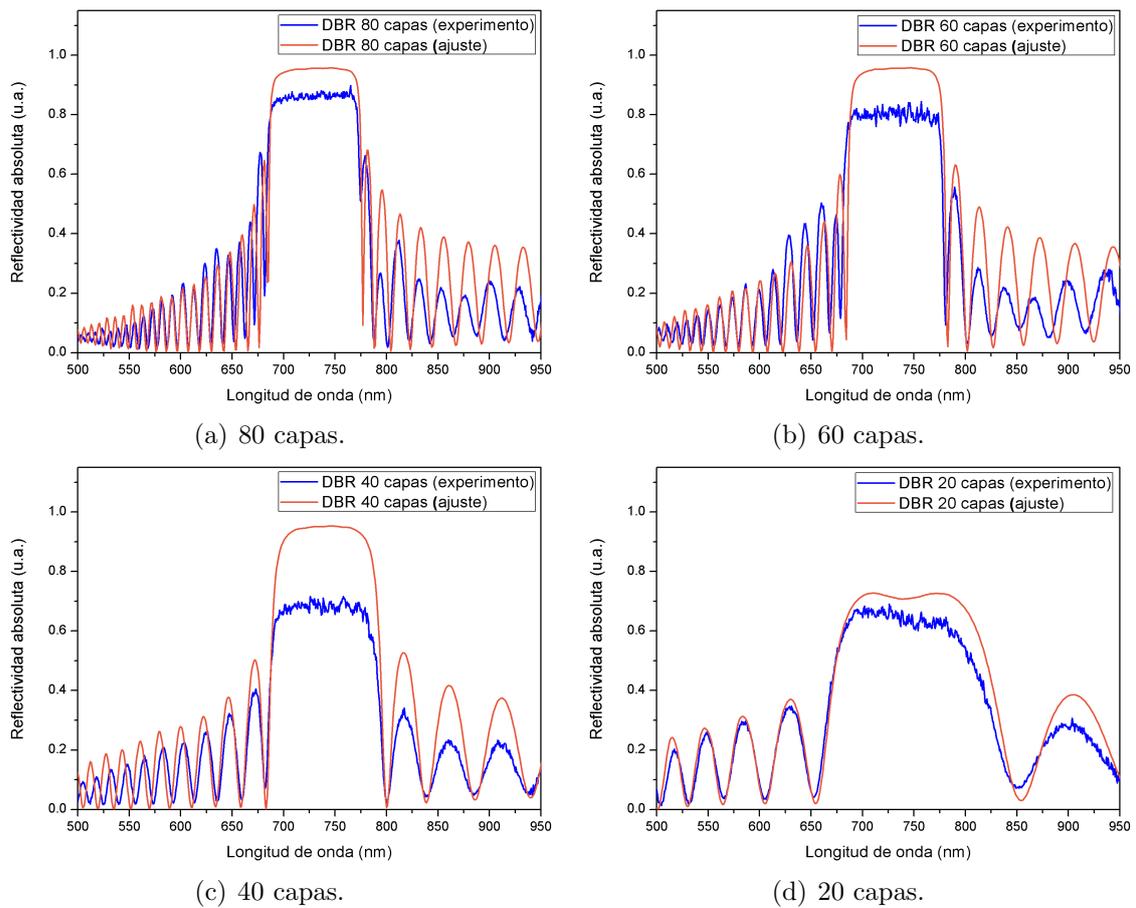


Figura 4.11: Espectros de los espejos de Bragg (línea azul) fabricados y también mostrados en la figura 4.10. Se muestran los mejores ajustes (línea naranja) obtenidos para cada uno de ellos.

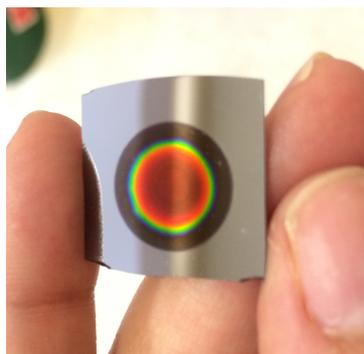


Figura 4.12: Espejo de Bragg cuyo espectro correspondiente se observa en la figura 4.10(a) y 4.11(a), recordando que 80 es el número de capas de la estructura.

Se calcularon los mejores ajustes para cada uno de los cuatro espejos anteriores, resultando que para todos, los índices de refracción permanecieron igual ($n_1=1.7$ y $n_2=1.4$). Lo único que cambió fue el valor de λ_0 y, por consecuencia, los espesores de cada espejo. Para el DBR 80 capas (figura 4.11(a)) los valores encontrados fueron $\lambda_0=728\text{nm}$, $d_1=107.05\text{nm}$, $d_2=130\text{nm}$; para DBR 60 capas (figura 4.11(b)): $\lambda_0=730\text{nm}$, $d_1=107.35\text{nm}$, $d_2=130.35\text{nm}$; para DBR 40 capas (figura 4.11(c)): $\lambda_0=737\text{nm}$, $d_1=108.38\text{nm}$, $d_2=131.60\text{nm}$ y para para DBR 20 capas (figura 4.11(d)): $\lambda_0=740\text{nm}$, $d_1=108.82\text{nm}$, $d_2=133.14\text{nm}$.

Respecto a los filtros rugate, se propusieron dos diseños utilizando las ecuaciones de la sección 3.3. Los parámetros se detallan en la tabla 4.3, donde se observa que el único parámetro diferente entre los dos filtros es la longitud de onda a la que se centra el pico de reflectividad característico.

Filtro rugate	λ_0	n_0	n_1	n_2	Períodos	Capas	X_{max}
1	750	1.5	1.49	1.51	50	500	$25\lambda_0$
2	850	1.5	1.49	1.51	50	500	$25\lambda_0$

Tabla 4.3: Parámetros de los filtros rugate diseñados.

En las figuras 4.13 y 4.14 se ilustran los espectros de reflectancia tanto el diseñado como el experimental para el filtro 1 y para el filtro 2 respectivamente, donde se observa un mejor resultado a primera instancia del filtro 1.

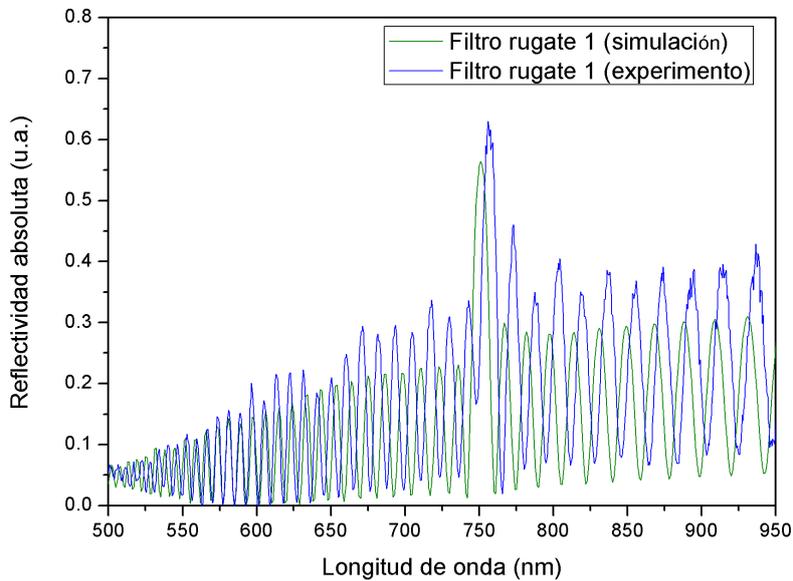


Figura 4.13: Filtro rugate 1 con los datos de la tabla 4.3.

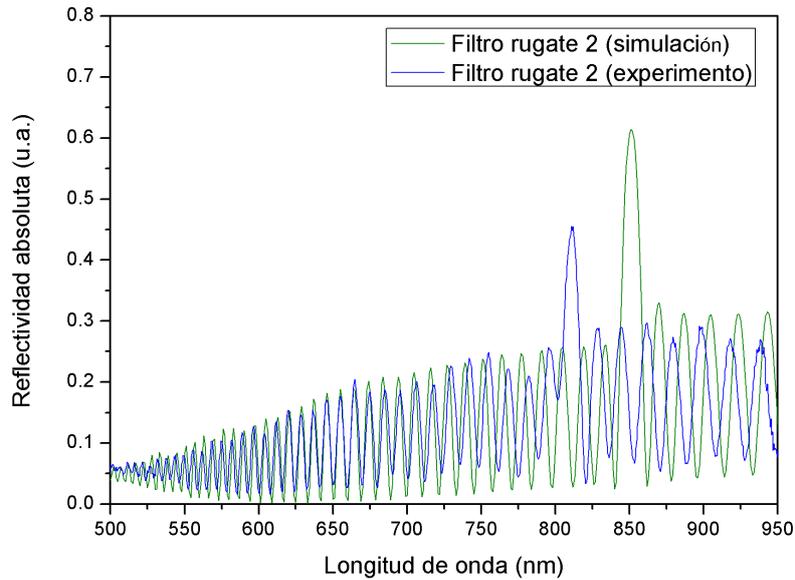
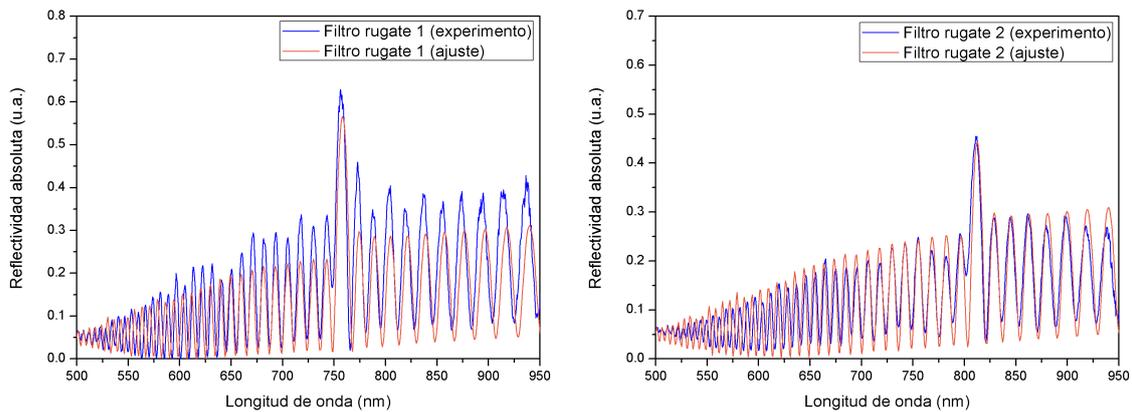


Figura 4.14: Filtro rugate 2 con los datos de la tabla 4.3.

Realizando los ajustes a los espectros de R de los dos filtros, se obtuvieron los parámetros reales o más cercanos a los filtros elaborados. En la tabla 4.4 se pueden observar estos valores y en la figura 4.15 se ilustran las gráficas de espectro experimental vs ajuste para el filtro 1 (ver figura 4.15(a)) y para el filtro 2 (ver figura 4.15(b)).



(a) Ajuste para el filtro 1.

(b) Ajuste para el filtro 2.

Figura 4.15: Ajustes o fits (espectro naranja) de los filtros 1 y 2 fabricados (espectro azul) mostrados anteriormente en las figuras 4.13 y 4.14 respectivamente.

Filtro rugate	λ_0	n_0	n_1	n_2	Períodos	Capas	X_{max}
1	757	1.5	1.49	1.51	50	500	$25\lambda_0$
2	812	1.5	1.495	1.505	50	500	$25\lambda_0$

Tabla 4.4: Parámetros obtenidos de los ajustes de los filtros rugate fabricados.

En la figura 4.16 se observa la fotografía del filtro 1 fabricado en un pedazo de oblea de Si cristalino con medidas de 2×2 cm aproximadamente.

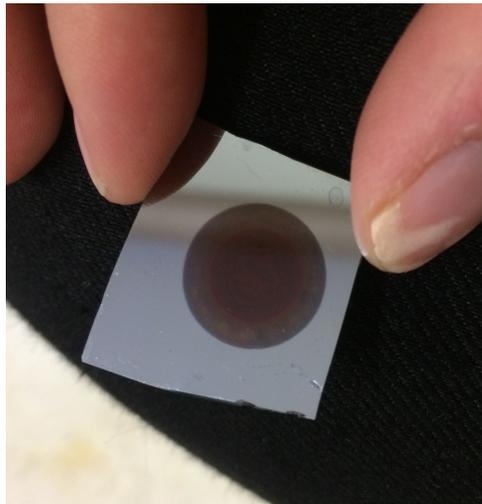


Figura 4.16: Fotografía de la muestra correspondiente al filtro rugate 1.

4.3 Aplicación: sensado de vapor de EtOH

Una posible aplicación que tienen los filtros rugate es el uso de ellos como sensores debido a su espectro de reflectividad característico y la sensibilidad del mismo al momento de someterlo a distintas condiciones. En esta sección se detalla una pequeña aplicación donde el objetivo es sensar con los filtros rugate el porcentaje de EtOH en una solución con agua desionizada.

El porcentaje de EtOH en la solución está relacionado con el desplazamiento en λ ($\Delta\lambda$) del espectro de la muestra. Se decidió usar las muestras de los filtros rugate por su pico de reflectividad sobresaliente en su espectro ya que de esa manera es más sencillo identificar cualquier movimiento en λ .

Para cuantificar ($\Delta\lambda$) se mide λ_i que es donde se encuentra el pico característico del espectro al inicio del sensado; se coloca la solución con x cantidad de alcohol en el recipiente, transcurren cinco minutos y de nuevo se mide λ_f que es donde se posiciona el pico

del espectro final después del sensado, En la figura 4.17 se muestran algunos ejemplos de los sensados con posición inicial (línea azul) y posición final (línea roja) del pico de reflectividad del filtro rugate 1. Para observar el movimiento del espectro de reflectividad en tiempo real se deja corriendo el software de Thorlabs mientras se termina el tiempo de sensado.

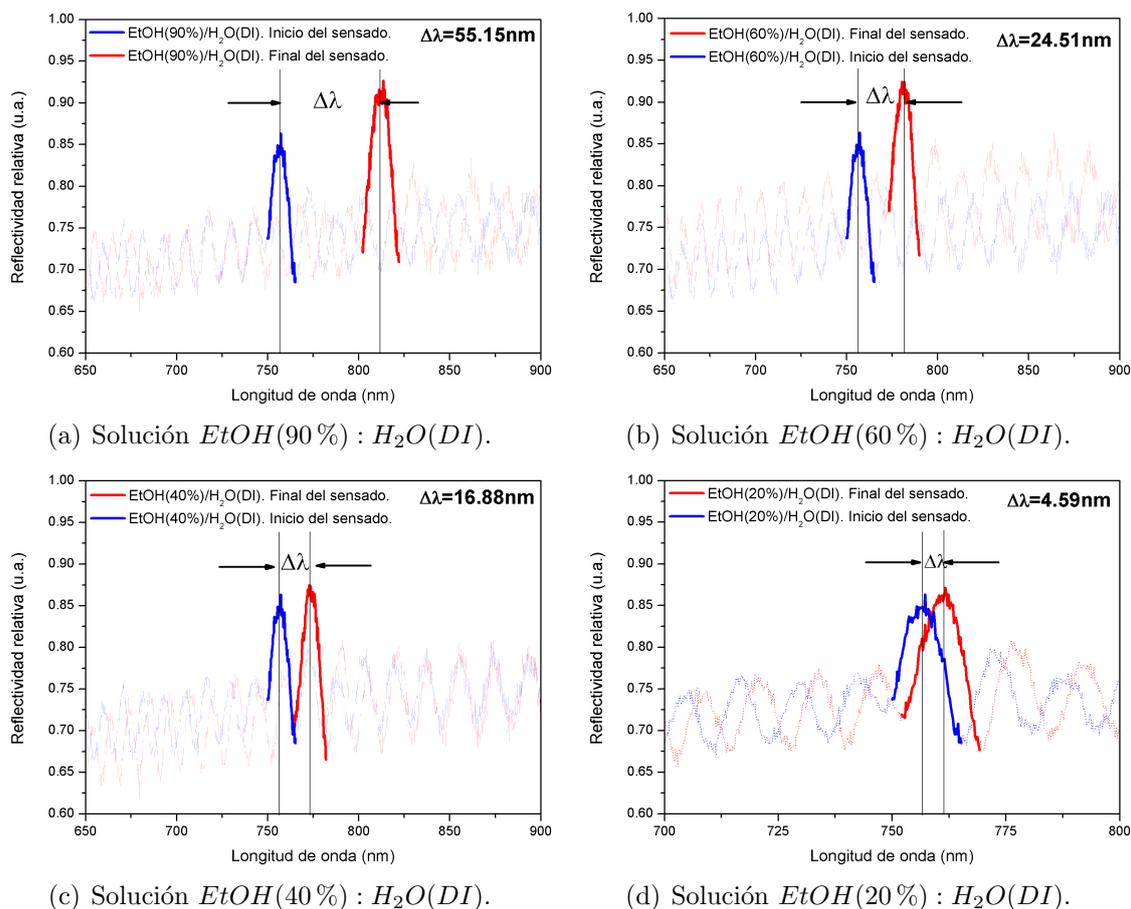


Figura 4.17: Se ejemplifican la manera de cuantificar ($\Delta\lambda$) de algunos sensados con ciertos porcentajes de alcohol en la solución. Estos espectros pertenecen al filtro rugate 1; para el filtro rugate 2 se hizo lo mismo.

En la tabla 4.5 se muestran los datos de ($\Delta\lambda$) que se midieron al sensar el movimiento en el espectro de reflectividad del filtro 1 con cada uno de los porcentajes de la solución $EtOH(\%) : H_2O(DI)$. La tabla 4.6 tiene un formato similar pero corresponde al sensado del filtro rugate 2. En ambos casos se intentó colocar los filtros en la misma posición inicial para comenzar el sensado con todas las soluciones y dejar como parámetro fijo a λ_i .

<i>EtOH</i> (%) : <i>H₂O</i> (<i>DI</i>)	λ_f (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
100	811.5	54.3
90	812.3	55.1
80	797.8	40.6
70	793.2	36.0
60	781.7	24.5
50	776.3	19.1
40	774.0	16.8
30	768.6	11.4
20	761.8	4.5
10	761.4	4.2
0	758.73	1.5

Tabla 4.5: Datos obtenidos del sensado de porcentaje alcohol con el filtro 1. Dejando a $\lambda_i=757.2$ nm en todos los casos.

<i>EtOH</i> (%) : <i>H₂O</i> (<i>DI</i>)	λ_f (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
100	849.9	39.0
90	844.2	33.3
80	839.5	28.7
70	836.4	25.6
60	833.8	22.9
50	832.2	21.4
40	827.6	16.8
30	824.2	13.4
20	821.5	10.7
10	815.4	4.5
0	811.1	0.3

Tabla 4.6: Datos obtenidos del sensado de porcentaje alcohol con el filtro 2. Dejando a $\lambda_i=810.8$ nm en todos los casos.

El arreglo experimental que se usó se ilustra en la figura 4.18. Como se aprecia, el filtro se coloca dentro de una caja petri pequeña sin ningún líquido. Posteriormente, esa caja petri se coloca dentro de otra caja petri más grande la cual tiene como función contener la solución de *EtOH*(%) : *H₂O*(*DI*). Se cierra la caja petri grande (aún sin solución) con su tapa correspondiente para después acomodar el filtro lo más centrado posible al haz de luz para obtener el espectro de *R* inicial. Una vez guardado el espectro inicial, se abre

la caja petri grande y se vierte la solución con cierto porcentaje de EtOH, se cierra y se vuelve a colocar donde se midió el espectro inicialmente. Pasan los cinco minutos y se guarda el espectro de R final. Lo anterior se hizo para soluciones de 0 % a 100 % de EtOH y para los filtros rugate 1 y 2.

Después de realizar las mediciones con todos los porcentajes de EtOH, se realizó una gráfica de $\Delta\lambda$ vs EtOH(%) : H₂O(DI), donde se hizo una curva de ajuste observando que el desplazamiento de los espectros si siguen cierta tendencia dependiendo de la cantidad de porcentaje de alcohol. Con lo anterior, se decidió experimentar con algunos licores comerciales, licor de caña y mezcal, con 24 % y 46 % de alcohol respectivamente marcados en la botella. Se realizó el procedimiento descrito anteriormente para medir $\Delta\lambda$ y con la ecuación de la curva de ajuste, resultante del sensado de cada filtro, se calculó el porcentaje teórico que tendrían los licores comerciales, dando con el filtro 1 24.21 % y 48.34 % y con el filtro 23.72 % y 46.22 % para el licor de caña y el mezcal respectivamente (ver figuras 4.19 y 4.20).

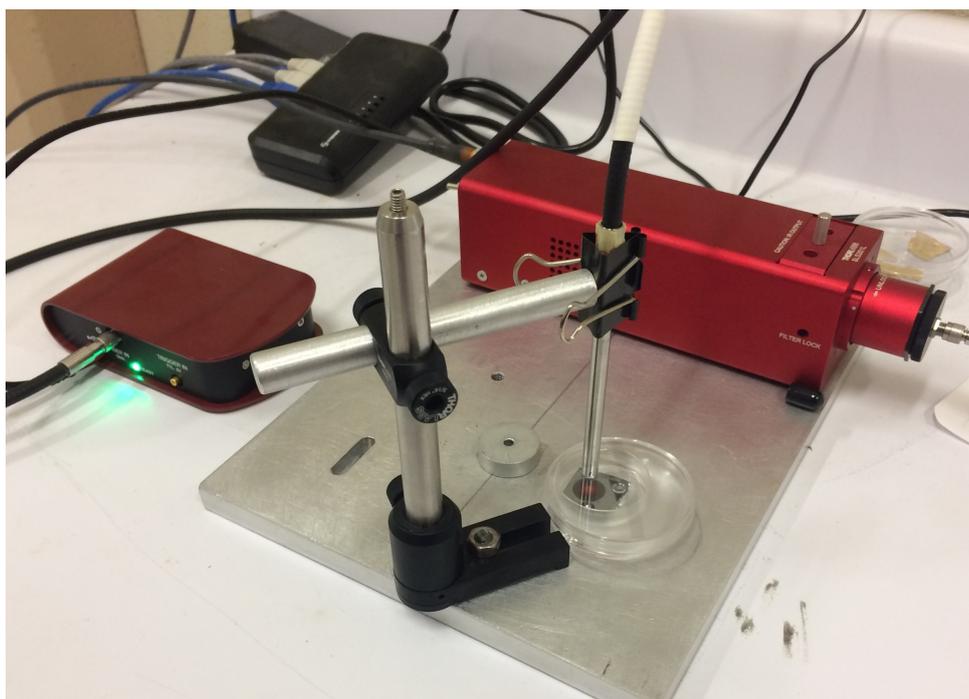


Figura 4.18: Arreglo experimental que se utilizó para el sensado de vapores de EtOH. Se alcanza a observar las cajas petri descritas anteriormente que es donde se coloca el filtro rugate y la solución.

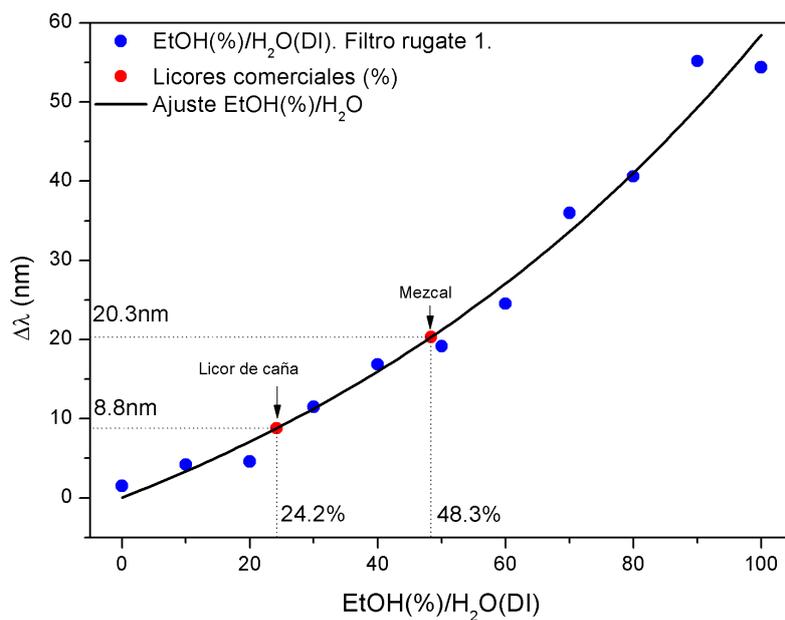


Figura 4.19: Curvas de ajuste (línea negra) para el sensor de vapor de EtOH correspondiente al filtro rugate 1.

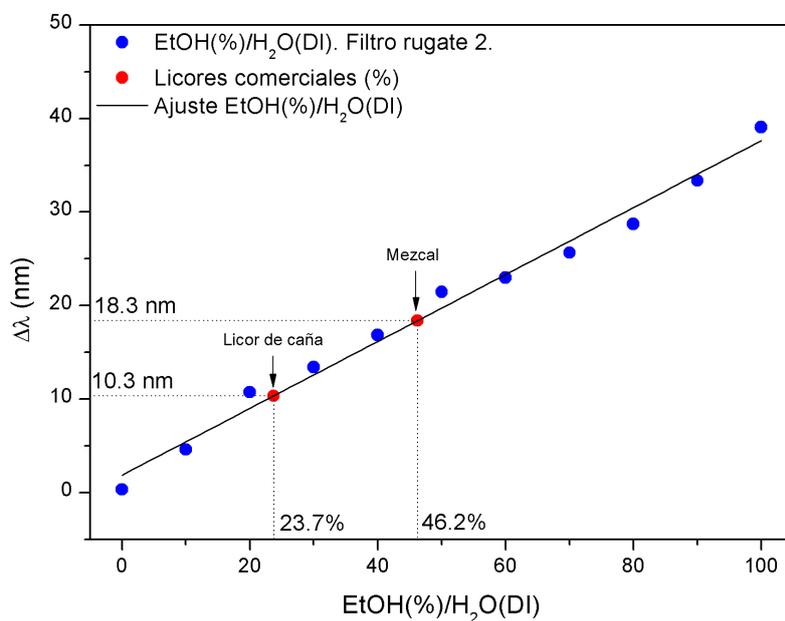


Figura 4.20: Curvas de ajuste (línea negra) para el sensor de vapor de EtOH correspondiente al filtro rugate 2.

Al principio del capítulo, se había mencionado que lo anterior era un preámbulo a una aplicación de sensado de vapores debido al tiempo disponible para concluir el proyecto, por lo que se podrían mejorar algunos aspectos experimentales para disminuir varios errores. Por ejemplo, el arreglo experimental para el sensado es algo “rustico” ya que al momento de colocar la caja ya con la solución en ella, es demasiado probable que no se coloque en el lugar exacto de la medición inicial aunque se intente dejarlo en el mismo lugar, otorgando cierto error a las mediciones.

Es importante aclarar que solo se midió una vez el cambio de λ para cada porcentaje de EtOH en todos los casos. Por supuesto que eso no sería la medición ideal de sensado, ya que hubiera sido más factible realizar varias mediciones con cada porcentaje de la solución EtOH(%) : H₂O(DI), y obtener un valor de desviación estándar en cada punto de las gráficas 4.19 y 4.20, disminuyendo el error en la obtención de datos.

Sin embargo, estas gráficas resultan interesantes ya que se dejan como evidencia y antecedente de que los filtros fabricados son posibles buenos candidatos a ser usados como sensores.

Capítulo 5

Conclusión

5.1 • Conclusiones generales del proyecto

1. Se logró implementar con éxito el método de matriz de transferencia y las ecuaciones de teoría de medio efectivo de Bruggeman en un programa en lenguaje C para el análisis óptico y simulaciones de los espectros de reflectancia de estructuras fotónicas 1D, como espejos de Bragg y filtros rugate.
2. Se diseñó y fabricó una nueva celda de teflón donde se elaboraron las muestras de Si-p. Como se mencionó anteriormente, el diseño contemplaba un control de temperatura, el cual no se usó finalmente debido a ciertas complicaciones.
3. Se caracterizó la celda de teflón. En consecuencia, se obtuvieron las curvas de caracterización de porosidad vs corriente y velocidad de ataque vs corriente a temperatura ambiente.
4. Con dichas curvas, se logró fabricar con éxito varios espejos de Bragg y dos filtros rugate.
5. Se realizó una aplicación con los filtros rugate usándolos como sensores de vapor de soluciones con cierto % de EtOH, teniendo unas gráficas de sensado que siguen cierta tendencia en la relación del cambio de λ y el porcentaje de EtOH. De ésta manera se deja un antecedente de aplicación para un posible proyecto futuro.

5.2 • Perspectivas y trabajo a futuro

Sin duda alguna, una de las grandes perspectivas de éste proyecto es la elaboración y mejoramiento del control de temperatura durante el proceso del ataque electroquímico. Como se mencionó en el capítulo 2, sí se intentó obtener curvas de ajuste con el control

de temperatura que se tenía en ese momento en laboratorio. Sin embargo, resultó ser poco exacto y voluble, por lo que no se logró reproducibilidad en las muestras fabricadas posteriormente con esas curvas.

Respecto a la aplicación de sensado, hay muchas posibles mejoras como la renovación del arreglo experimental que se utilizó, y de esa manera quitar posibles errores a la hora de las mediciones. Incluso se pueden sensar vapores de otra soluciones o someter los filtros a otras condiciones ambientales para estudiar y caracterizar su posible reacción ante esos parámetros.

Apéndice **A**

Códigos en lenguaje C

A continuación se escribe el código en lenguaje C del programa utilizado para obtener la simulación del espectro de reflectividad de espejos de Bragg con Bruggeman 2D. Claramente para Bruggeman 3D el código resulta ser muy similar, a excepción del cambio en la ecuación (detallada en marco teórico) de Bruggeman 3D en la función `raices` y en la obtención de `Porosidades[i]`.

Para la simulación de filtros rugate, el código también resulta ser parecido al mostrado, con la diferencia de que se lee un archivo `.txt` diferente a `FILE *DatosBragg`. Este nuevo archivo se explica como se obtiene en la sección 3.4 (punto 3).

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <complex.h>
#include <math.h>

float PI=3.14159265358979323846264338328;
float AUX1=0.0;
float indicesSiREAL[650], indicesSiIMAGINARIO[650], indicesSiLONGITUD[650];
float indicesBragg[2000], espesorBragg[2000];
float Porosidades[2000];
double complex hi, GamaOaire, Gamai, matriz[4], matrizI[4], m11, m12, m21,
m22,
GamaSubs, r;
float Suma, paso, k0, R;
float lambda0, lambdaInicial, lambdaFinal;
float NumCapas, NumPasos, n0, gama=2.654418729438072384E-03;
```

```

float indiceSilicioREAL(float);
float indiceSilicioImaginario(float);
float complex raices(float, float);

main() {

int N=0, K=0, i=0, j=0, y=0, t=0, u=0;

FILE *indicesSilicioRI;
FILE *DatosBragg;
FILE *REFLECTIVIDAD;
FILE *POROSIDAD;

indicesSilicioRI = fopen(\datosRI.txt", \r");
DatosBragg = fopen(\DatosBragg5.0.txt", \r");
REFLECTIVIDAD = fopen(\reflectividadBragg.txt", \w");
POROSIDAD = fopen(\porosidadBragg.txt", \w");

do{
fscanf(indicesSilicioRI, \%.f", &indicesSiLONGITUD[N]);
fscanf(indicesSilicioRI, \%.f", &indicesSiREAL[N]);
fscanf(indicesSilicioRI, \%.f", &indicesSiIMAGINARIO[N]);
N=N+1;
} while(getc(indicesSilicioRI)!=EOF);
fclose(indicesSilicioRI);
N=N-1;

do{
fscanf(DatosBragg, \%.f", &indicesBragg[K]);
fscanf(DatosBragg, \%.f", &espesorBragg[K]);
K=K+1;
} while(getc(DatosBragg)!=EOF);
fclose(DatosBragg);
K=K-1;

lambda0=850;
lambdaInicial=100;
lambdaFinal=1500;
NumPasos=1;
n0=1;

```

```

Suma=(lambdaFinal-lambdaInicial)/(NumPasos);

Gama0aire=gama*n0;

for(i=0; i<=K-1; i++)
{
Porosidades[i]=-((1+pow(indicesBragg[i],2))*(pow(indicesBragg[i],2)-
(indiceSilicioREAL(lambda0)*indiceSilicioREAL(lambda0))))/
((2*pow(indicesBragg[i],2))*(-1+(indiceSilicioREAL(lambda0)*
indiceSilicioREAL(lambda0))));
fprintf(POROSIDAD, "%lf", Porosidades[i]*100);
}

for(y=0; y<=Suma; y++)
{
AUX1=y;
paso=AUX1*NumPasos;
k0=2E09*PI/(lambdaInicial+paso);

matrizI[1]=1;
matrizI[2]=0;
matrizI[3]=0;
matrizI[4]=1;

for(j=0; j<=K-1; j++)
{
hi=(raices(lambdaInicial+paso, Porosidades[j])*espesorBragg[j])*1E-9;
Gamai= gama*raices(lambdaInicial+paso, Porosidades[j]);
matriz[1]=ccos(k0*hi);
matriz[2]=I*csin(k0*hi)/Gamai;
matriz[3]=I*Gamai*csin(k0*hi);
matriz[4]=ccos(k0*hi);

m11=matrizI[1]*matriz[1]+matrizI[2]*matriz[3];
m12=matrizI[1]*matriz[2]+matrizI[2]*matriz[4];
m21=matrizI[3]*matriz[1]+matrizI[4]*matriz[3];
m22=matrizI[3]*matriz[2]+matrizI[4]*matriz[4];

matrizI[1]=m11;

```

```
matrizI[2]=m12;
matrizI[3]=m21;
matrizI[4]=m22;
}
```

```
GamaSubs=gama*raices(lambdaInicial+pasos,1.0E-10);
r=(GamaOaire*matrizI[1]+GamaOaire*GamaSubs*matrizI[2]-matrizI[3]-GamaSubs*
matrizI[4])/(GamaOaire*matrizI[1]+GamaOaire*GamaSubs*matrizI[2]+matrizI[3]+
GamaSubs*matrizI[4]);
R=(creal(r)*creal(r)+cimag(r)*cimag(r));
fprintf(REFLECTIVIDAD, "%lf %lf", lambdaInicial+pasos, R);
}
```

```
fclose(REFLECTIVIDAD);
fclose(POROSIDAD);
```

```
return 0;
}
```

```
float indiceSilicioREAL(float lambdaX)
{
int m=0, AUX=0;
float Y;
do
{
if(lambdaX>=indicesSiLONGITUD[m] && lambdaX<=indicesSiLONGITUD[m+1])
{
Y = (((indicesSiREAL[m+1]-indicesSiREAL[m])/(indicesSiLONGITUD[m+1]-
indicesSiLONGITUD[m]))*(lambdaX-indicesSiLONGITUD[m]))+
indicesSiREAL[m];
AUX=1;
}
m++;
}
while(AUX==0);
return(Y);
}
```

```
float indiceSilicioImaginario(float lambdaX)
{
```

```

int m=0, AUX=0;
float Y;
do
{
if(lambdaX>=indicesSiLONGITUD[m] && lambdaX<=indicesSiLONGITUD[m+1])
{
Y = (((indicesSiIMAGINARIO[m+1]-indicesSiIMAGINARIO[m])/
(indicesSiLONGITUD[m+1]-indicesSiLONGITUD[m]))*
(lambdaX-indicesSiLONGITUD[m]))+indicesSiIMAGINARIO[m];
AUX=1;
}
m++;
}
while(AUX==0);
return(Y);
}

float complex raices(float lambda, float Por)
{
float complex nComplejo, nSiEFF, parte1, parte2, parte3;
nSiEFF=indiceSilicioREAL(lambda)-(indiceSilicioImaginario(lambda)*_Complex_I);
parte1=4*cpowf(nSiEFF,2);
parte2=1-(cpowf(nSiEFF,2))-(2*Por);
parte3=2*cpowf(nSiEFF,2)*Por;

nComplejo=(1/sqrtf(2))*(csqrtf((-1+cpowf(nSiEFF,2)-(2*Por*cpowf(nSiEFF,2))+
(2*Por)))+(csqrtf((parte1+cpowf((parte2+(parte3)),2))))));
nComplejo=crealf(nComplejo)+_Complex_I*cimagf(nComplejo);
if(cimagf(nComplejo)<=0)
{
return(nComplejo);
}
else
{
nComplejo=(1/sqrtf(2))*(csqrtf((-1+cpowf(nSiEFF,2)-(2*Por*cpowf(nSiEFF,2))+
(2*Por)))-(csqrtf((parte1+cpowf((parte2+(parte3)),2))))));
nComplejo=crealf(nComplejo)+_Complex_I*cimagf(nComplejo);
return(nComplejo);
}
}
}

```

Bibliografía

- [1] Amir Sa'ar. Photoluminescence from silicon nanostructures: the mutual role of quantum confinement and surface chemistry. *Journal of Nanophotonics*, Vol. 3, 03 2009.
- [2] J. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. Winn, and R. Meade. Photonic crystals: molding the flow of light. *Princeton University Press*, 2008.
- [3] Michael J. Sailor. *Porous Silicon in Practice: preparation, characterization and applications*. Wiley-VCH, E.U.A., 2012. Printed in Singapore.
- [4] Volker Lehmann. *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. Wiley-VCH, Germany, 2002.
- [5] V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering B*, 2000.
- [6] Eugene Hecht. *Óptica*. Pearson, Addison-Wesley, Madrid, 2000. Printed in Spain, pp. 426-428.
- [7] Leandro N. Acquaroli. *Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado*. PhD thesis, Universidad Nacional del Litoral, 12 2011.
- [8] M. Khardani, M. Bouaïcha, and B. Bessaïs. Bruggeman effective medium approach for modelling optical properties of porous silicon: comparison with experiment. *Wiley-VCH InterScience*, 2007.
- [9] S. M. Sze and Kwok K. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, E.U.A., 2007.
- [10] A. Cullis, L. Canham, and J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics, Special Topics*, 04 1997.

-
- [11] V. Lehmann and U. Gösele. Porous silicon formation: a quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 1991.
- [12] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 10 1990.
- [13] L. Pavesi. Porous silicon dielectric multilayers and microcavities. *Rivista del nuovo cimento*, Vol. 20, No. 10, 09 1997.
- [14] A. Uhler. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *The Bell System Technical Journal*, 11 1955.
- [15] Y. Watanabe and T. Sakai. Application of a thick anode film to semiconductor devices. *Reviews of the Electrical Communications Laboratories*, vol 19. No. 7-8, 1971.
- [16] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, T. Tzenov, and M. Kamenova. Preparation of thin porous silicon layers by stain etching. *Thin Solid Films*, 1997.
- [17] R. Hummel and S. Chang. Novel technique for preparing porous silicon. *Applied Physic Letters*, Vol. 61, No. 16, 1992.
- [18] Michael P. Stewart and Jillian M. Buriak. Chemical and biological applications of porous silicon technology. *Advanced Materials*, 2000.
- [19] Catherine J. Murphy and Jeffery L. Coffey. Quantum dots: a primer. *Focal Point*, 2002.
- [20] J. Joannopoulos, P. Villeneuve, and S. Fan. Photonic crystals. *Solid State Communications*, Vol. 302, 1997.
- [21] Gonzalo Recio Sánchez. *Aplicaciones fotónicas y biológicas de silicio poroso nanoestructurado*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Física Aplicada, 06 2013.
- [22] E. V. Astrova and V. A. Tolmachev. Effective refractive index and composition of oxidized porous silicon films. *Materials Science and Engineering*, 2000.
- [23] L. Pavesi and P. Dubos. Random porous silicon multilayers: application to distributed bragg reflectors and interferential fabry-pérot filters. *Semiconductor Science and Technology*, 1997.
- [24] S. Setzu, P. Ferrand, and R. Romestain. Optical properties of multilayered porous silicon. *Materials Science and Engineering*, 2000.
-

-
- [25] English Oxford Living Dictionaries. en.oxforddictionaries.com, 06 September 2018.
- [26] S. Ilyas, T. Böcking, K. Kilian, P. J. Reece, J. Gooding, K. Gaus, and M. Gal. Porous silicon based narrow line-width rugate filters. *Science Direct. Elsevier, Optical Materials*, 2006.
- [27] G. Navarro-Tovar, A. Wong-Arce, M. Campos-Portillo, G. Palestino, and S. Rosales-Mendoza. The potential of porous silicon particles for multi-epitopic vaccine development. *De Gruyter Open*, 11 2016.
- [28] J. Escorcia-Barcia, V. Agarwal, and P. Parmananda. Noise mediated regularity of porous silicon nanostructures. *Applied Physics Letters*, 2009.
- [29] Hong Qiao, Bin Guan, Justin Gooding, and Peter Reece. Protease detection using a porous silicon based bloch surface wave optical biosensor. *Optics Express*, 2010.
- [30] V. Torres Costa, F. Agulló, R. Martín Palma, and J. Martínez Duart. Porous silicon optical devices for sensing applications. *Optical Materials*, 2004.
- [31] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem., Vol. 66, No. 8, pp. 1739-1758*, 1994.
- [32] Raymond Chang and Williams College. *Química*. McGRAW-HILL, 2002.
- [33] D. Ariza Flores, J. S. Pérez Huerta, Yogesh Kumar, A. Encinas, and V. Agarwal. Design and optimization of antireflecting coatings from nanostructured porous silicon dielectric multilayers. *Elsevier-Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014.
- [34] Thorlabs Inc. www.thorlabs.com, 22 de Agosto 2018.
- [35] W. Theiß. *Optical Properties of Porous Silicon*. Surface Science Reports 29(1997), Germany, 1997.
- [36] N. Hall. The photonic opal-the jewel in the crown of optical information processing. *Chem. Commun.*, 2003.
- [37] M. G. Berger, R. Arens-Fisher, M. Krueger, M. Billat, S. Lueth, H. Hilbrich, S. Theiss, and P. Grosse. *Dielectric filters made of porous silicon: advanced performance by oxidation and new layer structures*. Thin Solid Films, 1997. pp. 237-240.
- [38] A. Brondino, L. Montes, J.A. Schmidt, and R.R. Koropecski. Películas delgadas autosostenidas de silicio nano- y macro- poroso. *177-ANALES AFA Vol.19*, 2007.

- [39] Gyuhyon Lee, David A. Scripka, Brent Wagner, Naresh N. Thadhani, Zhitao Kang, and Christopher J. Summers. Design and fabrication of distributed bragg reflector multilayers for dynamic pressure sensing. *Optics Express* *Vo. 25, No. 22*, 10 2017.