

# Capítulo 3

## Aspectos experimentales generales

### §3.1. Introducción

En el Capítulo 2 se presentaron las principales características del silicio poroso —SP— desde su descubrimiento e historia, fabricación, hasta las aplicaciones más recientes. También se mostraron algunas celdas de anodizado reportadas en la literatura. En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas durante el desarrollo de la tesis. Se presentan los equipos de medición empleados en general, junto con los detalles de los reactores de anodizado diseñados y construidos para la fabricación de las películas de SP. Se exponen los métodos, equipos y técnicas utilizados en forma rutinaria para los trabajos de la tesis, como la obtención de las capas de silicio poroso, electrolitos empleados, los procesos de limpieza y secado de las obleas originales, y de las películas luego de fabricadas. Además, se mencionan los equipos utilizados para la caracterización óptica de las películas delgadas, y aquellos dispositivos usados para la emisión y detección de luz en cada etapa de la tesis.

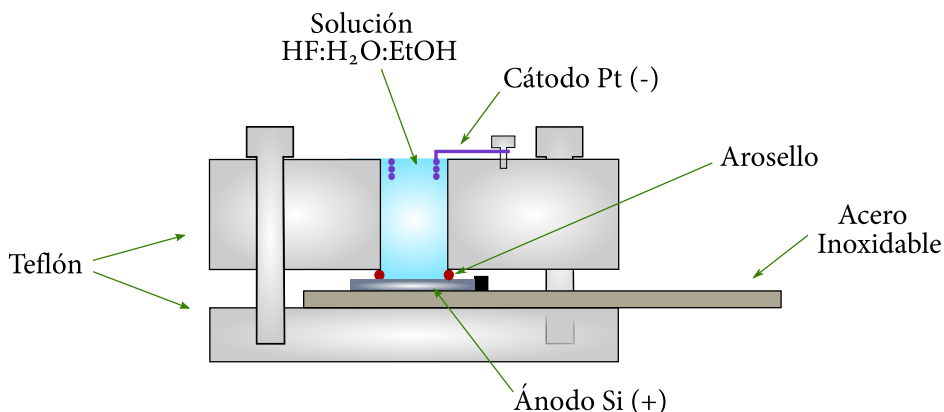
### §3.2. Fabricación de silicio poroso

Todas las capas de SP durante el desarrollo de la tesis se fabricaron por anodizado electroquímico de obleas de silicio cristalino —Si-c—, dopadas tipo n y tipo p.

En todos los casos, el proceso de anodizado se realiza en forma galvanostática, es decir, controlando la densidad de corriente sobre la superficie pulida de las obleas de Si-c, en soluciones electrolíticas que contienen flúor. Como se dijo en el Capítulo 2, a las soluciones de flúor se les adiciona un surfactante para reducir la tensión superficial y permitir que —a la vez que se reduce el tamaño de las burbujas— la solución penetre dentro de los poros. Para el caso de las capas fabricadas en esta tesis, el electrolito utilizado se preparó con diferentes proporciones —de acuerdo a la situación específica del trabajo bajo estudio— de ácido fluorhídrico —HF— concentrado al 50 % disuelto en agua, diluido en alcohol etílico —EtOH—.

Excepto en los casos que se indique lo contrario, las resistividades de las obleas cristalinas utilizadas son de 1 a 4  $m\Omega \cdot cm$  cuando están dopadas tipo p, y entre 10 a 20  $\Omega \cdot cm$  para el caso de las obleas tipo n. Por otro lado, se priorizó la utilización de obleas con orientación cristalina (100). Esto es debido a que para los trabajos desarrollados en la tesis, la dependencia de la orientación cristalina no fue un tema de interés, y la formación de los poros perpendiculares a la superficie de la capa porosa simplifica los análisis de las propiedades ópticas y estructurales de las mismas.

En el Capítulo 2 se mencionó que las condiciones de preparación cambian dependiendo del tipo de sustrato empleado. Durante el trabajo de tesis, la fabricación de películas delgadas de SP a partir de Si-c tipo p se llevó a cabo a oscuras, inhibiendo la posibilidad del anodizado fotoelectroquímico del Si-c. De acuerdo a lo presentado en el Capítulo 2, la disolución del Si-c ocurre por la presencia de huecos. Por lo tanto, para generar una mayor densidad de pares electrón-hueco, la fabricación de las capas de SP a partir de Si-c dopado tipo n se realizó bajo iluminación. Para ello, se diseñó un dispositivo que permite colocar cada oblea tipo n a anodizar bajo un flujo de iluminación de  $140 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  de luz blanca de una lámpara



**Figura 3.1:** Esquema de la celda electroquímica utilizada para el anodizado de las obleas de Si-c, durante la primera etapa de la tesis. Vista de corte lateral. La celda está construida completamente de Teflón, y el diámetro efectivo de ataque de la oblea de Si-c es de 0.8 cm. Para producir el anodizado, el negativo de la fuente de corriente externa debe ir conectado al cátodo de platino —Pt—, mientras que el positivo se conecta al ánodo de Si-c.

dicroica. Este dispositivo se construyó de manera tal que la celda de anodización quede ubicada con la superficie de ataque de la oblea centrada bajo la luz.

Luego de fabricadas, todas las películas de SP se secaron en flujo de nitrógeno u ocasionalmente en flujo de argón.

Las condiciones de operación para la preparación de las capas de SP siempre fueron a temperatura y presión ambiente.

### §3.3. Celdas de anodizado

Existen varias configuraciones de celdas electroquímicas para producir SP, como aquellas presentadas en el Capítulo 2, e incluso celdas comerciales [1].

Durante el desarrollo de esta tesis, se utilizaron dos celdas de anodizado para la fabricación de las capas de SP. Las celdas se diseñaron y construyeron para este fin específico, y si bien no son exactamente idénticas a aquellas que se encuentran en la literatura, la configuración posee algunas características de la celda de tanque simple de la Figura 2.1b. En la Figura 3.1 se observa un esquema de la configuración de la celda electroquímica empleada para la fabricación de las películas delgadas de SP durante la primer parte de este trabajo de tesis. El Si-c que se porosifica se utiliza como ánodo —es el electrodo positivo en la celda— ubicado encima del contacto posterior de acero inoxidable, mientras que el cátodo —negativo en la celda— que se emplea, es de platino —Pt, metal noble—, elegido por ser un material conductor y resistente al HF. La celda que contiene la solución electroquímica se construyó con un material resistente al ácido, en este caso, de politetrafluoroetileno, también conocido como Teflón®. La pieza superior de Teflón se asienta sobre el sustrato de Si-c mediante un arosello —*o-ring*— de vitón, y se fija con tres tornillos de Teflón. La parte posterior del sustrato se apoya en un contacto de acero inoxidable ubicado encima de la pieza inferior de Teflón, sobre la que ajustan los tornillos. El diámetro efectivo de ataque de la oblea de Si-c en esta celda es de 0.8 cm. La principal desventaja que tiene el uso del tipo de celdas como el de la Figura 3.1 es la inhomogeneidad en la porosidad y en el espesor de la capa porosa. Esto resulta más evidente cuando la resistividad del sustrato utilizado es muy grande. Los gradientes en la porosidad y espesor se pueden minimizar mejorando el sistema de anodizado. El uso de sistemas de celdas de tanque simple y doble, e incluso las celdas comerciales conducen a una mayor uniformidad [2]. Por otra parte, la presencia del arosello produce una distribución de campo inhomogénea sobre la superficie efectiva de ataque sobre la oblea de Si-c, provocando una variación en el espesor final de la capa para distintos radios en la capa porosa.

Es por ello, que se diseñó y construyó un modelo nuevo de celda, a partir de aquel presentado en la

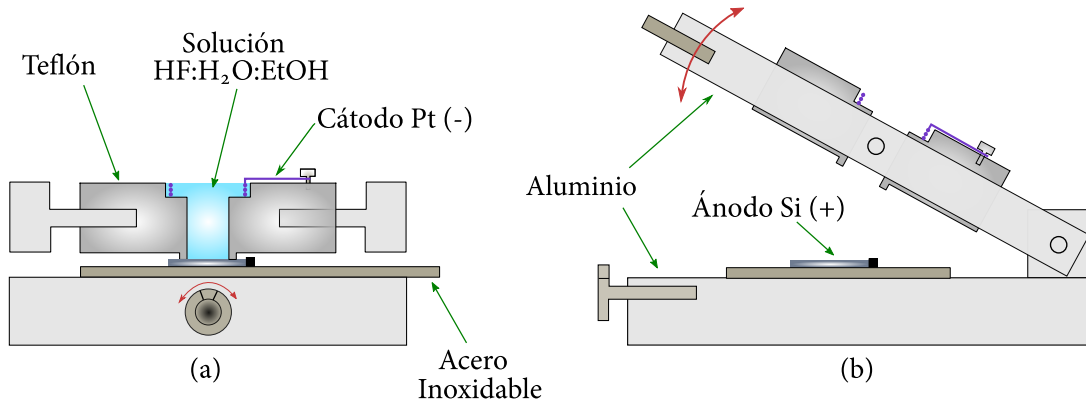


Figura 3.2: Esquema de la celda electroquímica utilizada para el anodizado de las obleas de Si-c, utilizada durante la segunda etapa de la tesis. Vista de corte frontal —(a)— y corte lateral —(b)—. El diámetro efectivo de ataque de la oblea de Si-c es de 1 cm.

Figura 3.1, con una modificación importante en la cual se prescinde del arosello y se deja una pequeña muesca que sobresale de la pieza de Teflón. Esta celda se puede observar en la Figura 3.2. La pieza de Teflón se monta sobre una estructura de aluminio que permite que el Teflón se asiente sobre la oblea de Si-c mediante un sistema de bisagras. Se aprecia que en lugar del arosello, se deja una pequeña muesca en la parte inferior de la pieza de Teflón, que actúa de sello pero manteniendo la misma forma geométrica y tamaño que la región que contiene el electrolito, sin modificar el trayecto de la distribución del campo eléctrico como ocurría con el arosello. Otro cambio respecto a la primera celda utilizada, es que en la nueva celda el diámetro efectivo de ataque de la oblea de Si-c es de 1 cm. Una característica importante para que la distribución del campo sea más uniforme, fue la realización de un pequeño ensanchamiento en el diámetro en la parte superior interna de la pieza de Teflón. De esta forma, el alambre de Pt queda en la parte superior de la celda, permitiendo que cualquier cambio en la distribución del campo se equilibre al momento de llegar a la interfase Si-c/electrolito. Con esta nueva configuración de celda de anodizado los problemas de inhomogeneidad se lograron mitigar considerablemente. Además, es posible tener un mejor control en la fabricación debido a que no es necesario ajustar tres tornillos en forma independiente, sino que con un sólo movimiento se simplifica la ubicación de la oblea original de Si-c.

### §3.4. Configuración experimental del proceso de anodizado

La configuración experimental para el proceso electroquímico se esquematiza en la Figura 3.3. Como su nombre lo establece, para que se produzca el proceso de anodizado, la salida positiva de la fuente se conecta al ánodo de Si-c de la celda, mientras que el negativo se fija al cátodo de platino.

El proceso para la fabricación de las capas fue el mismo durante todo el desarrollo de la tesis. El tiempo y la corriente de anodizado son los parámetros —junto con la solución electrolítica— que se optimizan antes de cada preparación. Un perfil de corrientes en el tiempo, define un perfil de porosidades en profundidad de la oblea. En los Capítulos 5 y 6 se explicará con más detalle este concepto. En primera instancia se diseña el perfil de corrientes en función del tiempo, con la ayuda de códigos computacionales diseñados específicamente para este objetivo. Una vez determinado el diseño, se procede a aplicar este perfil a la oblea de Si-c con la solución de anodizado ubicada en la celda. Este paso se realiza utilizando un circuito desarrollado en el laboratorio que permite diseñar un perfil de tensión que ingresa a una placa de adquisición analógica-digital de 14 bits controlada por computadora, requerido para generar el perfil de corriente necesario para aplicar a la celda de anodizado. En caso de que ocurra algún inconveniente con las conexiones en la fabricación se monitorea la corriente empleando un amperímetro.

En las Figuras 3.4 y 3.5 se pueden observar los perfiles temporales de corriente utilizados para la fabricación de las películas de SP que se muestran en las Figuras 5.7 y 6.13, respectivamente. El perfil

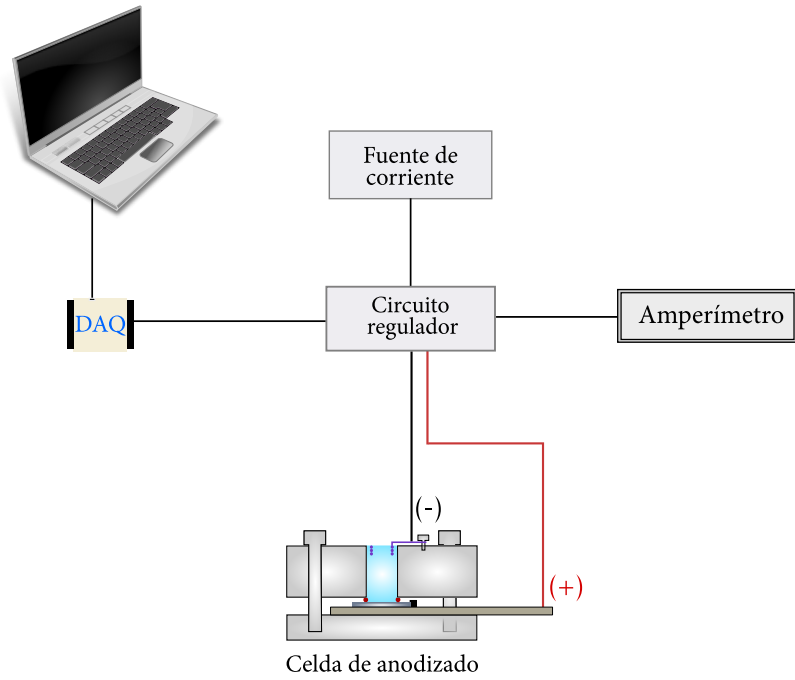


Figura 3.3: Esquema de la configuración experimental de los equipos empleados en el proceso de anodizado.

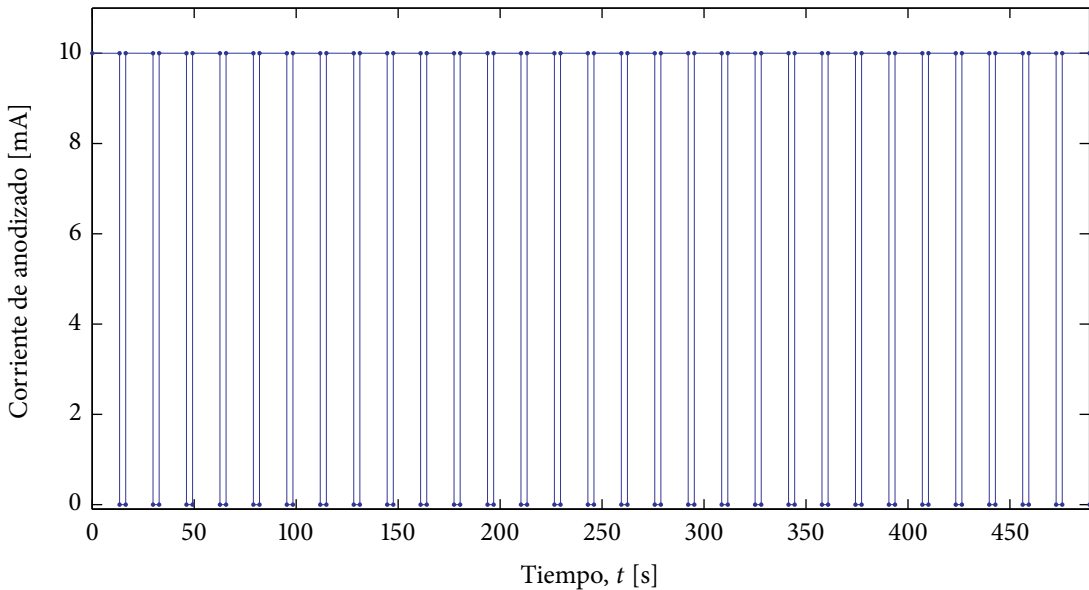
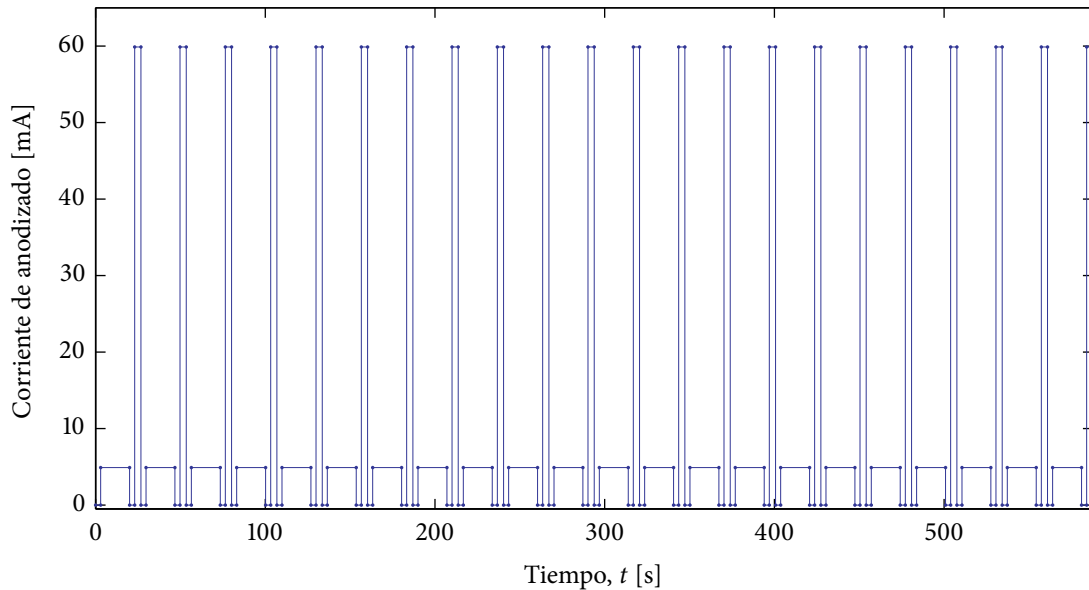


Figura 3.4: Perfil temporal de corriente utilizado para fabricar la película delgada simple de silicio poroso nanoestructurado de la Figura 5.7.

de la Figura 3.4 corresponde a un perfil de corriente constante para la preparación de la película simple de la Figura 5.7, mientras que el perfil de la Figura 3.5 es el empleado para fabricar el cristal fotónico correspondiente a la Figura 6.13. Se puede observar que en ambos casos se introducen tiempos muertos, es decir, corrientes nulas durante un pulso de 2 segundos. Esto se utiliza debido a que como se mencionó en la Sección 2.7, el uso de pulsos de corrientes de tiempos cortos, en lugar de un pulso constante, mejora la uniformidad de la capa porosa en cuanto a su morfología interna con poros mejor definidos [3]. Por otra parte, la fabricación de las capas porosas utilizando pulsos cortos le infiere al SP una superficie más rugosa [4].



**Figura 3.5:** Perfil temporal de corriente utilizado para fabricar el reflector de Bragg distribuido de la Figura 6.13. Para poder observar con mejor detalle, en la figura se presenta sólo la mitad del perfil. La corriente alta es de 60 mA y la corriente baja de 5 mA. Cada cambio de corriente se dejan tiempos muertos de corriente nula.

### §3.5. Limpieza de los sustratos de silicio cristalino

Si bien las obleas de Si-c que se utilizan son envasadas en las plantas de fabricación en condiciones de extrema limpieza, suelen presentarse con una capa protectora de óxido de silicio, fotoresina, o bien pueden tener una capa delgada de óxido natural para proteger su superficie. Alternativamente es posible que exista una capa superficial de muy pequeño espesor con una concentración de dopantes diferente del correspondiente al resto de la oblea. Esto puede resultar en una capa con distinta porosidad cuando se fabrican películas delgadas de silicio poroso, produciendo cambios sustanciales en sus respuestas ópticas. Además, cuando arriban al laboratorio debido al tamaño de las obleas se hace necesario un procedimiento de corte en el cual pueden adherirse contaminantes sobre su superficie. Para eliminar materias extrañas y óxido superficial y para remover posibles capas de diferente dopado se realiza un procedimiento de limpieza, estándar en microelectrónica [5]. Dado que con las obleas utilizadas en nuestro laboratorio solo se necesita remover una capa de material orgánico u óxido nativo, no es necesario realizar todo el procedimiento de limpieza estándar, y por ello se introdujeron algunas modificaciones de este método en el presente trabajo.

Una manera de detectar el efecto de las capas superficiales en la obleas iniciales, es midiendo el espectro de reflectancia de las capas de SP fabricadas con estas obleas. Para aquellas obleas que sólo poseen el óxido nativo, el comportamiento de los espectros resulta dentro de lo esperado, y la predicción de las características de las capas fabricadas mediante el ajuste del mismo es muy bueno. Por otra parte, para las obleas que presentan resinas residuales u otro tipo de sustancias, el espectro de reflectancia se desvirtúa de aquel esperado para las condiciones de fabricación, y el ajuste de datos resulta inapropiado.

#### §§3.5.1. Primer método de limpieza

El primer método es el más sencillo y el que menor manipulación del sustrato presenta, y se utilizó para aquellas obleas que sólo presentan una capa de óxido nativo en la superficie. Consiste en sumergir la oblea en una solución de ácido fluorhídrico diluido en agua deionizada con una proporción de 1HF(50 %):4H<sub>2</sub>O(DI), durante 3 a 4 minutos. Luego, se enjuaga el sustrato con agua deionizada, y se lo seca con flujo de N<sub>2</sub>. Con este método se logra remover la capa de óxido nativo en la superficie de las obleas de silicio cristalino y cualquier remanente no deseado, quedando lista para el anodizado.

### §3.5.2. Segundo método de limpieza

El proceso de fabricación de cierto tipo de sustratos de silicio afecta su condición final, quedando con resinas en la superficie pulida. Esta resina puede no tener efectos para algunos usos de estas obleas, pero sin duda para la fabricación del SP, sí es importante. Debido a que se desea quitar una capa superficial de Si-c se utilizó una solución de hidróxido de potasio —KOH—, como comúnmente se usa para atacar estas obleas. La velocidad de ataque del KOH depende de la orientación del Si-c, de la temperatura y de la concentración. Con una solución de proporciones 1KOH:5H<sub>2</sub>O en volumen, a 20 °C y dirección cristalina (100) del Si-c, la velocidad de ataque es de 2.5 nm · min<sup>-1</sup> [6, 7]. Como no se conoce el espesor de la capa que se debe quitar de la superficie, se probaron varias concentraciones de la solución de KOH. Todas las obleas fueron atacadas a temperatura ambiente y en ultrasonido por 5 min. Aun así, este único tratamiento no resultó bueno. Consecuentemente, se desarrolló una técnica más elaborada para este tipo de sustratos con una capa de resina residual del proceso de fabricación, en el cual, además del tratamiento con KOH se realiza una limpieza previa con acetona para este tipo de obleas. En la Figura 3.6 se pueden observar los espectros de reflexión de capas porosas, fabricadas a partir de los distintos métodos de limpieza de los sustratos. Puede observarse que el último método es el más adecuado de acuerdo a lo que se espera para la capa fabricada y al ajuste del espectro de reflectancia. En el Capítulo 5 se presenta en forma detallada el método de obtención de este tipo de ajustes.

El protocolo de limpieza de estas obleas es el siguiente:

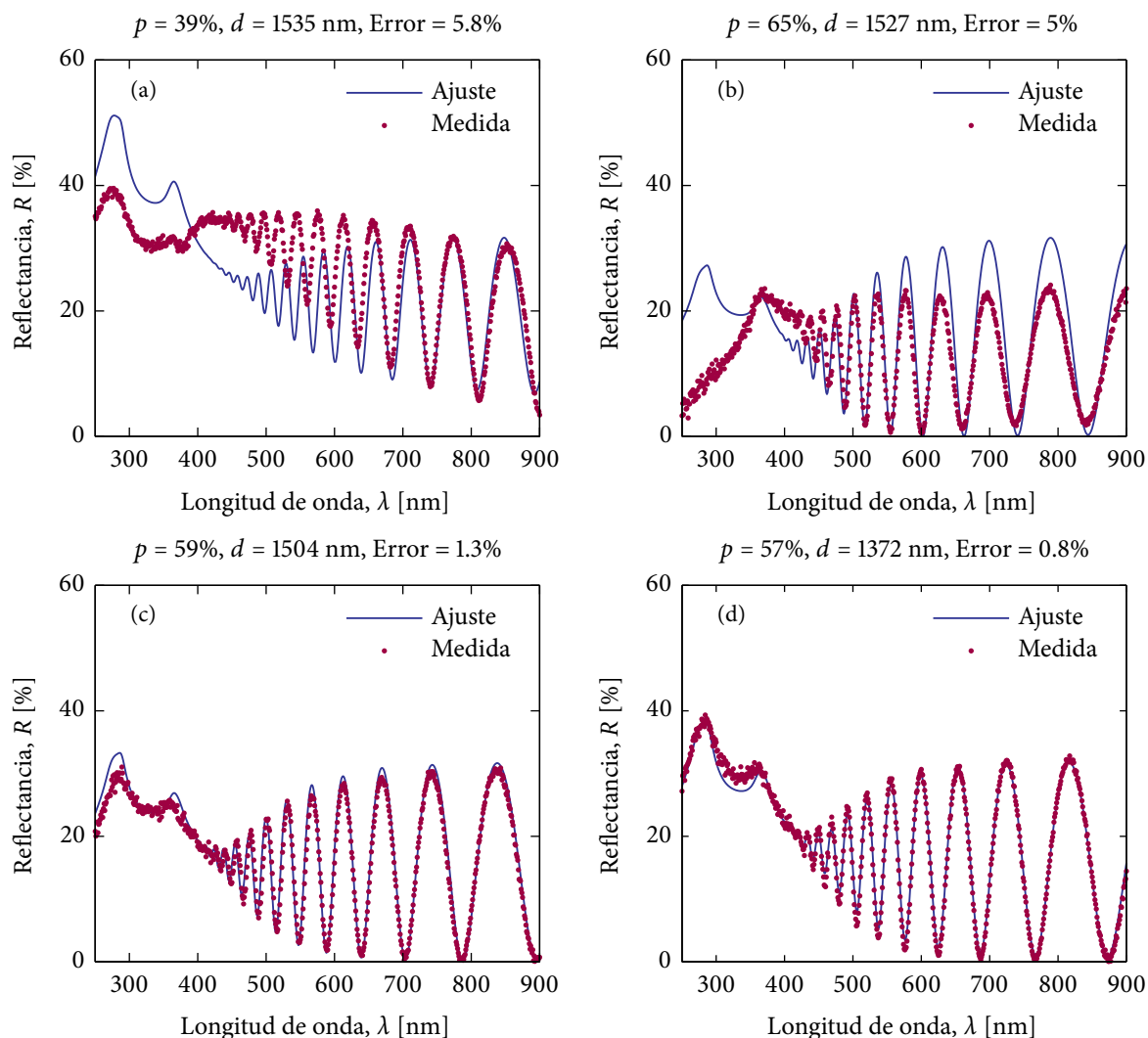
1. Sumergir el sustrato en acetona con ultrasonido, durante 5 minutos.
2. Enjuagar el sustrato en agua deionizada.
3. Sumergir el sustrato en solución de 1HF(50 %):4H<sub>2</sub>O(DI), durante 5 minutos.
4. Repetir el paso 2.
5. Sumergir el sustrato en solución de KOH 0.3 M —6 mg de KOH en 20 ml de agua DI— con ultrasonido por 5 minutos.
6. Repetir el paso 2.
7. Repetir el paso 3.
8. Repetir el paso 2.
9. Secar el sustrato con flujo de N<sub>2</sub>.

El paso 1 tiene por objetivo remover la resina residual del proceso de fabricación del monocristal de Si, mientras que el paso 3 elimina la capa de óxido en la superficie. Con el KOH se logra realizar un decapado de la superficie del Si-c.

Ambos procedimientos de limpieza se realizaron a temperatura y presión ambiente. El estado final del sustrato de silicio es completamente hidrofóbico, a diferencia de lo que sucede en los pasos intermedios.

### §3.6. Capas de silicio poroso autosostenidas

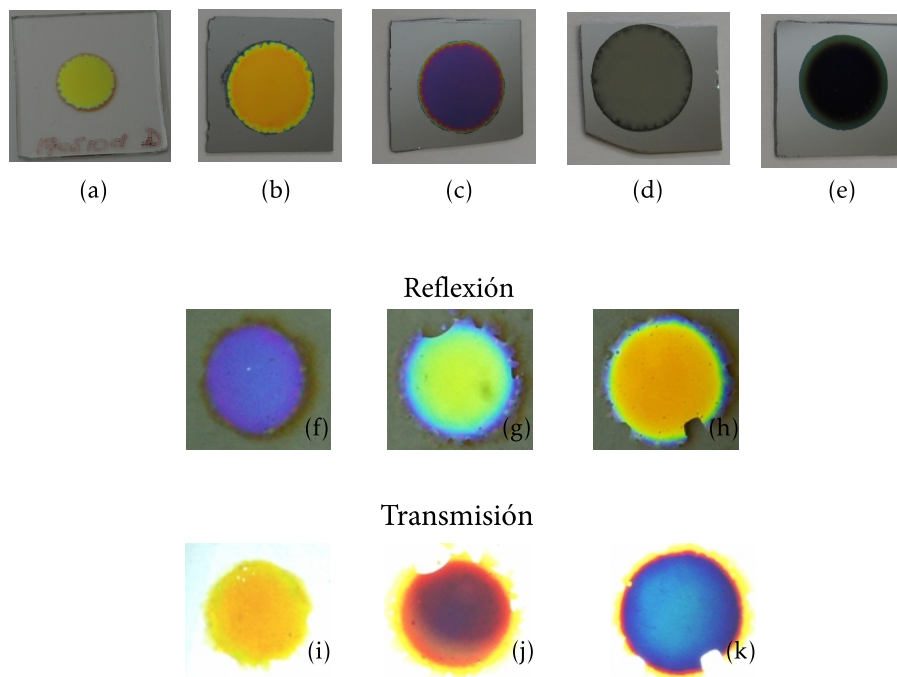
En la Sección §2.5 se mencionó que la característica de autolimitación del proceso de anodizado posibilita la fabricación de multicapas de SP. Por otro lado, también es posible, una vez fabricada la capa de SP sobre el Si-c, aplicar una corriente lo suficientemente grande, próxima al nivel de electropluido. En este régimen, se puede pensar como si la porosidad es del 100 %, y entonces no hay formación de poros, sino que se produce un pulido de la superficie. Esta característica más aquella de autolimitación, posibilitan la fabricación de capas porosas de SP que pueden separarse del sustrato de Si-c aplicando una corriente de electropulido, y transferirla a otro sustrato como por ejemplo, un portaobjetos de vidrio.



**Figura 3.6:** Ajuste de los espectros de reflectancia para las diferentes capas de SP obtenidas con diferentes secuencias de limpieza de los sustratos de Si-c. Se presentan arriba de cada figura los parámetros de porosidad  $p$  y espesor  $d$  de la película —ver Capítulo 5—. (a) Limpieza con el método 1. (b) Limpieza con método 1, y luego en KOH 0.1 M. (c) Limpieza con método 1, y luego en KOH 0.3 M. (d) Limpieza con método 2.

Pensando en la idea de que la porosidad es muy grande a esta corriente de electropulido, la condición para alcanzarla es que la solución de HF esté muy diluida —Capítulo 2—, y la corriente sea lo suficientemente grande. En todos los experimentos presentados aquí que requirieron la separación de las películas de su oblea original, se logró la separación a partir del siguiente procedimiento: una vez fabricadas las capas porosas —sin secado previo—, se enjuagaron en EtOH tres veces; luego, se electropulieron en una solución de electrolito 1HF(50%):7EtOH, empleando una serie de 5 pulsos de 3 s —cada uno— de alta corriente, de alrededor de  $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . De esta forma, la capa porosa se desprende de la superficie del Si-c y es posible transferirla a otro sustrato. El proceso de transferencia requiere de cierta habilidad debido a que la capa porosa está siempre mojada en EtOH, y solo se seca en el momento en que está ubicada en el sustrato final. Cuando se emplean sustratos de vidrio convencionales, luego del secado, la capa queda adherida fuertemente por efectos de fuerzas capilares [2].

Cabe mencionarse que la fabricación de películas delgadas con espesores físicos de hasta  $40 \mu\text{m}$  son factibles de depositarse sobre vidrio, con la posterior adherencia de estas capas porosas al sustrato por efectos capilares. Sin embargo, se comprobó que películas delgadas de alrededor de  $100 \mu\text{m}$  de espesor, no se adhieren a la superficie.



**Figura 3.7:** Aspecto físico de las películas delgadas de SP obtenidas a partir del anodizado electroquímico de obleas de Si-p —excepto (e)— en solución fluorada, fabricadas a oscuras —excepto (e)—. (a) Microcavidad de SP autosostenida. (b) Microcavidad de SP. (c)-(e) Capas simples de SP. (e) Capa simple de SP obtenida con Si-n bajo iluminación. (f)-(h) Espejos de Bragg Distribuidos —cristales fotónicos unidimensionales— autosostenidos fotografiados en modo reflectante. (i)-(k) Las mismas películas (f)-(h), respectivamente, tomadas en modo de transmisión. Las capas autosostenidas se levantaron del sustrato de Si correspondiente por medio de electropulido y se depositaron en sustratos de vidrio.

### §3.7. Aspecto físico de las capas fabricadas

Aunque en el proceso de anodizado la corriente se mantiene constante, la formación de burbujas que ocurre preferentemente en el perímetro o contacto del Teflón con el Si, puede producir un cambio de área efectiva de ataque, de modo que hay dispersión en los valores de densidad de corriente que da lugar a dispersión en la porosidad. El efecto de las burbujas se observa muy bien en los bordes de las capas de SP, crecidas sobre obleas de Si-c dopado tipo p, presentadas en las fotografías digitales de la Figura 3.7, donde la geometría de la celda de anodizado descriptas definen un área de ataque circular. Los cambios de color en forma radial de las capas representan un cambio gradual del espesor óptico de la película. Las capas (a)-(e) se fabricaron utilizando la celda de anodizado esquematizada en la Figura 3.2, mientras que las restantes se prepararon con la celda de la Figura 3.1. Pueden observarse que las capas (a) y (f)-(h) corresponden a películas delgadas de SP separadas del sustrato de Si-c y transferidas a sustratos de vidrio, lo que permite analizarlas a través de su transmisión.

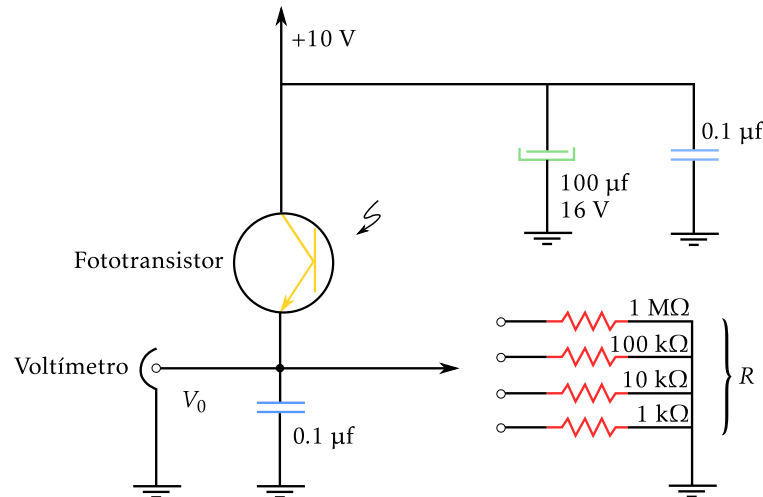
### §3.8. Dispositivos ópticos, eléctricos y digitales

A lo largo de esta tesis se utilizaron diversos dispositivos de emisión y detección de luz, como ser láseres, detectores, y espectrómetros, entre otros.

Dentro de los dispositivos digitales empleados, se puede citar la placa de adquisición analógica-digital *National Instruments* —DAQ—, de 14 bits, con capacidad de medir a una velocidad de 48 kHz. Esta placa se utilizó en varios trabajos debido a su flexibilidad y su relativamente fácil control por computadora mediante códigos computacionales desarrollados en el laboratorio para los fines específicos.

Para mediciones de espectros en función del ángulo de incidencia, se diseñó y construyó un soporte giratorio, movilizado con un motor paso a paso convencional controlado con la placa DAQ descripta





**Figura 3.8:** Esquema del circuito del fotodetector utilizado en varios de los trabajos de la tesis. La corriente de conversión de un fototransistor convencional es  $I \approx 2 \text{ mA} \cdot \text{mW}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ , con lo cual la señal de salida será de  $V_0 \approx IR$ .

anteriormente, mediante computadora montado en una base fija. La resolución angular alcanzada con este dispositivo construido resultó de  $0.07^\circ$ .

### §§3.8.1. Equipos

Para la caracterización de las películas en forma óptica se utilizaron tres espectrómetros: un equipo espectrómetro *Novaspec®II Pharmacia LKB Biotech* con un rango de longitudes de onda entre 400 nm y 900 nm; un espectrómetro *HR4000 Ocean Optics* que emplea fibras ópticas, con un rango entre 200 nm y 1100 nm; y un espectrómetro de transformada de Fourier *Perkin Elmer Spectrum RX FT-IR System*, con un rango entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  y  $4400 \text{ cm}^{-1}$ . Para la utilización de los espectrómetros *Novaspec* y FTIR, se fabricaron y adaptaron accesorios que usan sistemas de espejos que permiten medir la reflexión de las capas porosas, a bajo ángulo de incidencia. Por otro lado, el espectrómetro *HR4000* dispone de accesorios de medición de reflectancia en función del ángulo de incidencia entre  $15^\circ$  y  $60^\circ$ , reflectancia, transmitancia y absortancia normal, y una fuente de luz blanca de tungsteno combinada con una de deuterio que permite medir en el rango indicado previamente.

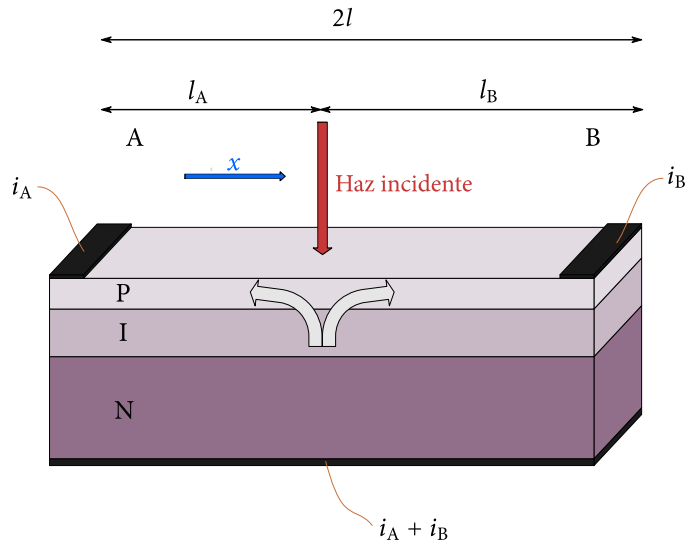
Para la medición de señales eléctricas de corriente y voltaje se emplearon multímetros de diversas características, entre ellos los multímetros *Keithley 175A*, y *Picotest M3500A*. Por otra parte, como fuentes de corriente se emplearon fuentes *Agilent 3645A*, un picoamperímetro con fuente de voltaje *Keithley 6487*, y fuentes *Hewlett Packard 6115A*.

También se utilizaron lámparas halógenas de tungsteno convencionales, un monocromador *TVG Monospec 50* con un ancho espectral menor a 1 nm y apertura numérica de haz de  $1/20$ , un amplificador *lock-in Stanford Research SR530*, osciloscópio digital *Rigol DS1102E*, y generadores de funciones *Rigol DG1022*.

Para la caracterización de las películas, se obtuvieron micrografías con microscopios electrónico y óptico. El microscopio óptico empleado es un *Olympus BX51* con cámara digital *Canon DSLR*, mientras que las micrografías SEM fueron tomadas por María Claudia Marchi en el microscopio de barrido electrónico perteneciente a la Universidad de Buenos Aires.

### §§3.8.2. Fotodetector

Un dispositivo muy utilizado en los trabajos de tesis fue un fotodetector, construido específicamente a partir de un fototransistor convencional con cubierta transparente, y un juego de resistencias eléctricas para regular la ganancia del dispositivo. En la Figura 3.8 se puede observar el circuito armado en función



**Figura 3.9:** Esquema del detector de posición empleado para medir señales. Un fotodiodo PIN funciona como detector lineal, y tiene la forma de una película delgada compuesta de tres electrodos, uno sobre la capa dopada tipo P, y el otro sobre la superficie de la capa tipo N. Un punto de luz ilumina la superficie del diodo creando pares electrón-hueco en la zona intrínseca —I—. La corriente migra a través de la capa dopada tipo p hacia los electrodos A y B.

del transistor, para conformar un fotodetector.

### §§3.8.3. Láser

En general los láseres que se utilizaron son láseres de semiconductor y de descarga, con longitudes de onda específicas en el espectro visible: 632.8 nm —láser de He-Ne—, 670 nm y 675 nm.

### §§3.8.4. Detector de posición PIN-LSC/30D

Un detector óptico de posición es un fotodetector que produce una señal eléctrica continua relacionada con la posición de un punto de luz que se desplaza sobre una superficie sensible. En la Figura 3.9 se puede observar un esquema del detector de posición PIN-LSC/30D utilizado en esta tesis. El elemento sensible es un fotodiodo PIN —juntura de semiconductores dopados tipo p y n, separados por un semiconductor intrínseco—. En el caso de un detector lineal —medido sobre un solo eje—, este fotodiodo tiene la forma de una película delgada compuesta de tres electrodos, dos de los cuales se ubican en los extremos de la capa dopada tipo p, y el otro sobre la superficie de la capa tipo n. Un punto de luz ilumina la superficie del diodo creando pares electrón-hueco en la zona intrínseca —I—. La corriente migra a través de la capa dopada tipo p hacia los electrodos A y B. Las resistencias de las secciones definidas entre el punto de luz y los electrodos A y B varían de acuerdo a las distancias  $l_A$  y  $l_B$ . El dispositivo se comporta como un potenciómetro donde el cursor —punto de contacto entre la capa p y n— está constituido por el punto de luz. Una medida de la diferencia de las fotocorrientes  $i_A$  e  $i_B$  normalizadas por la corriente total —la cual es proporcional al flujo de luz recibido— produce entonces una señal proporcional a la abscisa del punto de luz,

$$S(x) = \frac{i_B - i_A}{i_A + i_B} = \frac{x}{l}.$$

La posición de referencia es la del centroide del flujo de luz sobre la superficie sensible. La resolución —que depende del ruido del fotodetector y de la medición asociada— es aproximadamente del orden de 20  $\mu\text{m}$ . Los fotodetectores pueden ser usados en modo fotovoltaico o en modo fotoconductor —polarizados en inversa por un generador externo—.

La unión utilizada está compuesta por un fotodiodo modelo LSC 30D, de 30 mm de longitud útil y de un amplificador modelo 301B-AC. El amplificador consta de dos convertidores de corriente-tensión y dos

salidas —suma y diferencia—. Las salidas de tensión son proporcionales a las señales  $(i_B - i_A)$  y  $(i_A + i_B)$ .

Todo el equipamiento general descrito aquí se utilizó a lo largo de los trabajos desarrollados en esta tesis. El uso de aparatos específicos para la configuración experimental en cada caso en particular, se presentará en cada capítulo correspondiente.

## Referencias — 3

- [1] <http://www.ammt.com/content/products/poroussilicon/index.html>.
- [2] O. Bisi, Stefano Ossicini, and L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38(1-3):1 – 126, 2000. doi:10.1016/S0167-5729(99)00012-6.
- [3] X. Cheng, Z. Feng, and G. Luo. Effect of potential steps on porous silicon formation. *Electrochimica Acta*, 48(5):497 – 501, 2003. doi:10.1016/S0013-4686(02)00716-8.
- [4] X. Hou, H. Fan, L. Xu, F. Zhang, M. Li, M. Yu, and X. Wang. Pulsed anodic etching: An effective method of preparing light-emitting porous silicon. 68(17):2323–2325, 1996. doi:10.1063/1.115845.
- [5] M. Jones and S. Jones. <http://www.virginiasem.com>, 2003.
- [6] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11):3612–3626, 1990. doi:10.1149/1.2086277.
- [7] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11):3626–3632, 1990. doi:10.1149/1.2086278.

# Capítulo 4

## Propagación de ondas electromagnéticas en películas delgadas

### §4.1. Introducción

En este capítulo se presentan los elementos principales de la teoría de matrices utilizada durante la tesis para los cálculos de reflexión y transmisión de ondas electromagnéticas en estructuras de capas simples y multicapas de películas delgadas de materiales dieléctricos. Se adjunta un apéndice al capítulo con detalles del formalismo y otras propiedades que se pueden obtener con su uso.

### §4.2. Conceptos básicos

La aplicación de la teoría de matrices para la propagación de ondas en películas delgadas planas se utilizó durante todo el desarrollo de la tesis. Mientras que aquí se presentan los elementos básicos, en el apéndice adjunto se anexan los detalles del formalismo.

Aplicando las condiciones de borde apropiadas, que exigen la continuidad de las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético a la ecuación de ondas a través de cualquier contorno, la propagación a través de una interfase definida por una capa  $j - 1$  y  $j$  resulta, en forma matricial de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}_1 \\ \mathbf{F}_1 \end{bmatrix} = \Psi \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{M+1} \\ \mathbf{F}_{M+1} \end{bmatrix}.$$

donde  $\mathbf{F}$  representa el vector de campo,  $M$  es el número de capas del sistema, y la matriz  $\Psi$  se denomina matriz de interferencia del sistema, dada por:

$$\Psi = \prod_{j=1}^{j=M} \Phi_j,$$

La matriz  $\Phi_j$  es la matriz de interferencia de la capa  $j$ , definida como:

$$\Phi_j = \begin{bmatrix} \cos \varphi_j & -(i/s_j) \operatorname{sen} \varphi_j \\ -i s_j \operatorname{sen} \varphi_j & \cos \varphi_j \end{bmatrix},$$

donde  $\varphi$  es el ángulo de cambio de fase, y  $s$  es la admitancia de cada capa —ver Sección A4.8—.

Los coeficientes de reflexión y transmisión para un sistema de multicapa determinado se pueden obtener a partir de los elementos de la matriz de interferencia del sistema  $\Phi$  con las siguientes expresiones:

$$\tilde{r} = \frac{s_0 \Psi_{1,1} - \Psi_{2,1} + s_0 s_{M+1} \Psi_{1,2} - s_{M+1} \Psi_{2,2}}{s_0 \Psi_{1,1} + s_0 s_{M+1} \Psi_{1,2} + \Psi_{2,1} + s_{M+1} \Psi_{2,2}},$$
$$\tilde{t} = \frac{2}{s_0 \Psi_{1,1} + s_0 s_{M+1} \Psi_{1,2} + \Psi_{2,1} + s_{M+1} \Psi_{2,2}}.$$

donde  $s_0$  y  $s_{M+1}$  representan las admitancias de los medios incidente, y saliente, respectivamente.

La intensidad de campo electromagnético  $I(x)$  en cualquier punto dentro de una multicapa también puede obtenerse empleando ambas matrices de interferencia definidas anteriormente. Una forma sencilla de hacerlo es multiplicando la matriz  $\Psi$  de toda la multicapa por la matriz inversa de  $\Phi$ , la cual se denota con  $\Xi$ :

$$G(x) = \left( \prod_l^x \Xi_l \right) \Psi.$$

Luego, la intensidad de campo en un punto  $x$  está dada por:

$$I(x) = \frac{|\mathbf{F}(x)|^2}{|\mathbf{F}_1^+|^2} = \frac{|g_{1,1}(x) + g_{1,2}(x) s_{M+1}|^2}{|\gamma_{1,1}|^2},$$

donde  $g$  son los elementos de la matriz  $G$ , y  $\gamma$  es un elemento de la matriz de transferencia del sistema  $\Gamma$ . Esta última relaciona las componentes tangenciales de los campos en los extremos del sistema.

#### A4. Apéndice: Fundamentos de la propagación de ondas en películas delgadas

Aquí se presentan los detalles de las expresiones presentadas en el capítulo. Además, se muestra que el formalismo de matrices ópticas en películas delgadas permite calcular una relación de dispersión para estructuras periódicas infinitas, junto con la relación que existe entre la teoría de matrices presentada aquí con el método de matrices de dispersión —*scattering*—.

El campo de la óptica es la rama de la física que describe los fenómenos asociados con la propagación y la interacción de la luz con la materia, exhibiendo fuertemente la dualidad onda-partícula en un amplio rango del espectro electromagnético. La radiación de longitudes de onda larga —radiofrecuencias, microondas— se describe en forma adecuada mediante la teoría de ondas. Por otra parte, para la descripción detallada de la radiación de onda corta —rayos X— donde las propiedades de las partículas son más evidentes, es necesario utilizar una teoría cuántica que describa los fenómenos microscópicos [1]. La óptica estudia el comportamiento de la luz en un rango de longitudes de onda que abarca desde el ultravioleta —10 nm— hasta el infrarrojo —1 mm—. Para ello, se han desarrollado modelos que predicen tal comportamiento en cada rango dependiendo de las propiedades del material utilizado y de los aspectos tecnológicos. Aunque ciertos modelos tienen validez dentro de un rango acotado, estos se pueden extrapolar hacia otras regiones de longitudes de onda sin perder generalidad [2].

##### A4.1. Ecuaciones de Maxwell

El estado de excitación que se establece en el espacio por la presencia de cargas eléctricas constituye un campo electromagnético. De acuerdo a la teoría clásica macroscópica de Maxwell, la luz es un campo electromagnético [3, 4]. Las ecuaciones de Maxwell describen las leyes básicas de la electrodinámica clásica. Un campo electromagnético está descrito por dos campos vectoriales relacionados entre sí, el campo eléctrico  $\mathcal{E}$  y el campo magnético  $\mathcal{H}$ , ambos funciones del espacio y del tiempo. Estos campos se relacionan por medio de dos tipos de fuentes diferentes: la primera mediante cargas y corrientes, y la segunda a través de la inducción. De esta manera, un campo magnético variable induce un campo eléctrico y un campo eléctrico variable induce un campo magnético.

El campo electromagnético está completamente definido por las ecuaciones de Maxwell, junto con las relaciones constitutivas apropiadas y las condiciones de contorno correspondientes [3]. Las ecuaciones de Maxwell dependientes del tiempo en unidades del SI están dadas por

$$\nabla \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \mathcal{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{Ley de Ampere modificada}) \quad (\text{A4.1a})$$

$$\nabla \times \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathcal{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{Ley de Faraday}) \quad (\text{A4.1b})$$

$$\nabla \cdot \mathcal{D}(\mathbf{r}, t) = \rho \quad (\text{Ley de Gauss}) \quad (\text{A4.1c})$$

$$\nabla \cdot \mathcal{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{Ausencia de polos magnéticos libres}) \quad (\text{A4.1d})$$

donde  $\rho$  es la densidad de cargas libres,  $\mathcal{J}$  es el vector de densidad de corriente libre,  $\mathcal{D}$  es el vector de desplazamiento dieléctrico,  $\mathcal{B}$  es el vector de inducción magnética,  $\mathbf{r}$  es el vector posición y  $t$  la variable tiempo. Estas ecuaciones acopladas describen todos los fenómenos electromagnéticos donde las fuentes primarias de los campos electromagnéticos son las cargas y corrientes libres.

Aplicando el operador divergencia en la ecuación (A4.1a) y sabiendo que  $\nabla \cdot \nabla \times \equiv 0$ , se obtiene

$$\nabla \cdot \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \left( \frac{\partial \mathcal{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right) = 0, \quad (\text{A4.2})$$

Tomando ahora la divergencia de la ecuación (A4.1c) y reemplazando en (A4.2), resulta

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (\text{A4.3})$$

Esta ecuación se denomina ecuación de continuidad y expresa la conservación de la carga en todo el espacio.

#### A4.2. Ecuaciones constitutivas

Las propiedades electromagnéticas de un medio se representan comúnmente en términos de la polarización  $\mathcal{P}$  y la magnetización  $\mathcal{M}$ , según —en unidades del SI—

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A4.4a})$$

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, t) = \mu_0^{-1} \mathcal{B}(\mathbf{r}, t) - \mathcal{M}(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A4.4b})$$

donde  $\varepsilon_0$  y  $\mu_0$  son la permitividad eléctrica —o constante dieléctrica— y la permeabilidad magnética del vacío, respectivamente. Estas relaciones son siempre válidas.

Las ecuaciones de Maxwell definen los campos que son creados por las corrientes y las cargas, sin embargo, no establecen la forma en la que se generan dichos campos. Por lo tanto, para hallar soluciones autoconsistentes para el campo electromagnético, las ecuaciones de Maxwell se complementan con un conjunto de relaciones constitutivas que relacionan el comportamiento de la materia bajo la influencia de los campos. En medios no dispersivos, lineales e isotrópicos, la polarización  $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \chi_e \mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$  y la magnetización  $\mathcal{M}(\mathbf{r}, t) = \chi_m \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)$ , donde  $\chi_e$  y  $\chi_m$  denotan las susceptibilidades eléctrica y magnética, respectivamente. Luego, las relaciones constitutivas están dadas por:

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A4.5a})$$

$$\mathcal{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \mu_r \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) = \mu(\mathbf{r}) \mathcal{H}(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A4.5b})$$

donde  $\varepsilon_r$  y  $\mu_r$  son las propiedades relativas del material, función dieléctrica y permeabilidad magnética relativas, respectivamente. Las relaciones constitutivas mencionadas dan cuenta de la inhomogeneidad del medio si sus parámetros absolutos  $\varepsilon$  y  $\mu$  son funciones del espacio. El medio es considerado un material temporalmente dispersivo si estos dos parámetros dependen de la frecuencia, y espacialmente dispersivos si son convoluciones sobre el espacio.

#### A4.3. Ecuaciones de onda

Para los fenómenos electromagnéticos considerados en óptica los medios más relevantes son aquellos que no contienen cargas ni corrientes libres — $\mathcal{J}(\mathbf{r}, t) = 0$ , y  $\rho = 0$ — [1, 3, 5]. Por lo tanto, utilizando las relaciones constitutivas (A4.5), las ecuaciones de Maxwell resultan

$$\nabla \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{E}(\mathbf{r}, t)] \quad (\text{A4.6a})$$

$$\nabla \times \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} [\mu(\mathbf{r}) \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)] \quad (\text{A4.6b})$$

$$\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{E}(\mathbf{r}, t)] = 0 \quad (\text{A4.6c})$$

$$\nabla \cdot [\mu(\mathbf{r}) \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)] = 0 \quad (\text{A4.6d})$$

Considerando la relación matemática siguiente,

$$\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{E}(\mathbf{r})] = \varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \cdot \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \varepsilon(\mathbf{r}),$$

y reemplazando en esta última la ecuación de Gauss homogénea (A4.6c), se tiene que

$$\nabla \cdot \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = -\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla [\ln \varepsilon(\mathbf{r})]. \quad (\text{A4.7})$$

Por otro lado, aplicando el rotor a la ecuación (A4.6b) y operando con la identidad vectorial del doble rotor, se obtiene:

$$\nabla \times \nabla \times \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \equiv \nabla [\nabla \cdot \mathcal{E}(\mathbf{r}, t)] - \nabla^2 \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \{ \nabla \times [\mu(\mathbf{r}) \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)] \}. \quad (\text{A4.8})$$



Sustituyendo la ecuación (A4.7) en la (A4.8) y operando sobre el lado derecho, resulta:

$$\begin{aligned}
 \nabla\{-\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla[\ln \varepsilon(\mathbf{r})]\} - \nabla^2 \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\partial}{\partial t} \{\nabla \times [\mu(\mathbf{r}) \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)]\} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial t} [\nabla \mu(\mathbf{r}) \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) + \mu(\mathbf{r}) \nabla \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)] \\
 &= -\nabla \mu(\mathbf{r}) \times \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \mu(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A4.9})
 \end{aligned}$$

Finalmente introduciendo las ecuaciones (A4.6a) y (A4.6b) en el lado derecho de la (A4.9), resulta la ecuación de onda para el campo eléctrico en un medio inhomogéneo:

$$\nabla^2 \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) - \varepsilon(\mathbf{r}) \mu(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \mathcal{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} + \nabla\{\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla[\ln \varepsilon(\mathbf{r})]\} + \nabla[\ln \mu(\mathbf{r})] \times \nabla \times \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (\text{A4.10})$$

En forma similar, pero ahora para el campo magnético, reescribiendo la ecuación (A4.6d) aplicando la el operador divergencia, queda la siguiente expresión:

$$\nabla \cdot \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) = -\mathcal{H}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla[\ln \mu(\mathbf{r})]. \quad (\text{A4.11})$$

Tomando el rotor de la (A4.6a) y haciendo el mismo desarrollo que para el campo eléctrico, se tiene que:

$$\begin{aligned}
 \nabla\{-\mathcal{H}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla[\ln \mu(\mathbf{r})]\} - \nabla^2 \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial t} \{\nabla \times [\varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{E}(\mathbf{r}, t)]\} \\
 &= \frac{\partial}{\partial t} [\nabla \varepsilon(\mathbf{r}) \times \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \times \mathcal{E}(\mathbf{r}, t)] \\
 &= \nabla \varepsilon(\mathbf{r}) \times \frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \varepsilon(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathcal{E}(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A4.12})
 \end{aligned}$$

Reemplazando las ecuaciones (A4.6a) y (A4.6b) en el lado derecho de la (A4.12), se obtiene la ecuación de onda para el campo magnético en un medio inhomogéneo:

$$\nabla^2 \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) - \varepsilon(\mathbf{r}) \mu(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} + \nabla\{\mathcal{H}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla[\ln \mu(\mathbf{r})]\} + \nabla[\ln \varepsilon(\mathbf{r})] \times \nabla \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (\text{A4.13})$$

Existen situaciones físicas en las cuales el medio es homogéneo de a trozos, por ejemplo en las multicapas de películas delgadas. En este caso, se divide todo el espacio considerado en subdominios dentro de los cuales los parámetros de cada material son independientes de la posición  $\mathbf{r}$ . En principio, un medio homogéneo a trozos es un medio inhomogéneo, y las soluciones se pueden derivar de las ecuaciones (A4.10) y (A4.13). Sin embargo, dado que las inhomogeneidades están confinadas por los contornos, es conveniente formular la solución de cada subdominio en forma separada. Luego, estas soluciones se vinculan a través de las condiciones en las interfaces.

#### A4.4. Campos armónicos en el tiempo

Un espectro  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \omega)$  de un campo arbitrario cualquiera está definido por la transformada de Fourier [1]

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} dt. \quad (\text{A4.14})$$

Aplicando la transformada de Fourier a las ecuaciones de Maxwell (A4.6) se obtiene:

$$\nabla \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, \omega) = -i \omega \varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{A4.15a})$$

$$\nabla \times \mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega) = i \omega \mu(\mathbf{r}) \mathcal{H}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{A4.15b})$$

$$\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega)] = 0 \quad (\text{A4.15c})$$

$$\nabla \cdot [\mu(\mathbf{r}) \mathcal{H}(\mathbf{r}, \omega)] = 0 \quad (\text{A4.15d})$$

Un vez obtenida la solución del campo transformado, se aplica la antitransformada de Fourier y se obtiene  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, t)$ .

Las ecuaciones de onda en el espacio de frecuencias para un medio inhomogéneo se pueden escribir tomando el rotor —en espacio de frecuencias— de las ecuaciones (A4.15a) y (A4.15a). Luego, combinando los resultados entre sí, resulta:

$$\left[ \varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \times \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times - \omega^2 \varepsilon(\mathbf{r}) \mu(\mathbf{r}) \right] \mathcal{H}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (\text{A4.16a})$$

$$\left[ \mu(\mathbf{r}) \nabla \times \frac{1}{\mu(\mathbf{r})} \nabla \times - \omega^2 \varepsilon(\mathbf{r}) \mu(\mathbf{r}) \right] \mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (\text{A4.16b})$$

Para el caso de medios homogéneos, los parámetros de los materiales no dependen de la posición y, por lo tanto, sustituyendo en las ecuaciones anteriores  $\nabla \times \nabla \times = \nabla(\nabla \cdot) - \nabla^2$ , se obtiene la ecuación de Helmholtz para medios homogéneos:

$$[\nabla^2 + \omega^2 \varepsilon \mu] \mathcal{F}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (\text{A4.17})$$

donde  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \omega)$  representa los campos  $\mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega)$  y  $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \omega)$ .

#### A4.5. Conservación de energía

La cantidad medible en óptica es el flujo de radiación de las ondas electromagnéticas. En los fenómenos de interferencia, los flujos de energía se modifican debido a las características de las películas delgadas, y no a los frentes de onda [5]. Las ecuaciones de Maxwell no establecen información acerca de la energía o fuerzas en un sistema. Aunque no es una consecuencia directa de estas ecuaciones, el teorema de Poynting provee una relación plausible entre el campo electromagnético y su energía contenida.

Restando el producto escalar de  $\mathcal{H}(\mathbf{r}, t)$  por la ecuación (A4.1b) menos el producto escalar de  $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$  por (A4.1a), se obtiene:

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \times \mathcal{E}(\mathbf{r}, t)] - [\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)] = \\ - \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\partial \mathcal{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) - \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\partial \mathcal{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \end{aligned}$$

El lado izquierdo de esta última ecuación es igual a  $\nabla \cdot [\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)]$ . Sustituyendo resulta:

$$\nabla \cdot [\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)] = - \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\partial \mathcal{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) - \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\partial \mathcal{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}.$$

Definiendo el vector de Poynting como  $\mathcal{S}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \times \mathcal{H}(\mathbf{r}, t)$  [4] e igualando la expresión anterior a cero, se obtiene:

$$\nabla \cdot \mathcal{S}(\mathbf{r}, t) + \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\partial \mathcal{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\partial \mathcal{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (\text{A4.18})$$

La ecuación (A4.18) establece la conservación de la energía. El primer término representa el flujo neto de energía que se intercambia en el espacio. Los demás términos representan las velocidades de cambio y la disipación de la energía electromagnética dentro de la región considerada. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la interpretación de la ecuación de conservación de energía puede ser diferente para medios dieléctricos y para metales [5].

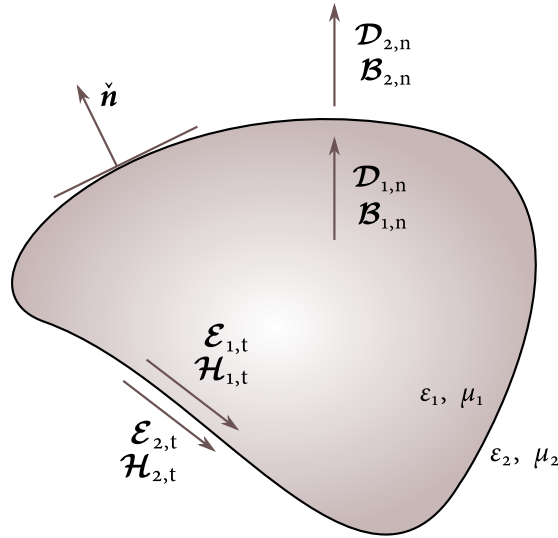


Figura A4.1: Interfase entre dos medios materiales diferentes. Los subíndices n y t denotan los componentes normal y tangencial de los campos vectoriales, respectivamente.

#### A4.6. Condiciones de contorno

Los problemas más interesantes son aquellos que involucran materiales con propiedades que varían con el espacio y tienen discontinuidad. Para una interfase entre dos medios materiales arbitrarios sin cargas ni corrientes libres, las condiciones se formulan como sigue:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{n}} \times (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1) &= 0 \\ \hat{\mathbf{n}} \times (\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1) &= 0 \\ \hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathcal{D}_2 - \mathcal{D}_1) &= 0 \\ \hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathcal{B}_2 - \mathcal{B}_1) &= 0,\end{aligned}$$

donde  $\hat{\mathbf{n}}$  es un vector unitario normal a la superficie de la interfase, como se observa en la Figura A4.1. Este tipo de condiciones de contorno es el que se utilizará en el desarrollo de este capítulo. La unicidad de las soluciones en la interfase requieren una especificación de los campos tangenciales<sup>1</sup> en cada lado de la interfase [1, 7].

#### A4.7. Propiedades ópticas lineales

La generalidad de las ecuaciones de Maxwell otorgan una amplia gama de soluciones posibles inherentes al problema abordado [3]. La teoría de medios estratificados está relacionada con la propagación de ondas armónicas linealmente polarizadas en un sistema homogéneo o normalmente inhomogéneo —constantes ópticas que dependen de la distancia medida a lo largo de la normal al medio incidente—. Es por ello que, de todas las posibles soluciones de las ecuaciones de Maxwell dependientes del tiempo, se utilizarán las soluciones armónicas en el tiempo [5].

La dependencia del tiempo en las ecuaciones de onda se puede separar de forma tal de obtener una ecuación diferencial armónica. La solución de la ecuación de onda requerida se expresa de la forma<sup>2</sup>

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{F} \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)], \quad (\text{A4.19})$$

donde  $\mathbf{F}$  es la amplitud compleja del campo vectorial real  $\mathcal{F}$ ,  $\mathbf{k}$  es el vector de propagación en el medio, y  $\mathbf{r} = \hat{\mathbf{x}}x + \hat{\mathbf{y}}y + \hat{\mathbf{z}}z$  es el vector posición.

<sup>1</sup>Las condiciones de borde sobre las componentes normales de  $\mathcal{D}$  y  $\mathcal{B}$  no aportan nueva información al tipo de problema que se presentan en este capítulo, dada las ecuaciones (A4.6c) y (A4.6d) [6].

<sup>2</sup>Algunos autores [5] la definen adoptando la convención  $j = -i$ .

Desarrollando el rotor de la ecuación (A4.19) como sigue,

$$\nabla \times = \left( \hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z} \right) \times = (\hat{x} i k_x + \hat{y} i k_y + \hat{z} i k_z) \times = i \mathbf{k} \times, \quad (\text{A4.20})$$

y sustituyendo esta igualdad en las ecuaciones (A4.15a) y (A4.15b), resulta:

$$\mathbf{k} \times \mathcal{H} = -\omega \varepsilon \mathcal{E} \quad (\text{A4.21a})$$

$$\mathbf{k} \times \mathcal{E} = \omega \mu \mathcal{H}. \quad (\text{A4.21b})$$

Tomando el producto vectorial de  $\mathbf{k}$  por una de las ecuaciones anteriores y reemplazando en la restante, se obtiene

El vector de onda cuadrado se define como [6]:

$$k^2 = \omega^2 \varepsilon \mu \Rightarrow k = \omega \sqrt{\varepsilon \mu} = \omega N. \quad (\text{A4.22})$$

La cantidad compleja  $\sqrt{\varepsilon \mu}$  se denomina índice de refracción complejo  $N$ , y se lo puede escribir en la forma:

$$N = \sqrt{\varepsilon \mu} = \Re\{\sqrt{\varepsilon \mu}\} + i \Im\{\sqrt{\varepsilon \mu}\} = \eta + i \kappa. \quad (\text{A4.23})$$

La parte real se relaciona con la velocidad de la fase de la onda, conocida como el índice de refracción  $-\eta-$ , y la parte imaginaria se debe a la extinción o atenuación  $-\kappa-$  dentro del material<sup>3</sup>.

Para el caso de materiales dieléctricos  $-\mu \approx 1-$ , se tiene que

$$N^2 = \varepsilon \quad (\text{A4.24a})$$

$$\eta^2 - \kappa^2 + 2i\eta\kappa = \Re\{\varepsilon\} + i\Im\{\varepsilon\} = \varepsilon_r + i\varepsilon_i, \quad (\text{A4.24b})$$

de donde  $\varepsilon_r = \eta^2 - \kappa^2$ , y  $\varepsilon_i = 2\eta\kappa$ . De estas expresiones resultan:

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} + \varepsilon_r \right)^{1/2} \quad (\text{A4.25a})$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} - \varepsilon_r \right)^{1/2}. \quad (\text{A4.25b})$$

La reflexión desde una superficie a incidencia normal está dada por la siguiente relación [6]

$$r = \frac{N - 1}{N + 1} = |r| \exp(i\phi), \quad (\text{A4.26})$$

donde  $r$  es el coeficiente de reflexión complejo de Fresnel —con magnitud  $|r|$  y fase  $\phi$ —. Utilizando este coeficiente y las expresiones (A4.25), la reflectancia queda determinada como:

$$R = rr^* = \left( \frac{N - 1}{N + 1} \right)^2 = \frac{(\eta - 1)^2 + \kappa^2}{(\eta + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (\text{A4.27})$$

En la mayoría de los casos de absorción óptica en películas delgadas, la energía absorbida es proporcional al espesor de la película  $d$ . La variación de la intensidad dentro del medio absorbente está dada por la siguiente relación:

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x), \quad 0 < x < d, \quad (\text{A4.28})$$

y el coeficiente de absorción está relacionado con las constantes ópticas mediante

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}. \quad (\text{A4.29})$$

Se debe notar que  $\alpha$  —medido en  $\text{cm}^{-1}$ — describe la atenuación de la intensidad de radiación más que la del campo eléctrico [8].

<sup>3</sup>En materiales como los metales, la conductividad eléctrica  $\sigma$  contribuye a la parte imaginaria de  $\sqrt{\varepsilon \mu}$ , a través de la relación constitutiva  $\mathcal{J} = \sigma \mathcal{E}$  [3, 4].

### A4.8. Teoría de matrices en óptica de películas delgadas

El método de matrices de transferencia es un método conocido y el más utilizado para estudiar en forma analítica la transmisión de ondas en estructuras unidimensionales ya que permite el cálculo de los espectros de reflectancia y transmitancia, diagramas de banda, espectros de emisión, guías de ondas y el modelado de gradientes de porosidad y espesores [2, 9, 10].

#### A4.8.1. Hipótesis

La teoría óptica de películas delgadas es esencialmente la teoría macroscópica de Maxwell de ondas electromagnéticas aplicadas a la propagación de la luz a través de un sistema de multicapas. Las hipótesis dentro de este análisis son las siguientes:

- La masa de la película es un medio ópticamente isotrópico, caracterizado por un índice de refracción  $N$  que puede tener carácter complejo.
- Dos medios adyacentes están separados por un plano divisor, en el cual ocurre un salto discontinuo de índices de refracción.
- Se considera inhomogeneidad normal —el índice de refracción varía sólo en profundidad dentro de la estructura de multicapas—.
- Una capa está definida en el espacio por dos planos, mientras que sus dimensiones laterales son prácticamente infinitas. El espesor de la capa es del orden de magnitud de la longitud de onda de la luz incidente.
- La onda incidente se considera plana, monocromática y linealmente polarizada —tipo p o tipo s—, con respecto al plano de incidencia.

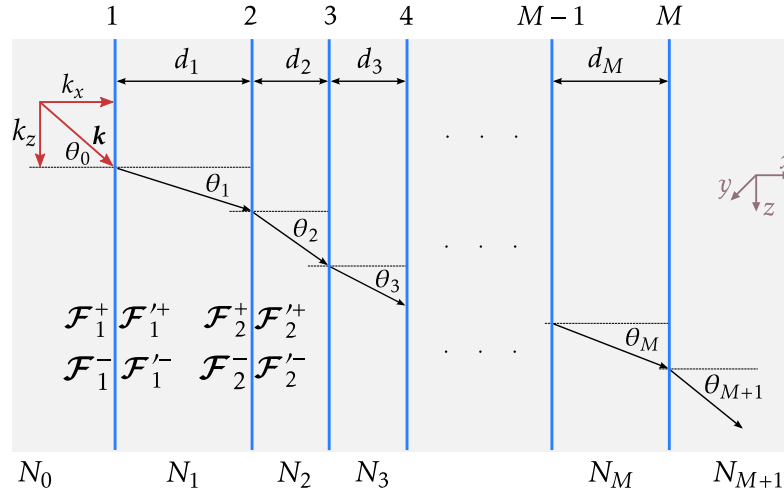
Caben destacarse algunos factores físicos que existen pero que el método supone despreciables:

- Las estructuras policristalinas de películas evaporadas, causan dispersión o absorción de luz.
- La rugosidad del sustrato y de los planos que dividen las capas.
- La anisotropía de la película debida a la estructura interna del material.
- La dependencia en el tiempo de la refracción y el espesor —envejecimiento—.

#### A4.8.2. Definición del problema

Para el estudio de la reflexión y transmisión de la radiación electromagnética de una multicapa, se considera una estructura unidimensional que consiste en alternar capas de materiales con distintos índices de refracción en forma no necesariamente sucesiva. En la Figura A4.2 se muestra un esquema de una multicapa compuesta por  $M$  capas, de espesores físicos  $d_j$ . Una onda que se propaga en la dirección  $\mathbf{k}$  —desde  $-\infty$  hacia  $+\infty$  en el eje  $x$ — e incide con un ángulo  $\theta_j$  respecto de la normal a la superficie, se refleja en cada interfase y se refracta en cada capa.  $N_0$  es el índice de refracción del medio superficial y  $N_j$  es el índice de refracción de la capa  $j$ .  $\mathcal{F}_j^\pm$  representa el campo vectorial —eléctrico, para una onda p o TE, y magnético para una onda s o TM— que viaja hacia  $\pm x$  medido en la capa  $j$ . Se adopta la regla en la que a las cantidades que se ubican detrás de las superficies ópticas se les coloca el símbolo prima<sup>4</sup>.

<sup>4</sup>No se debe confundir con la diferenciación respecto a alguna variable.



**Figura A4.2:** Esquema de una multicapa compuesta por  $M$  capas, donde  $d_j$  es el espesor geométrico de la capa  $j$ ,  $\theta_j$  es el ángulo de incidencia en el medio  $j$  respecto a la normal de la superficie,  $N_0$  es el índice de refracción del medio superficial y  $N_j$  es el índice de refracción de la capa  $j$ .  $\mathcal{F}_j^\pm$  representa el campo vectorial —eléctrico, para una onda p o TE, y magnético para una onda s o TM— que viaja hacia los  $x$  positivos o hacia los  $x$  negativos medido en la capa  $j$ .

La estructura dieléctrica de una secuencia de capas está definida por:

$$N(x) = \begin{cases} N_0, & x < x_1, \\ N_1, & x_1 < x < x_2, \\ \dots & \dots \\ N_M, & x_{M-1} < x < x_M, \\ N_{M+1}, & x_M < x, \end{cases} \quad (\text{A4.30})$$

donde  $x_l$  representa la posición en la interfase  $l$ . Si bien se podría utilizar el mismo subíndice para indicar las capas e interfases, se adopta el subíndice  $j = 1, \dots, M$  para las capas y el subíndice  $l = j - 1$  para las interfases para mayor claridad, donde una interfase  $l$  determina la existencia de dos capas  $j$  y  $j + 1$ .

De acuerdo a la Figura A4.2, el vector de onda  $k^2 = k_x^2 + k_z^2$ . Se define el componente  $x$  del vector de onda local en la capa  $j$  como:

$$k_{x,j}^2 = k^2 - k_z^2 = k^2 - k^2 \sin^2 \theta = k^2 (1 - \sin^2 \theta) = k^2 \cos^2 \theta = (k_0 N_j)^2 \cos^2 \theta_j. \quad (\text{A4.31})$$

donde  $k = k_0 N_j$  y  $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$  es el vector de onda en el vacío. La componente  $z$  del vector de onda,  $k_z$ , contiene la información del ángulo de incidencia en cada medio.

Considerando la Figura A4.2 y la ecuación (A4.31), las ecuaciones de onda en el espacio de frecuencias (A4.16) resultan:

$$\left[ \beta(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\beta(x)} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k_{x,j}^2 \right] \mathcal{F}_y(x, z) = 0. \quad (\text{A4.32})$$

donde  $\mathcal{F}_y(x, z) = \check{y} \mathcal{F}(x, z) = \mathcal{F}(x, z) = \mathcal{E}(x, z)$ , con  $\beta = \mu$  para el caso de ondas tipo s —TM— donde el campo eléctrico está polarizado linealmente en la dirección  $y$ , y  $\mathcal{F}(x, z) = \mathcal{H}(x, z)$  con  $\beta = \varepsilon$  para ondas tipo p —TE— cuando el campo magnético está polarizado en la dirección  $y$ .

La transformada de Fourier a lo largo de las interfases permite la separación de los campos escalares de la forma

$$\mathcal{F}(x, z) = \mathcal{F}(x) \exp(\pm i k_z z)$$

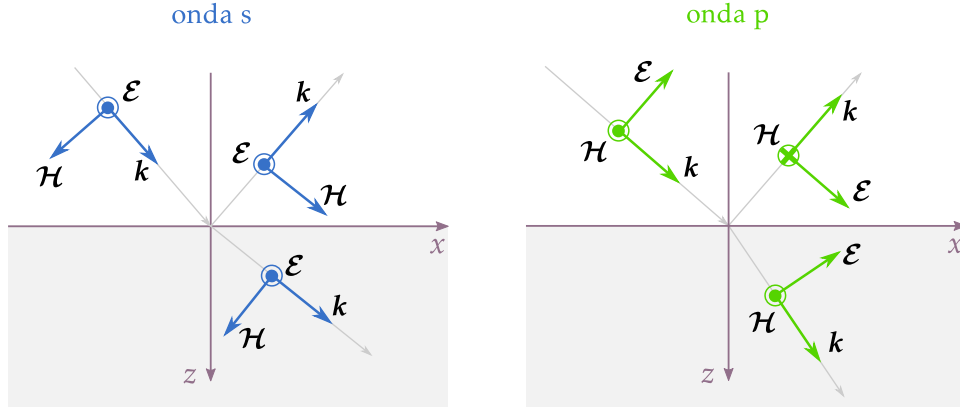


Figura A4.3: Orientación del sistema de coordenadas, del campo electromagnético y de su propagación para cada tipo de polarización.

donde la componente  $z$  del vector de onda está definida por el ángulo de incidencia (Figura A4.2). Dada la invariancia en  $z$ , la ecuación diferencial (A4.32) se reescribe como sigue:

$$\left[ \beta(x) \frac{d}{dx} \frac{1}{\beta(x)} \frac{d}{dx} + k_{x,j}^2 \right] \mathcal{F}(x) = 0, \quad (\text{A4.33})$$

donde  $\mathcal{F}(x)$  representa los campos  $\mathcal{E}(x)$  para una onda s, y  $\mathcal{H}(x)$  para una onda p.

Un campo en  $x$  se puede expresar como una combinación lineal de ondas que viajan hacia  $-x$  —ondas regresivas— y hacia  $+x$  —ondas progresivas— desde una interfase  $l$  dentro de una capa  $j$ :

$$\mathcal{F}(x) = \mathcal{F}^+(x) + \mathcal{F}^-(x) = \mathcal{F}^+ \exp[i k_{x,j}(x - x_l)] + \mathcal{F}^- \exp[-i k_{x,j}(x - x_l)]. \quad (\text{A4.34})$$

La orientación del sistema de coordenadas con respecto al sistema de capas y al plano de incidencia se puede observar en la Figura A4.3. Se orienta el conjunto  $\{\mathcal{E}, \mathcal{H}, \mathbf{k}\}$  en las ondas incidente y reflejada de manera tal que para incidencia normal ambos tipos de polarización produzcan el mismo resultado respecto a las fases del vector  $\mathcal{E}$ : un cambio de orientación del eje que contiene a  $\mathcal{H}$  y ningún cambio para el eje que contiene a  $\mathcal{E}$ , luego de la reflexión. En la onda refractada la orientación del conjunto se mantiene respecto de la onda incidente [5].

El sistema a resolver se completa estableciendo las condiciones de borde junto con la ecuación (A4.33). Para el desarrollo de la teoría se adopta el concepto de la admitancia óptica para expresar las condiciones de contorno.

#### A4.8.3. Concepto de admitancia óptica

La teoría óptica de multicapas consiste en repetir las condiciones de contorno de un simple plano que divide dos medios, acoplando en forma coherente los contornos adyacentes afectados por los cambios de fases aplicados a las ondas progresivas —que viajan hacia  $+x$ — y regresivas —que viajan hacia  $-x$ —. Para el desarrollo del formalismo se utiliza la notación de admitancias [5, 7, 11].

Suponiendo que en la ecuación (A4.20) el vector de onda se escribe como  $\mathbf{k} = \hat{\mathbf{u}} k$ , donde  $\hat{\mathbf{u}}$  es un vector unitario en la dirección de propagación, entonces se tiene que  $\nabla \times = i k \hat{\mathbf{u}} \times$ . Introduciendo este resultado en las ecuaciones (A4.21), se tiene que:

$$\nabla \times \mathcal{H} = i k \hat{\mathbf{u}} \times \mathcal{H} = -i \omega \epsilon \mathcal{E} \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathbf{u}} \times \mathcal{H} = -\frac{\omega \epsilon}{k} \mathcal{E}, \quad (\text{A4.35a})$$

$$\nabla \times \mathcal{E} = i k \hat{\mathbf{u}} \times \mathcal{E} = i \omega \mu \mathcal{H} \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathbf{u}} \times \mathcal{E} = \frac{\omega \mu}{k} \mathcal{H}. \quad (\text{A4.35b})$$

Combinando las ecuaciones anteriores con la (A4.22), se define la admitancia óptica  $\zeta$  de un medio como:

$$\zeta = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}. \quad (\text{A4.36})$$

Considerando el caso donde los parámetros  $\varepsilon$  y  $\mu$  son funciones constantes a trozos en un número determinado de subdominios en  $x$ . Las ecuaciones se pueden resolver en estos subdominios, encontrando una solución única que luego se relaciona a través de las discontinuidades mediante las condiciones de contorno en las interfases. Las condiciones de borde se formulan en términos de las admitancias ópticas utilizando las componentes tangenciales de las amplitudes de los campos,  $\mathbf{F}_{l,\text{tan}}^\pm = \mathbf{F}_l^\pm$ , que son los que se conservan a cada lado de una interfase y se pueden escribir como la suma de ondas progresivas y regresivas [5, 11].

Las condiciones de borde establecen la continuidad del campo electromagnético en ambos lados de una interfase [5]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^+ + \mathbf{E}^- = \mathbf{E}'^+ + \mathbf{E}'^- \quad (\text{A4.37a})$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^+ + \mathbf{H}^- = \mathbf{H}'^+ + \mathbf{H}'^- \quad (\text{A4.37b})$$

De acuerdo a la Figura A4.4 para ondas polarizadas tipo s, el campo eléctrico es perpendicular a la superficie de incidencia, por lo tanto,  $\mathcal{E} = \mathbf{E}$ , mientras que el campo magnético se relaciona con la componente tangencial mediante la relación  $\check{\mathbf{u}} \times \mathcal{H} \cos \theta = \check{\mathbf{n}} \times \mathbf{H}$ , donde  $\check{\mathbf{n}}$  es el vector normal a la superficie dada por la interfase  $j$ ,  $\check{\mathbf{u}}$  el vector unitario en la dirección de propagación y  $\theta$  el ángulo de incidencia. La relación entre las componentes tangenciales de los campos magnético y eléctrico, para una onda s, resulta

$$\check{\mathbf{n}} \times \mathbf{H} = -\zeta \mathbf{E} \cos \theta = -s \mathbf{E}, \quad (\text{A4.38})$$

donde se definió el parámetro  $s = \zeta \cos \theta$ . Multiplicando en forma vectorial  $\check{\mathbf{n}}$  por la Ecuación (A4.37b), y utilizando la igualdad anterior, se obtiene:

$$\check{\mathbf{n}} \times \mathbf{H} = \check{\mathbf{n}} \times \mathbf{H}^+ + \check{\mathbf{n}} \times \mathbf{H}^- = \check{\mathbf{n}} \times \mathbf{H}'^+ + \check{\mathbf{n}} \times \mathbf{H}'^- = s_j \mathbf{E}^+ - s_j \mathbf{E}^- = s_{j+1} \mathbf{E}'^+ - s_{j+1} \mathbf{E}'^-. \quad (\text{A4.39})$$

Sustituyendo la Ecuación (A4.39) en la (A4.37b), el sistema de ecuaciones (A4.37) resulta:

$$\mathbf{E}^+ + \mathbf{E}^- = \mathbf{E}'^+ + \mathbf{E}'^- \quad (\text{A4.40a})$$

$$s_j \mathbf{E}^+ - s_j \mathbf{E}^- = s_{j+1} \mathbf{E}'^+ - s_{j+1} \mathbf{E}'^-. \quad (\text{A4.40b})$$

De la misma manera que para la onda s, en el caso de una onda polarizada tipo p, el campo magnético es normal a la superficie de incidencia, por lo tanto,  $\mathcal{H} = \mathbf{H}$ . Observando la Figura A4.4, la relación entre el campo eléctrico con su componente tangencial está dada por  $\check{\mathbf{n}} \times \mathbf{E} = \check{\mathbf{u}} \times \mathcal{E} \cos \theta$ . Luego, la expresión que relaciona los campos tangenciales para una onda tipo p,

$$\check{\mathbf{n}} \times \mathbf{E} = \frac{1}{\zeta} \mathbf{H} \cos \theta = s \mathbf{H}, \quad (\text{A4.41})$$

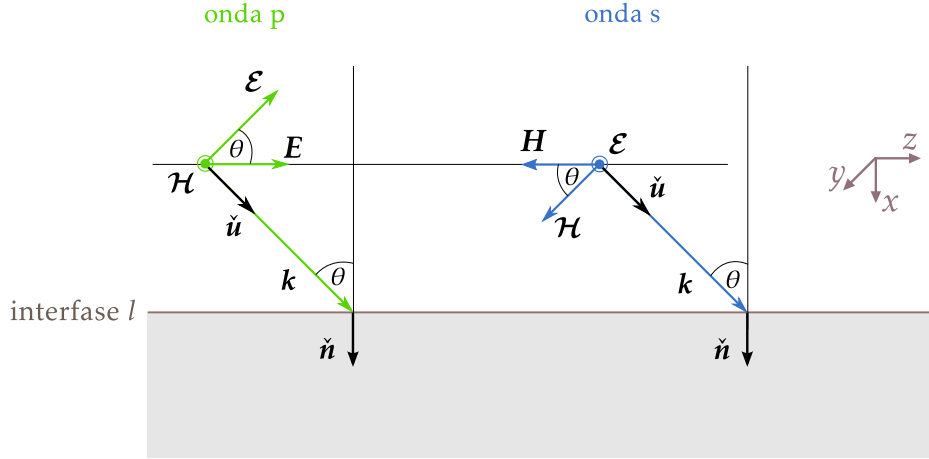
donde, en este caso,  $s = \cos \theta / \zeta$ . Multiplicando el vector normal por la condición (A4.37a) en forma vectorial y utilizando la Ecuación (A4.41) se tiene el sistema de condiciones para el caso de una onda polarizada tipo p:

$$s_j \mathbf{H}^+ - s_j \mathbf{H}^- = s_{j+1} \mathbf{H}'^+ - s_{j+1} \mathbf{H}'^- \quad (\text{A4.42a})$$

$$\mathbf{H}^+ + \mathbf{H}^- = \mathbf{H}'^+ + \mathbf{H}'^-. \quad (\text{A4.42b})$$

Los signos en negativos en las ecuaciones (A4.40b) y (A4.42a) se deben al carácter regresivo de la onda.





**Figura A4.4:** Esquema de las proyecciones de los campos eléctrico  $\mathcal{E}$  y magnético  $\mathcal{H}$  para ondas tipo p y s.  $\hat{n}$  es el vector normal a la superficie dada por la interfase  $j$ ,  $\mathbf{k} = \hat{u} k$  es el vector de onda,  $\hat{u}$  el vector unitario en la dirección de propagación y  $\theta$  el ángulo de incidencia.

#### A4.8.4. Coeficientes de reflexión y transmisión para una interfase

Las relaciones de amplitud y fase entre los campos de las ondas emergentes y los campos de aquellas que inciden en una interfase  $l$ , están determinadas por los coeficientes de Fresnel. Con simple álgebra, se deducen de las ecuaciones (A4.40) y (A4.42) las siguientes relaciones de amplitudes de los campos:

$$r_l = \frac{F^-}{F^+} = \frac{s_j - s_{j+1}}{s_j + s_{j+1}}$$

$$t_l = \frac{F'^+}{F^+} = \frac{2s_j}{s_j + s_{j+1}},$$

donde  $r_l$  y  $t_l$  se denominan coeficientes de Fresnel de reflexión y transmisión, respectivamente. Además,  $F = E$  para ondas tipo s, con  $s = \zeta \cos \theta$ , mientras que para ondas tipo p,  $F = H$  y  $s = \cos \theta / \zeta$ .

#### A4.8.5. Matriz de transferencia de una capa

De las expresiones (A4.40) y (A4.42) se define la **matriz característica** o de **transferencia**  $\Omega_j$  de una capa  $j$  como

$$\Omega_j = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ s_j & -s_j \end{bmatrix} \quad \text{para una onda s}$$

y

$$\Omega_j = \begin{bmatrix} s_j & -s_j \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{para una onda p}$$

donde la forma de  $s$  depende del tipo de la onda. La matriz  $\Omega$  satisface la definición de matriz identidad,  $\Omega_j \Omega_j^{-1} = I$ . Reescribiendo la relación de los campos entre capas sucesivas, (A4.40) y (A4.42), utilizando la matriz característica, se obtiene:

$$\Omega_j \begin{bmatrix} F_l^+ \\ F_l^- \end{bmatrix} = \Omega_{j+1} \begin{bmatrix} F_l'^+ \\ F_l'^- \end{bmatrix},$$

o en forma alternativa

$$\begin{bmatrix} F_l^+ \\ F_l^- \end{bmatrix} = \Delta_{j,j+1} \begin{bmatrix} F_l'^+ \\ F_l'^- \end{bmatrix}, \quad \Delta_{j,j+1} = \Omega_j^{-1} \Omega_{j+1}. \quad (\text{A4.43})$$

La Ecuación (A4.43) describe la relación que existe entre el campo incidente en la interfase  $l$  con el campo saliente de la misma. La matriz  $\Delta$  se denomina **matriz de transferencia** —también de transformación o refracción—. Esta matriz cumple la siguiente propiedad:  $\det\{\Delta_{j,j+1}\} = s_{j+1}/s_j$ .

#### A4.8.6. Matriz de propagación

Luego de cruzar la interfase  $l$ , la onda se propaga atravesando una distancia  $d_j$  de la capa correspondiente hasta alcanzar la próxima interfase. La distancia recorrida por una onda entre dos interfaces sucesivas  $l$  y  $l+1$  es igual al espesor de la capa  $j$  encerrada entre estas,  $d_j$ . Las ondas progresivas y regresivas de acuerdo a la Ecuación (A4.34) toman los valores:

$$\mathbf{F}'_l^+(0) = \mathbf{F}'_l^+ \quad (\text{A4.44a})$$

$$\mathbf{F}'_l^-(0) = \mathbf{F}'_l^- \quad (\text{A4.44b})$$

$$\mathbf{F}'_{l+1}^+(d) = \mathbf{F}'_{l+1}^+ \exp(i k_{x,j} d_j) \quad (\text{A4.44c})$$

$$\mathbf{F}'_{l+1}^-(d) = \mathbf{F}'_{l+1}^- \exp(-i k_{x,j} d_j). \quad (\text{A4.44d})$$

Combinando las ecuaciones (A4.44a) con (A4.44c) y (A4.44b) con (A4.44d) resulta:

$$\mathbf{F}'_l^+(0) = \mathbf{F}'_{l+1}^+(d) \exp(-i k_{x,j} d_j)$$

$$\mathbf{F}'_l^-(0) = \mathbf{F}'_{l+1}^-(d) \exp(i k_{x,j} d_j).$$

Escribiendo en forma matricial las ecuaciones anteriores para dos interfaces sucesivas  $l$  y  $l+1$ , se obtiene en forma general:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}'_l^+ \\ \mathbf{F}'_l^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-i\varphi_j} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi_j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{F}'_{l+1}^+ \\ \mathbf{F}'_{l+1}^- \end{bmatrix} = \Upsilon_j \begin{bmatrix} \mathbf{F}'_{l+1}^+ \\ \mathbf{F}'_{l+1}^- \end{bmatrix}, \quad \Upsilon_j = \begin{bmatrix} e^{-i\varphi_j} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi_j} \end{bmatrix} \quad (\text{A4.45})$$

donde —teniendo en cuenta la Ecuación (A4.31)—

$$\varphi_j = k_{x,j} d_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j d_j \cos \theta_j \quad (\text{A4.46})$$

es el ángulo de cambio de fase luego de atravesar la capa  $j$ , y  $d_j$  indica el espesor de la capa correspondiente al índice de refracción de la capa  $N_j$ . La matriz  $\Upsilon_j$  se denomina **matriz de propagación** o matriz de fase, la cual es unimodular:  $\det\{\Upsilon_j\} = 1$ .

#### A4.8.7. Matriz de transferencia del sistema

Una vez obtenidas las matrices que relacionan los campos de un lado y de otro de una interfase y su propagación a través de cada capa, estas se pueden combinar en una estructura de multicapas para obtener la matriz total de la estructura. Utilizando las ecuaciones (A4.43) y (A4.45) para un número total de capas  $M$ , se obtiene:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}'_1^+ \\ \mathbf{F}'_1^- \end{bmatrix} = \Delta_{0,1} \Upsilon_1 \Delta_{1,2} \Upsilon_2 \cdots \Delta_{M-1,M} \Upsilon_M \Delta_{M,M+1} \begin{bmatrix} \mathbf{F}'_M^+ \\ \mathbf{F}'_M^- \end{bmatrix}.$$

Se define la **matriz de transferencia del sistema**  $\Gamma$  a todo el producto de matrices del término de la derecha de la ecuación anterior que precede al vector columna. De esta manera,

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}'_1^+ \\ \mathbf{F}'_1^- \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^{j=M} \Delta_{j-1,j} \Upsilon_j \Delta_{j,j+1} \begin{bmatrix} \mathbf{F}'_M^+ \\ \mathbf{F}'_M^- \end{bmatrix} = \Gamma \begin{bmatrix} \mathbf{F}'_M^+ \\ \mathbf{F}'_M^- \end{bmatrix}. \quad (\text{A4.47})$$

La matriz  $\Gamma$  relaciona las componentes tangenciales de los campos  $\mathbf{F}^\pm$  en los extremos de la multicapa.

## A4.8.8. Matriz de interferencia

La **matriz de interferencia**  $\Phi_j$  para cualquiera de las dos polarizaciones se define como:

$$\Phi_j = \Omega_j Y_j \Omega_j^{-1} = \begin{bmatrix} \cos \varphi_j & -(i/s_j) \operatorname{sen} \varphi_j \\ -i s_j \operatorname{sen} \varphi_j & \cos \varphi_j \end{bmatrix}. \quad (\text{A4.48})$$

Esta matriz tiene determinante unitario y se la puede relacionar con la matriz de transferencia del sistema  $\Gamma$  como sigue:

$$\Gamma = \Omega_0^{-1} \left[ \prod_{j=1}^{j=M} \Phi_j \right] \Omega_{M+1} = \Omega_0^{-1} \Psi \Omega_{M+1}. \quad (\text{A4.49})$$

La matriz  $\Psi$  es la matriz de **interferencia del sistema** y establece la transformación de los campos tangenciales totales:

$$\Omega_0 \begin{bmatrix} \mathbf{F}_1^+ \\ \mathbf{F}_1^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}_1 \\ \mathbf{F}_1 \end{bmatrix} = \Psi \Omega_{M+1} \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{M+1}^+ \\ \mathbf{F}_{M+1}^- \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \mathbf{F}_1 \\ \mathbf{F}_1 \end{bmatrix} = \Psi \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{M+1} \\ \mathbf{F}_{M+1} \end{bmatrix}.$$

## A4.8.9. Coeficientes de reflexión y transmisión para múltiples interfases

Utilizando la teoría de matrices es posible calcular los coeficientes de reflexión, transmisión y absorción de una estructura de multicapas. Estos espectros pueden ser calculados a partir de la matriz de transferencia como de la matriz de interferencia.

Desarrollando la Ecuación (A4.47) con los elementos de la matriz  $\Gamma$ , se obtienen los coeficientes evaluados a partir de la matriz de transferencia:

$$\mathbf{F}_1^+ = \gamma_{1,1} \mathbf{F}_{M+1}^+ + \gamma_{1,2} \mathbf{F}_{M+1}^- \quad (\text{A4.50a})$$

$$\mathbf{F}_1^- = \gamma_{2,1} \mathbf{F}_{M+1}^+ + \gamma_{2,2} \mathbf{F}_{M+1}^-. \quad (\text{A4.50b})$$

los cuales pueden calcularse para ambas direcciones de la luz incidente. Considerando primero las ondas progresivas, se tiene que  $\mathbf{F}_{M+1}^- = 0$ , es decir, que luego de atravesar la última capa, la onda no experimenta ninguna reflexión. Luego, los coeficientes de reflexión  $\tilde{r}^+$  y de transmisión  $\tilde{t}^+$  están dados por

$$\tilde{r}^+ = \frac{\mathbf{F}_1^-}{\mathbf{F}_1^+} = \frac{\gamma_{2,1}}{\gamma_{1,1}}$$

$$\tilde{t}^+ = \frac{\mathbf{F}_{M+1}^+}{\mathbf{F}_1^+} = \frac{1}{\gamma_{1,1}}.$$

Tendiendo en cuenta que  $\Gamma$  está dada por el producto sucesivo de las matrices  $\Delta$  y  $Y$ , se encuentra que  $\det\{\Gamma\} = s_{M+1}/s_0$ . Esto conduce a la importante relación:

$$\tilde{t}^- = \frac{s_{M+1}}{s_0} \tilde{t}^+.$$

La relación que guarda la matriz de interferencia con la matriz de transferencia no es trivial, y de acuerdo a la Ecuación (A4.49) se obtienen los siguientes elementos de  $\Gamma$  en términos de los de  $\Psi$ :

$$\gamma_{1,1} = \frac{1}{2} (s_0 \psi_{1,1} + \psi_{2,1} + s_0 s_{M+1} \psi_{1,2} + s_{M+1} \psi_{2,2}) \quad (\text{A4.51a})$$

$$\gamma_{1,2} = \frac{1}{2} (s_0 \psi_{1,1} + \psi_{2,1} - s_0 s_{M+1} \psi_{1,2} - s_{M+1} \psi_{2,2}) \quad (\text{A4.51b})$$

$$\gamma_{2,1} = \frac{1}{2} (s_0 \psi_{1,1} - \psi_{2,1} + s_0 s_{M+1} \psi_{1,2} - s_{M+1} \psi_{2,2}) \quad (\text{A4.51c})$$

$$\gamma_{2,2} = \frac{1}{2} (s_0 \psi_{1,1} - \psi_{2,1} - s_0 s_{M+1} \psi_{1,2} - s_{M+1} \psi_{2,2}). \quad (\text{A4.51d})$$

De acuerdo a las ecuaciones (A4.51), los coeficientes de reflexión y transmisión evaluados a partir de la matriz de interferencia resultan:

$$\tilde{r}^+ = \frac{s_0 \psi_{1,1} - \psi_{2,1} + s_0 s_{M+1} \psi_{1,2} - s_{M+1} \psi_{2,2}}{s_0 \psi_{1,1} + s_0 s_{M+1} \psi_{1,2} + \psi_{2,1} + s_{M+1} \psi_{2,2}}, \quad (\text{A4.52a})$$

$$\tilde{t}^+ = \frac{2}{s_0 \psi_{1,1} + s_0 s_{M+1} \psi_{1,2} + \psi_{2,1} + s_{M+1} \psi_{2,2}}. \quad (\text{A4.52b})$$

#### A4.8.10. Reflectancia, transmitancia y absortancia

La reflectancia y transmitancia se pueden calcular a partir de los coeficientes de reflexión y transmisión derivados anteriormente:

$$R = \tilde{r}^\pm (\tilde{r}^\pm)^* \quad (\text{A4.53a})$$

$$T = s_0 s_{M+1} \tilde{t}^\pm (\tilde{t}^\pm)^*, \quad (\text{A4.53b})$$

donde el asterisco denota el complejo conjugado. La absortancia queda definida por la relación complementaria [7]:

$$A = 1 - T - R. \quad (\text{A4.54})$$

#### A4.8.11. Distribución del campo electromagnético

En las estructuras de multicapas la absorción de la radiación en cualquier punto está relacionada en forma directa con la intensidad del campo en dicho punto. El estudio de la distribución del campo permite analizar, entre otras cosas, el daño que provoca la radiación de un láser sobre las capas, en las cuales por medio de la absorción se transforma la energía incidente en calor [12–15]. Otros análisis demuestran que el aumento de la intensidad de campo dentro de microcavidades ópticas —en las frecuencias de resonancias— provoca una intensificación en las señales de infrarrojo y Raman. Esto último se puede aprovechar para estudiar modos vibracionales en forma más detallada, en particular aquellos modos débiles intrínsecamente [16].

Existen diversas maneras de calcular el campo electromagnético dentro de una multicapa. Aquí se presenta una forma en la que se utiliza el método matricial. En lugar de calcular el campo real, es conveniente determinar el cuadrado del campo normalizado, definido por:

$$I(x) = \frac{|\mathbf{F}(x)|^2}{|\mathbf{F}_1^+|^2}, \quad (\text{A4.55})$$

donde  $\mathbf{F}(x)$  es el campo total en la posición  $x$  dentro de la multicapa, y  $\mathbf{F}_1^+$  es el campo incidente de la onda progresiva. Suponiendo que se posiciona el origen  $x = 0$  en la primera capa de la estructura y considerando que la onda incide desde  $-x$  hacia  $+x$  en la multicapa —Figura A4.2—, la Ecuación (A4.50a) establece que  $\mathbf{F}'_{M+1} = 0$ , luego,

$$\mathbf{F}_1^+ = \gamma_{1,1} \mathbf{F}'_{M+1}$$

para la primera interfase. Es conveniente calcular la ecuación anterior en función de los elementos de la matriz  $\psi$  empleando la expresión (A4.51a).

El siguiente paso es calcular el campo en función de la posición  $x$ . Una forma sencilla de hacerlo es multiplicando la matriz  $\Psi$  de toda la multicapa por la matriz inversa de  $\Phi$  —Ecuación (A4.48)—. La inversa de  $\Phi$  se define como

$$\Xi_l = \begin{bmatrix} \cos \vartheta_l & (i/s_l) \sin \vartheta_l \\ i s_l \sin \vartheta_l & \cos \vartheta_l \end{bmatrix},$$

donde sus elementos varían para cada posición a través de la multicapa por medio del ángulo de cambio de fase  $\vartheta_l$ :

$$\vartheta_l = \frac{1}{h} \left( \frac{2\pi}{\lambda} N_l d_l \cos \theta_l \right).$$

El valor  $h$  representa el número de veces en el que se divide el ángulo de cambio de fase de cada capa para calcular el campo electromagnético en función de la posición  $x$  en el intervalo  $[0, h \cdot M]$ , donde  $M$  es el número de capas en la multicapa. Finalmente, se obtiene el producto

$$G(x) = \left( \prod_l^x \Xi_l \right) \Psi,$$

con el cual el campo en cada posición queda determinado por

$$\mathbf{F}(x) = [g_{1,1}(x) + g_{1,2}(x) s_{M+1}] \mathbf{F}_{M+1}^{l+},$$

donde  $g$  son elementos de la matriz  $G$ . Finalmente, la Ecuación (A4.55) toma la forma

$$I(x) = \frac{|g_{1,1}(x) + g_{1,2}(x) s_{M+1}|^2}{|y_{1,1}|^2}. \quad (\text{A4.56})$$

#### A4.8.12. Ondas de Bloch y estructura de bandas

Una onda en un medio periódico es similar al movimiento de los electrones en un sólido cristalino. Por lo tanto, la formulación matemática para la teoría de bandas en sólidos es idéntica a la de la propagación electromagnética en medios periódicos. Los conceptos básicos como ondas de Bloch, zonas de Brillouin, bandas prohibidas —*gap*—, también se utilizan en esta teoría.

Un medio periódico de capas es similar a una red unidimensional que es invariante ante la operación de traslación. Un período (equivalente a la celda unitaria en sólidos cristalinos)  $\Lambda$  está compuesto por la suma de los espesores de las dos capas con diferentes índices de refracción —siempre que existan dos tipos de materiales diferentes—. Un período comienza en una capa  $j$  y termina en una capa  $j + 1$ , encerrado por las interfases  $l$  y  $l + 2$ .

Las amplitudes de onda en una celda unidad de una multicapa periódica se pueden relacionar utilizando la teoría de matrices, mediante la expresión [9]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}_l^+ \\ \mathbf{F}_l^- \end{bmatrix} = \Delta_{j,j+1} Y_{j+1} \Delta_{j+1,j+2} Y_{j+2} \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{l+2}^+ \\ \mathbf{F}_{l+2}^- \end{bmatrix} = U \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{l+2}^+ \\ \mathbf{F}_{l+2}^- \end{bmatrix}.$$

La matriz  $U$  representa un operador de traslación de una celda unitaria. De acuerdo al teorema de Bloch —o de Floquet— una onda que se propaga en un medio periódico tiene la forma [14]

$$\mathbf{F}_K(x, z) = \mathbf{F}_K(x) e^{iKx} e^{iq_z z}$$

donde  $\mathbf{F}_K$  es periódico con período  $\Lambda$ :

$$\mathbf{F}_K(x + \Lambda) = \mathbf{F}_K(x). \quad (\text{A4.57})$$

La constante  $K$  se conoce como el vector de onda de Bloch. El problema aquí consiste en determinar  $K$ . La condición (A4.57) puede expresarse como la suma de ondas progresivas y regresivas en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}_l^+ \\ \mathbf{F}_l^- \end{bmatrix} = e^{-iK\Lambda} \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{l+2}^+ \\ \mathbf{F}_{l+2}^- \end{bmatrix}. \quad (\text{A4.58})$$

Combinando las ecuaciones (A4.57) y (A4.58) se observa que la onda de Bloch satisface la siguiente ecuación de autovalores:

$$U \begin{bmatrix} \mathbf{F}_l^+ \\ \mathbf{F}_l^- \end{bmatrix} = e^{iK\Lambda} \begin{bmatrix} \mathbf{F}_l^+ \\ \mathbf{F}_l^- \end{bmatrix}. \quad (\text{A4.59})$$

El factor de fase es el autovalor del operador de traslación  $U$ , y viene dado por

$$e^{\pm iK\Lambda} = \frac{1}{2} (u_{1,1} + u_{2,2}) \pm i \sqrt{1 - \left[ \frac{1}{2} (u_{1,1} + u_{2,2}) \right]^2}. \quad (\text{A4.60})$$

Los autovectores correspondientes a los autovalores (A4.60) se obtienen de (A4.59) y resultan tener los siguientes valores:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}_1^+ \\ \mathbf{F}_1^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{1,2} \\ e^{-iK\Lambda} - u_{1,1} \end{bmatrix} \quad (\text{A4.61})$$

multiplicados por una constante arbitraria [14]. Las ondas de Bloch que resultan de (A4.61) se consideran los autovectores de la matriz de traslación con autovalores  $e^{\pm iK\Lambda}$  dados por (A4.60). Los dos autovalores son inversos entre ellos puesto que la matriz  $U$  es unimodular. La expresión (A4.60) describe la relación de dispersión entre la frecuencia  $\omega$ , el vector de onda  $q_z$  y el vector de Bloch  $K$ , para la función de onda de Bloch

$$K(\omega, k_z) = \frac{1}{\Lambda} \arccos [\text{tr}(U)] = \frac{1}{\Lambda} \arccos \left[ \frac{1}{2} (u_{1,1} + u_{2,2}) \right]. \quad (\text{A4.62})$$

Observando la Ecuación (A4.62) se pueden distinguir tres tipos de regímenes [2, 17]. Cuando  $|2(u_{1,1} + u_{2,2})|^{-1} < 1$ , corresponde a un vector de onda  $K$  real y, por lo tanto, a una onda de Bloch que se propaga. En cambio, si  $|2(u_{1,1} + u_{2,2})|^{-1} > 1$ ,  $K = m\pi/\Lambda + iK_i$  y tiene una parte imaginaria, lo que implica que la onda de Bloch es evanescente. Estas ondas evanescentes se conocen como bandas prohibidas —*gap*— en un medio periódico. Los bordes de las bandas se encuentran en los regímenes donde  $|2(u_{1,1} + u_{2,2})|^{-1} = 1$ .

Desarrollando la expresión (A4.62), la relación de dispersión se puede expresar de la forma:

$$\cos(K\Lambda) = \frac{1}{2} \left[ 2 \cos \varphi_j \cos \varphi_{j+1} - \frac{(s_j^2 + s_{j+1}^2)}{s_j s_{j+1}} \sin \varphi_j \sin \varphi_{j+1} \right], \quad (\text{A4.63})$$

donde  $\varphi$  es el ángulo de cambio de fase dado por la Ecuación (A4.46). Esta forma de calcular la estructura de bandas es útil para multicapas que se repiten periódica e infinitamente.

#### A4.8.13. Matrices de dispersión

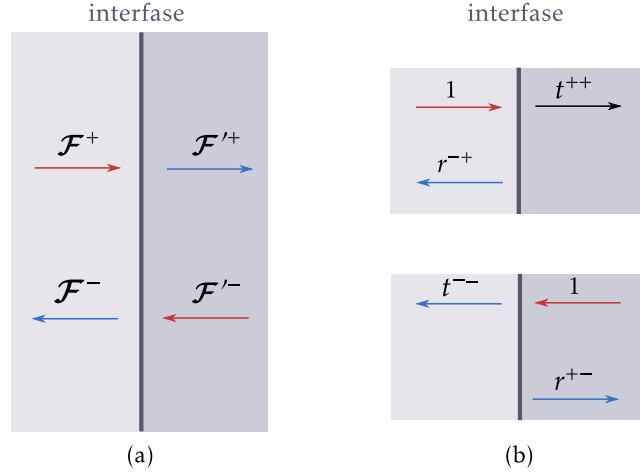
Una forma alternativa a las matrices de transferencia y de propagación presentadas en las secciones anteriores, es utilizar el método de las matrices de dispersión, o matriz  $X$  [2, 18]. Este método se usa para describir líneas de transmisión, circuitos de microondas y sistemas de dispersión.

La base del método de matrices de dispersión es expresar las ondas emergentes desde un centro de dispersión en función de las ondas incidentes al mismo. Considerando la Figura A4.5, las relaciones de dispersión requieren que las amplitudes satisfagan

$$\begin{aligned} \mathbf{F}'^+ &= t^{++} \mathbf{F}^+ + r^{+-} \mathbf{F}'^- \\ \mathbf{F}^- &= r^{-+} \mathbf{F}^+ + t^{--} \mathbf{F}'^- . \end{aligned}$$

En forma matricial el sistema anterior se reescribe como sigue:

$$\begin{bmatrix} 1 & -r^{+-} \\ 0 & t^{--} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{F}'^+ \\ \mathbf{F}'^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t^{++} & 0 \\ -r^{-+} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{F}^+ \\ \mathbf{F}^- \end{bmatrix} .$$



**Figura A4.5:** (a) Ondas incidente y emergente de una interfase. (b) Dispersión de las ondas incidentes en una interfase, donde los coeficientes  $t^{++}$ ,  $t^{--}$ ,  $r^{-+}$  y  $r^{+-}$  son los elementos de la matriz  $S$ .

de donde se obtiene:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}'^+ \\ \mathbf{F}'^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t^{++} - r^{+-} (t^{--})^{-1} r^{-+} & r^{+-} (t^{--})^{-1} \\ -(t^{--})^{-1} r^{-+} & (t^{--})^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{F}^+ \\ \mathbf{F}^- \end{bmatrix} = X \begin{bmatrix} \mathbf{F}^+ \\ \mathbf{F}^- \end{bmatrix}. \quad (\text{A4.64})$$

Combinando las ecuaciones (A4.43) y (A4.64), se obtienen las expresiones que relacionan la matriz de transferencia con la matriz de dispersión de una interfase y viceversa:

$$\Delta = \begin{bmatrix} t^{++} - r^{+-} (t^{--})^{-1} r^{-+} & r^{+-} (t^{--})^{-1} \\ -(t^{--})^{-1} r^{-+} & (t^{--})^{-1} \end{bmatrix}^{-1}$$

$$X = \begin{bmatrix} \delta_{1,1} - \delta_{1,2} \delta_{2,1}^{-1} \delta_{2,2}^{-1} & \delta_{1,2} \delta_{2,2}^{-1} \\ -\delta_{2,1} \delta_{2,2}^{-1} & \delta_{2,2}^{-1} \end{bmatrix}^{-1}.$$

Para una onda que atraviesa una capa homogénea de índice de refracción  $N$  y espesor  $d$ , la matriz de dispersión está dada por la siguiente expresión:

$$X = \begin{bmatrix} e^{-i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi} \end{bmatrix},$$

donde  $\varphi$  es el ángulo de cambio de fase. Esta última ecuación difiere de aquella donde se define la matriz de propagación dentro de una capa — $Y$ — en la Ecuación (A4.45).

#### A4.9. Conclusiones

Entre las ventajas del uso del método de matrices de transferencia —MMT— se puede citar:

- Es un algoritmo muy apropiado para cálculo de espectros de reflectancia y transmitancia de estructuras de multicapas.
- Es un método que soporta cualquier cantidad de capas dentro de la estructura, pudiendo ordenarse éstas capas de cualquier manera, no en forma periódica necesariamente. Incluso si es periódica puede estar compuesta por más de un par de capas.
- Puede tomar cualquier valor de índice de refracción dentro del campo complejo denotando la absorción o ganancia en el caso de un material con índice de refracción complejo negativo o positivo, respectivamente. Por otro lado, cuando el índice es real el material se comporta de manera ideal sin disipar energía —*lossless material*—.

- No existe restricción sobre los espesores de las capas.
- El MMT puede manejar estructuras con altos contrastes de índices de refracción en sus componentes, lo que permite simular estructuras de multicapas.

Por otro lado, algunas de las desventajas del MMT son:

- Asume que el plano perpendicular a la dirección de propagación es infinito, lo que implica que cada capa dentro de la multicapa se extiende infinitamente en ambas direcciones.
- El MMT calcula las amplitudes de los campos a través de la estructura propagándose desde una capa hacia otra por relaciones matriciales. De manera que depende de la velocidad de cálculo computacional y está limitada fuertemente por ésta.
- Otra desventaja es que está limitado a ondas que se propagan continuamente y no maneja pulsos de propagación. Para modelar pulsos de propagación, el MMT debe combinarse con la transformada de Fourier. Es por esto que los pulsos se modelan mejor utilizando otras técnicas como el método FDTD —*Finite Difference Time Domain*—.



## Referencias — 4

- [1] L. Novotny and B. Hetch. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [2] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of photonics*. John Wiley & Sons, 2nd. edition, 2007.
- [3] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics - Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Cambridge University Press, Cambridge, 7th. edition, 1999.
- [4] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, 3rd. edition, 1998.
- [5] Z. Knittl. *Optics of Thin Films (An Optical Multilayer Theory)*. John Wiley & Sons, Czechoslovakia, 1976.
- [6] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Course of theoretical physics - Electrodynamics of continuous media*, volume 8. Pergamon, 2nd. edition, 1984.
- [7] J. I. Cisneros. *Ondas Eletromagnéticas. Fundamentos e aplicações*. Editora da UNICAMP, Campinas, SP Brasil, 2001.
- [8] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan, and E. Van Stryland. *Handbook of Optics: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*, volume 4. McGraw-Hill Professional, 3rd. edition, 2009.
- [9] E. X. Pérez. *Design, fabrication and characterization of porous silicon multilayer optical devices*. PhD thesis, Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, 2007.
- [10] A. Yariv and P. Yeh. *Photonics: Optical electronics in modern communications*. Oxford University Press, 6th. edition, 2007.
- [11] H. A. Macleod. *Thin-film optical filters*. Taylor & Francis, 3rd. edition, 2001.
- [12] J. H. Apfel. Electric fields in multilayers at oblique incidence. *Applied Optics*, 15(10):2339, 1976. doi:10.1364/AO.15.002339.
- [13] J. H. Apfel. Optical coating design with reduced electric field intensity. *Applied Optics*, 16(7):1880, 1977. doi:10.1364/AO.16.001880.
- [14] O. Arnon and P. Baumeister. Electric field distribution and the reduction of laser damage in multilayers. *Applied Optics*, 19(11):1853, 1980. doi:10.1364/AO.19.001853.
- [15] F. Demichelis, E. Mezzetti-Minetti, and E. Tresso. Optimization of optical parameters and electric field distribution in multilayers. *Applied Optics*, 23(1):165, 1984. doi:10.1364/AO.23.000165.
- [16] G. Mattei, G. Marucci, and V. A. Yakovlev. Splitting of porous silicon microcavity mode due to the interaction with Si-H vibrations. *Materials Science and Engineering B*, 51(1-3):158, 1998. doi:10.1016/S0921-5107(97)00251-1.
- [17] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade. *Photonic crystals - Molding the flow of light*. Princeton University Press, 2nd. edition, 2008.
- [18] J. B. Pendry. Symmetry and transport of waves in one-dimensional disordered systems. *Advances in physics*, 43(4):461-542, 1994. doi:10.1080/00018739400101515.

# Capítulo 5

## Caracterización de películas delgadas simples de silicio poroso

### §5.1. Introducción

Las películas delgadas de silicio poroso —SP— con tamaños de poros menores a la longitud de onda de la luz de interés, ofrecen la oportunidad de diseñar el índice de refracción en el rango visible e infrarrojo del espectro electromagnético variando el parámetro de porosidad de la capa. La caracterización óptica de las películas delgadas simples —una sola capa porosa— de SP durante este trabajo es fundamental para determinar las dos propiedades más importantes de una capa —porosidad y espesor físico— en cuanto al diseño y fabricación de dispositivos ópticos complejos como las multicapas unidimensionales. En este capítulo se presentan los métodos de caracterización de las películas simples de silicio poroso con las que se desarrollaron los trabajos durante la tesis.

Se demostró que las multicapas de silicio poroso actúan como dispositivos dieléctricos —filtros ópticos o espejos— [1]. Además, se comprobó que alternando la densidad de corriente en forma periódica durante el ataque electroquímico de obleas de silicio dopadas tipo p —Si-p— se logra modular un patrón de porosidades. Otros tipos de multicapas fueron desarrollados durante la misma época con un método diferente, en el cual la corriente se mantiene constante durante el anodizado en sustratos con niveles de dopaje periódicos [2]. En el trabajo de tesis presentado aquí todas las multicapas se fabricaron mediante la modulación de la densidad de corriente controlada por computadora. Este método de preparación de las películas es el más simple, obteniéndose multicapas de buena calidad, como se describe en el Capítulo 6.

Las propiedades más importantes en cuanto a la óptica y fotónica del SP son la porosidad — $p$ — y el espesor físico — $d$ — de cada capa. Con la porosidad es posible determinar el índice de refracción efectivo complejo  $N$ , del cual su parte real — $\eta$ , Ec. (A4.23)— junto con el espesor físico definen el denominado espesor óptico de la estructura, definido como el producto  $\eta d$ . El espesor óptico es el parámetro a optimizar para lograr la interferencia óptica que otorgue una respuesta específica deseada de los dispositivos de multicapas.

La porosidad se define como la fracción hueca dentro de la capa de SP y se puede determinar directamente por medidas del peso de la capa. Esto es, primero se pesa la oblea antes del anodizado — $m_1$ — y justo después del anodizado — $m_2$ —. Luego, la capa porosa se disuelve en solución de KOH y se pesa la oblea remanente sin capa porosa — $m_3$ —. La porosidad está dada entonces por la relación siguiente:

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}. \quad (5.1)$$

Más aun, utilizando la densidad  $\rho$  del Si masivo —*bulk*— se puede estimar el espesor de la capa como sigue:

$$d = \frac{m_1 - m_3}{\rho S_p}, \quad (5.2)$$

donde  $S_p$  es el área superficial anodizada. Este método es quizás el más apropiado para medir la porosidad, sin embargo, tiene la desventaja de ser destructivo. Por otra parte, debido a que el tamaño de las obleas de Si sobre las que crece el SP es muy pequeño, la medición de los pesos en cada etapa se torna dificultosa.

Una forma alternativa de medir la porosidad y el espesor es indirectamente a través de los espectros de reflexión —o transmisión— de las capas porosas. Luego de fabricadas las películas, se miden sus espectros de reflectancia y se ajustan con el método de matrices descrito en el Capítulo 4. La idea es que el espesor óptico de cada capa produce un patrón de interferencia único, de esa manera, los parámetros que se ajusten al espectro medido serán los que mejor representan las propiedades ópticas de la película delgada analizada. Este tipo de problemas se denominan inversos, donde a partir de una determinada respuesta del material uno obtiene los parámetros que la componen. En general, durante el desarrollo de la tesis, siempre se ajustaron espectros de reflexión en preferencia a los de transmisión debido a que el coeficiente de extinción del silicio cristalino —Si-c— es relativamente alto dentro del rango visible del espectro. Para medir la transmisión, las películas porosas necesariamente deben removerse del sustrato de Si-c y ser transferidas a un sustrato transparente en el espectro de interés, excepto en el infrarrojo donde el Si-c es transparente —el valor de la banda prohibida de energía es 1.17 eV, Capítulo 1—.

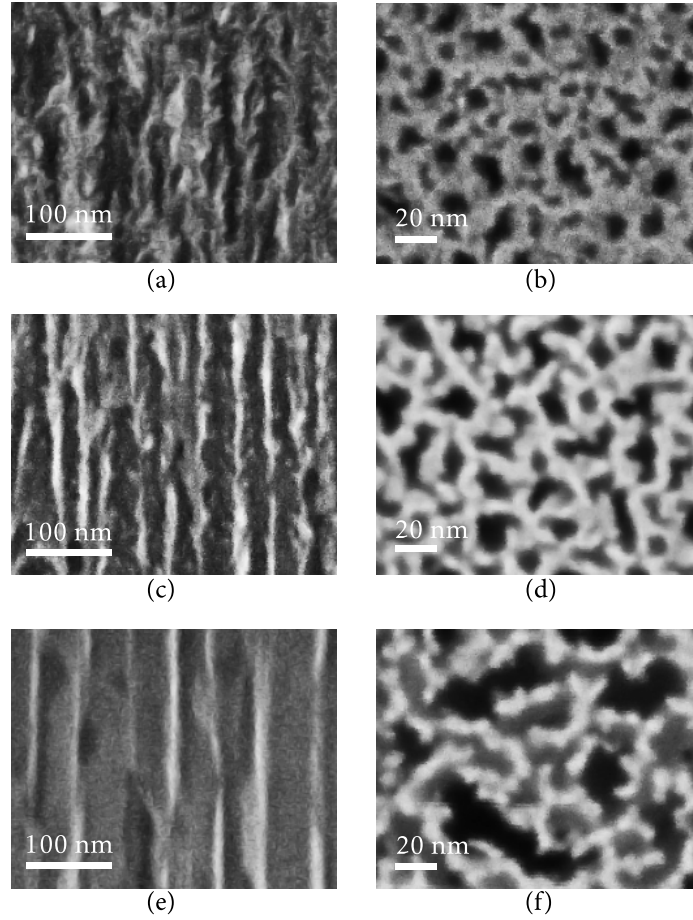
El espesor óptico  $\eta d$  se puede evaluar muy fácilmente a partir del patrón de interferencia del espectro de reflectancia de una capa porosa. La posición de los máximos de interferencia están dadas por la relación

$$\eta d = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{2(\lambda_m - \lambda_{m+1})}, \quad (5.3)$$

donde  $\lambda_m$  es la longitud de onda del  $m$ -ésimo máximo de reflexión. Si se conoce el espesor  $d$  de la película por algún método independiente, entonces  $\eta$  está dado por la relación del espesor óptico dividido  $d$ . Cuando la capa es muy fina —el patrón de interferencia presenta pocos extremos— o el material tiene una gran dispersión, otros métodos para evaluar el índice de refracción son utilizados. Además, la expresión (5.3) es válida para materiales cuyos índices de refracción presentan una variación muy pequeña con la longitud de onda, con muy poca absorción, o en el caso de capas muy gruesas, cuyos espectros presentan extremos separados por pequeños intervalos de longitud de onda. Una evaluación completa requiere una simulación o ajuste del espectro experimental [3–5].

## §5.2. Aspectos experimentales

En el Capítulo 3 se detallaron los procedimientos de fabricación de las películas porosas simples para cada tipo de oblea, junto con las celdas de anodizado y los métodos de limpieza general. En la Figura 5.1 se pueden observar imágenes en corte lateral de Microscopía de Barrido Electrónico —SEM— de películas delgadas de SP fabricadas con obleas de Si-p. El aspecto que presenta el SP es de tipo esponja para la estructura de menor densidad de corriente (a), mientras que en las fabricadas con mayores densidades de corrientes (c) y (e) se observa una estructura filamentosa con poros tipo cilindros tubulares y paredes de silicio. Las nanoestructuras remanentes de silicio tienen menor tamaño y mayor separación entre sí cuanto mayor es la densidad de corriente de anodizado. La estructura final de las capas porosas depende fuertemente de las condiciones de anodizado, especialmente de la densidad de corriente y de la iluminación. De las imágenes de la Figura 5.1 se puede obtener una tendencia de la variación del parámetro de porosidad —definido como la masa de silicio disuelta respecto de la oblea inicial donde el SP se formó— en función de la densidad de corriente, teniendo en cuenta que las capas se fabricaron bajo las mismas condiciones. Otro parámetro indirecto de la morfología es el área superficial, para el cual se han encontrado valores aproximados a  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$  [6, 7]. Si bien mayor porosidad indica mayor área superficial, la relación entre estos dos parámetros depende en forma muy detallada de la morfología y geometría —una capa con unos pocos poros grandes (c) puede tener la misma porosidad que una capa con estructura tipo esponja (a); sin embargo, esta última tiene mayor área superficial—. Por otro lado, en forma cualitativa de la Figura 5.1, se puede observar que para los estratos de capas fotografiados en vista superior, la densidad superficial de poros parece disminuir con el incremento de la densidad de corriente de anodizado.



**Figura 5.1:** Imágenes SEM de capas de silicio mesoporoso fabricadas a diferentes densidades de corriente, manteniendo fijo los parámetros de anodizado restantes. (a) vista corte lateral y (b) superior,  $J = 2.55 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; (c) vista corte lateral y (d) superior,  $J = 25.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; (e) vista corte lateral y (f) superior,  $J = 89.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### §5.3. Teorías de medio efectivo

Cuando la luz interactúa con nanoestructuras de un semiconductor —con un tamaño característico  $L$  y función dieléctrica  $\varepsilon_2$ — distribuido en un medio con función dieléctrica  $\varepsilon_1$  en el cual la longitud de onda  $\lambda \gg L$ , el compuesto heterogéneo se puede tratar como si fuese un medio homogéneo utilizando las teorías o aproximaciones de medio efectivo [8-10] —Figura 5.2—.

La función dieléctrica efectiva  $\varepsilon_{\text{ef}}$  está definida por [10, 11]

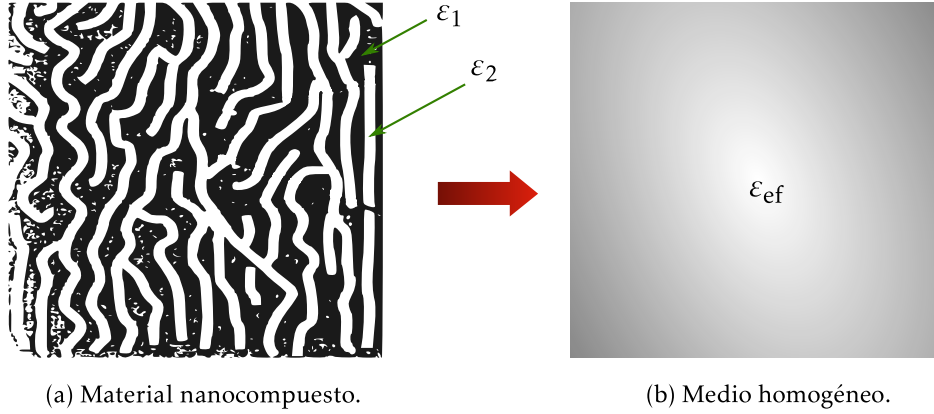
$$\varepsilon_{\text{ef}} = \frac{\langle \mathcal{D} \rangle}{\langle \mathcal{E} \rangle}, \quad (5.4)$$

donde  $\langle \mathcal{D} \rangle$  y  $\langle \mathcal{E} \rangle$  denotan los promedios espaciales del desplazamiento dieléctrico y del campo eléctrico, respectivamente. Para una mezcla binaria el desplazamiento eléctrico promediado sobre el volumen se puede calcular como sigue:

$$\langle \mathcal{D} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathcal{D} dV = \frac{1}{V} \left( \int_{V_1} \mathcal{D} dV_1 + \int_{V_2} \mathcal{D} dV_2 \right) = p \langle \mathcal{D} \rangle_1 + (1-p) \langle \mathcal{D} \rangle_2,$$

siendo  $\langle \mathcal{D} \rangle_1$  y  $\langle \mathcal{D} \rangle_2$  los campos de desplazamiento promediados dentro de cada región de los componentes que ocupan los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$ , respectivamente, y  $p = V_1/V$  es la fracción de volumen ocupada por el componente 1. De la misma forma, se obtiene el campo eléctrico promediado:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = p \langle \mathcal{E} \rangle_1 + (1-p) \langle \mathcal{E} \rangle_2.$$



**Figura 5.2:** Ilustración del concepto de medio efectivo. Cuando los tamaños característicos internos del nanocompuesto son mucho menores que la longitud de onda de la luz incidente, las dos fases mezcladas se pueden considerar como un simple medio o fase efectiva con una función dieléctrica efectiva promediando las funciones dieléctricas de cada material involucrado. La morfología del sistema define la forma en que se realiza el promediado.

Si los campos tienen la misma dirección en los dos medios, la función dieléctrica efectiva se puede expresar en términos de la relación de campos,  $\langle \mathcal{E} \rangle_1 / \langle \mathcal{E} \rangle_2$ . La relación de campos puede obtenerse resolviendo las ecuaciones de la electrostática  $\nabla \times \mathcal{E} = 0$  y  $\nabla \cdot \mathcal{D} = 0$ . Existen casos especiales para los cuales las reglas de mezcla conducen a expresiones simples que permiten el cálculo de compuestos con geometrías específicas. Algunas de estas reglas de mezcla se presentan a continuación.

#### §§5.3.1. Bergman

Una expresión general de la función dieléctrica efectiva para un sistema binario fue propuesta por Bergman. La representación de Bergman contiene el parámetro de porosidad y la denominada densidad espectral  $g(f, p)$  — $f$  es el factor de depolarización [11]—, que es una función de distribución normalizada de las resonancias geométricas [9]. Estas resonancias describen las interacciones eléctricas de las diferentes partes del sistema y están caracterizadas por la microtopología. La representación de Bergman de la función dieléctrica efectiva

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_1 \left\{ 1 - (1-p) \int_0^1 \frac{g(f, p)}{\left[ \frac{\epsilon_1}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right] - f} df \right\}$$

distingue la influencia de la topología y de las funciones dieléctricas de los componentes sobre el comportamiento efectivo del sistema. Puede apreciarse que  $g$  no depende del material, solo de la microtopología de la estructura. Esta representación de  $\epsilon_{ef}$  es general, sin embargo, tiene el inconveniente de que la densidad espectral no se puede explicitar en la mayoría de los casos. Varios intentos de parametrización de la función densidad espectral han sido reportados [12, 13]. El uso de esta representación otorga una descripción detallada de la topología interna del material, de todas maneras la falta de una función explícita para la densidad espectral es un obstáculo muy fuerte que requiere —como mínimo— un esfuerzo computacional muy grande. Es por ello, que la utilización de aproximaciones más simples —pero muy eficaces— son empleadas con mayor preferencia.

#### §§5.3.2. Maxwell-Garnett

La regla de mezcla Maxwell-Garnett [8, 9, 14]

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_1}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_1} = (1-p) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \quad (5.5)$$

es una de las más antiguas, y representa de buena manera sistemas diluidos —altas porosidades y partículas esféricas distanciadas entre sí—. La función de densidad espectral correspondiente está dada por:

$$g(f, p) = \delta\left(f - \frac{1-p}{3}\right),$$

donde  $\delta$  la función delta de Dirac.

### §§5.3.3. Bruggeman

Una de las ecuaciones más utilizadas es la que propuso Bruggeman, conocida también como aproximación de medio efectivo —EMA, del inglés *effective medium approximation*—:

$$p \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{ef}} + (1-p) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{ef}} = 0. \quad (5.6)$$

Esta teoría supone que todos los poros o las islas de material masivo experimentan un campo medio equivalente, en el cual estas islas están conectadas cuando la porosidad es menor al 66 % [8, 9, 14]. La función de densidad espectral para la regla de Bruggeman viene dada por la expresión:

$$g(f, p) = \frac{3p-1}{2p} \delta(f) \mathcal{U}(3p-1) + \frac{3}{4\pi p f} \sqrt{(f-f^-)(f^+-f)} \mathcal{U}(f-f^-) \mathcal{U}(f^+-f),$$

donde

$$f^\pm = \frac{1}{3} \left(1 + p \pm 2\sqrt{2p - 2p^2}\right),$$

y  $\mathcal{U}$  es la función escalón.

### §§5.3.4. Looyenga-Landau-Lifshitz

La teoría de medio efectivo de Looyenga está descrita por la siguiente ecuación:

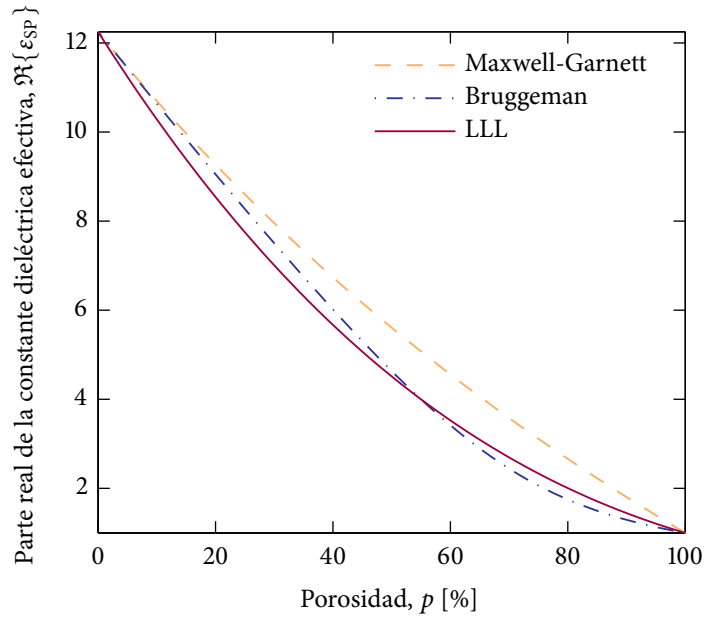
$$\varepsilon_{ef}^{(1/3)} = p \varepsilon_1^{(1/3)} + (1-p) \varepsilon_2^{(1/3)}. \quad (5.7)$$

Esta fórmula fue propuesta por Landau-Lifshitz [15] en forma independiente, y representa un caso similar al de Bruggeman con la diferencia que para Looyenga la percolación es distinta de cero para cualquier valor de porosidad haciendo la expresión válida para redes muy porosas [8, 9, 14]. Su función densidad espectral tiene la siguiente forma:

$$g(f, p) = p^2 \delta(f) + \frac{3\sqrt{3}}{2\pi} \left[ (1-p)^2 \left| \frac{f-1}{f} \right|^{1/3} + p(1-p) \left| \frac{f-1}{f} \right|^{2/3} \right].$$

En la Figura 5.3 puede observarse una comparación entre las tres últimas teorías de medio efectivo, para un compuesto binario con constantes dieléctricas  $\varepsilon_1 = 1$  y  $\varepsilon_2 = 12.25$ , respectivamente, donde  $\varepsilon_2$  es la parte real de la constante dieléctrica del Si masivo para frecuencia cero. Es importante notar que las expresiones de Bruggeman y Looyenga son simétricas, esto es, si intercambiamos los índices 1 y 2, el comportamiento no se ve afectado. Por el contrario, la ecuación de Maxwell-Garnett es asimétrica y se ve afectada por el intercambio de índices. Estas reglas de mezcla establecen que la función dieléctrica compleja efectiva  $\varepsilon_{ef}$  del SP está acotada por los valores de la función dieléctrica de los medios individuales involucrados en el nanocompuesto, a una determinada longitud de onda.

Las tres teorías mencionadas aquí son las más utilizadas para la obtención de las propiedades ópticas de los semiconductores porosos. Sin embargo, varios autores han sugerido que la aproximación de LLL es la más precisa para modelar el silicio mesoporoso [16] —tamaño de poros entre 2 y 50 nm—.



**Figura 5.3:** Comparación de las reglas de mezcla de las Ecuaciones (5.5)–(5.7) en función de la porosidad, para un sistema binario con constantes dieléctricas  $\epsilon_1 = 1$  y  $\epsilon_2 = 12.25$ .

El principal cuestionamiento a estas aproximaciones está dirigido hacia la falta de una descripción concreta sobre las geometrías internas de las estructuras. Existen modelos más sofisticados que las expresiones (5.5)–(5.7), los cuales tienen en cuenta la forma de las microestructuras a través de los denominados factores de depolarización [17]. En la Referencia [18] se reporta el uso de las teorías de medio efectivo en forma híbrida integrando varias aproximaciones. Estudios más detallados incorporan la anisotropía del cristal a través del tensor dieléctrico efectivo [19]. Más allá de estas cuestiones, el uso de las expresiones mencionadas es válido y otorga buenos resultados cuando se desean diseñar multicapas complejas, donde el parámetro más importante —el espesor óptico— es bien reproducido.

Debido a que el Si masivo —*bulk*— es un material dispersivo y absorbente, su función dieléctrica es compleja y depende de la longitud de onda incidente, por lo tanto, la función dieléctrica del SP también lo será. Para los cálculos de la función dieléctrica del SP es necesario disponer de los valores de las funciones dieléctricas del Si masivo y del aire o del material dentro de los poros. La función dieléctrica del Si masivo está ampliamente reportada en la literatura [20] —Figura 5.4—, mientras que el valor de la función dieléctrica del aire adopta el valor 1 para todas las longitudes de onda.

En el contexto de esta tesis, el cálculo del índice de refracción mediante teorías de medio efectivo se realizó siempre utilizando la expresión de Looyenga-Landau-Lifshitz —LLL—. Por lo tanto, cierto error en las predicciones puede estar relacionado con alguna falla debido a diferentes microtopologías de las capas porosas que el modelo no alcanza a describir de manera perfecta. Se debe tener en cuenta que las tres expresiones (5.5)–(5.7) involucran la porosidad sin tener en cuenta la topología, en consecuencia, el parámetro  $p$  no contiene información acerca de la estructura interna. En los ajustes de espectros de reflexión de una capa simple, el valor de porosidad obtenido con el modelo de Looyenga puede diferir de aquel que resulta de Bruggeman. Por lo tanto, una vez adoptado un modelo —es decir, un valor de porosidad— para determinadas condiciones de preparación, se lo debe respetar para eventuales diseños de multicapas.

#### §5.4. Modelo de parametrización

Otra forma de obtener el índice de refracción sin utilizar las teorías de medio efectivo fue propuesta por [21]. El método se basa en la construcción del índice de refracción — $\eta$ — en forma paramétrica, donde

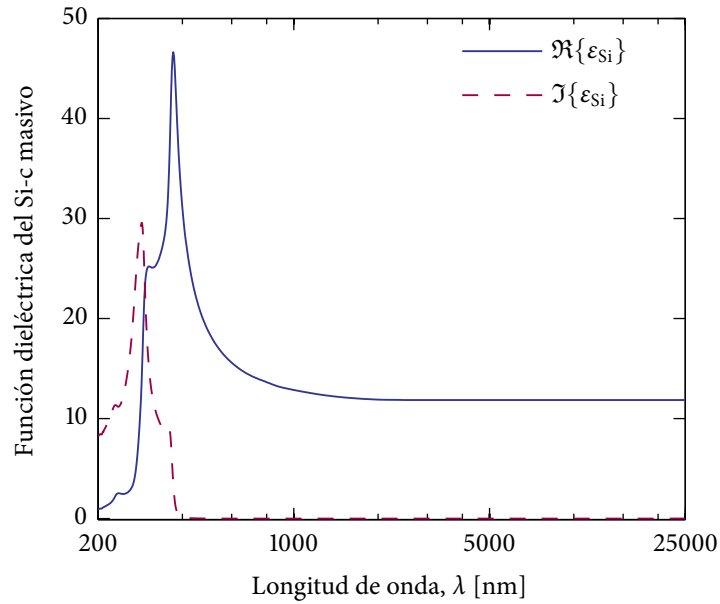


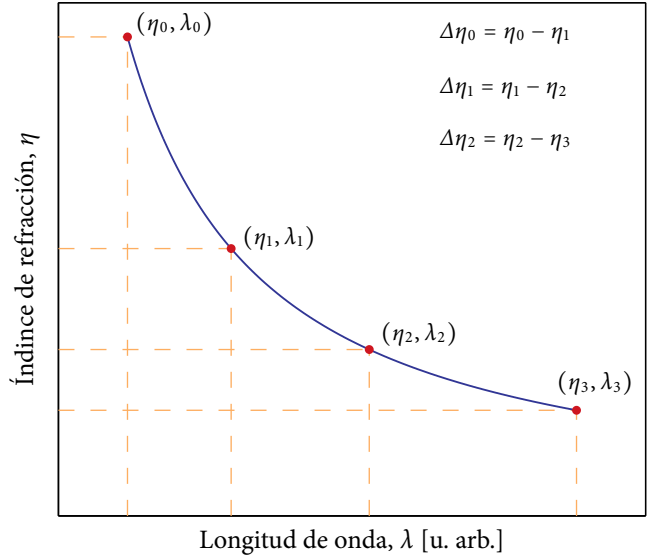
Figura 5.4: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica del Si-c, adaptadas de la Referencia [20]. La escala del eje de longitudes de onda es logarítmica.

se dan valores de índices de refracción para ciertas longitudes de onda y se interpola entre esos puntos para obtener los valores en los puntos restantes de la curva —Figura 5.5—. Por otro lado, el coeficiente de extinción  $\kappa$  se deja como parámetro libre, es decir, que no se le impone ninguna expresión matemática para describirlo. Los ajustes que se obtienen con este modelo resultan mejores que aquellos que se obtienen con la teoría de LLL, y una característica importante es que no depende de la porosidad. La mayor cantidad de parámetros libres en el procedimiento de ajuste con el modelo de parametrización claramente evidencia el mejor resultado. Con el índice de refracción calculado es factible obtener la porosidad utilizando alguna aproximación descrita anteriormente. Una de las desventajas que presenta este modelo es que al ser un modelo de parametrización, las curvas de  $\eta$  y  $\kappa$  pueden resultar no tan suaves como las obtenidas con los modelos de medio efectivo. Más aun, si no se restringe el coeficiente de extinción, este puede resultar negativo para algunas longitudes de onda, lo cual es inaceptable para el tipo de material que se trata de describir. Otra desventaja es el mayor tiempo de cálculo necesario para el ajuste —comparado con las teorías de medio efectivo—, que es fuertemente afectado por la mayor cantidad de parámetros y la rutina de interpolación. Hay que notar que, si bien el ajuste es mejor, esta técnica no contiene información nueva acerca de las propiedades del material. Sin embargo, para la obtención de multicapas este método también es eficaz debido a que el factor fundamental —espesor óptico— es un parámetro muy robusto. Una situación en la que resulta de interés el uso de la parametrización del índice de refracción, es cuando dentro de los poros hay alguna sustancia con índice de refracción desconocido. Esto es así, debido a que el modelo de parametrización determina un índice de refracción efectivo o equivalente, sin tener información acerca de los materiales que constituyen el medio homogéneo, y además no requiere conocimiento del parámetro de porosidad. El modelo fue puesto a prueba y los resultados de espesores ópticos coinciden aproximadamente con aquellos obtenidos para el modelo de LLL.

### §5.5. Procedimiento para los ajustes de espectros de reflectancia

Como se mencionó previamente es posible determinar los parámetros —porosidad y espesor físico— que mejor describen una capa porosa mediante el ajuste del espectro de reflectancia medido correspondiente a esa capa. Para una comparación entre los espectros de reflexión medido y simulado es imprescindible tener una referencia al momento de medir. Para ello, en cada medición se fija el 100 % de reflexión con un





**Figura 5.5:** Esquema de la dependencia del índice de refracción  $\eta$  con la longitud de onda de acuerdo al modelo de parametrización. Los parámetros de ajustes son las diferencias entre los índices de refracción en cada longitud de onda específica. El cálculo de la curva se completa mediante interpolación.

espejo de aluminio —Al—. Luego, se toman los espectros de la oblea de Si-c — $R_{Si}/R_{Al}$ — y de la película porosa crecida sobre ese tipo de oblea — $R_{SP}/R_{Al}$ —. De esta manera, cada espectro está referenciado al 100 % de reflexión del aluminio. Dividiendo  $(R_{SP}/R_{Al})/(R_{Si}/R_{Al})$ , se obtiene la reflexión medida de la capa porosa dividida la del Si-c,  $R_{SP}/R_{Si}$ . Utilizando como dato un espectro de reflexión del Si-c reportado en la literatura [20, 22] — $R_{Si}^{teórica}$ —, es posible obtener el espectro absoluto de reflectancia  $R_{SP}$  de una capa de SP multiplicando  $(R_{SP}/R_{Si})R_{Si}^{teórica}$ . Los ajustes se realizan sobre los espectros de reflectancia absolutos. La referencia del 100 % del Al se justifica por su alta reflexión, aprovechando la intensidad de la lámpara en todo el rango de longitudes de onda. Para evitar inconvenientes de rugosidad superficial con la referencia de Al, en cada ocasión se mide, además de la capa porosa, una oblea de Si la cual posee una superficie pulida en al menos una de sus caras. En la Figura 5.6 se presenta el espectro de reflectancia del Si cristalino a incidencia normal. Se debe tener presente que cuando se miden los espectros  $(R_{SP}/R_{Al})$  y  $(R_{Si}/R_{Al})$  con un ángulo de incidencia distinto de cero, la reflectancia del Si-c  $R_{Si}^{teórica}$  también debe estar medida con el mismo ángulo. Si bien no están fácilmente disponibles en la literatura los datos de  $R_{Si}^{teórica}$  en función del ángulo de incidencia, se puede utilizar la función dieléctrica compleja medida —Figura 5.4—, junto con las expresiones (A4.25) y (A4.27) contemplando el ángulo y la polarización de la luz de incidencia mediante la teoría de matrices descrita en el Capítulo 4.

### §§5.5.1. Algoritmos de optimización utilizados

Para realizar los ajustes de los espectros de reflectancia se desarrollaron códigos computacionales que permiten el ingreso de los espectros de reflectancia medidos, y devuelven los parámetros de porosidad y espesor físico ajustados. La función de mérito utilizada para la optimización es el valor medio de la diferencia absoluta entre la reflectancia medida menos la predicha por el ajuste. Para los procedimientos de optimización a lo largo de la tesis se utilizaron algoritmos de uso convencional como algoritmos genéticos, recocido simulado, y el algoritmo de Nelder-Mead [23, 24]. Los dos primeros son algoritmos evolutivos que se emplean en general para la búsqueda de mínimos de funciones con un número de variables relativamente grandes. Como aquí las variables a determinar son sólo dos, la mayoría de los cálculos se realizaron partiendo de un espacio de soluciones dado para las dos variables y calculando el mínimo de la función mérito. Luego, los valores que se obtienen de este cálculo primitivo se ingresan como semilla en el algoritmo de Nelder-Mead para que este otorgue el par de valores finales de porosidad y de

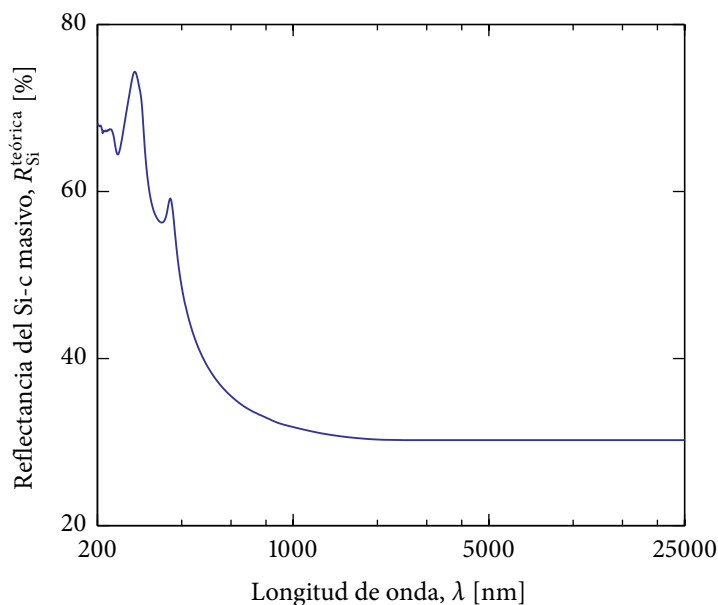


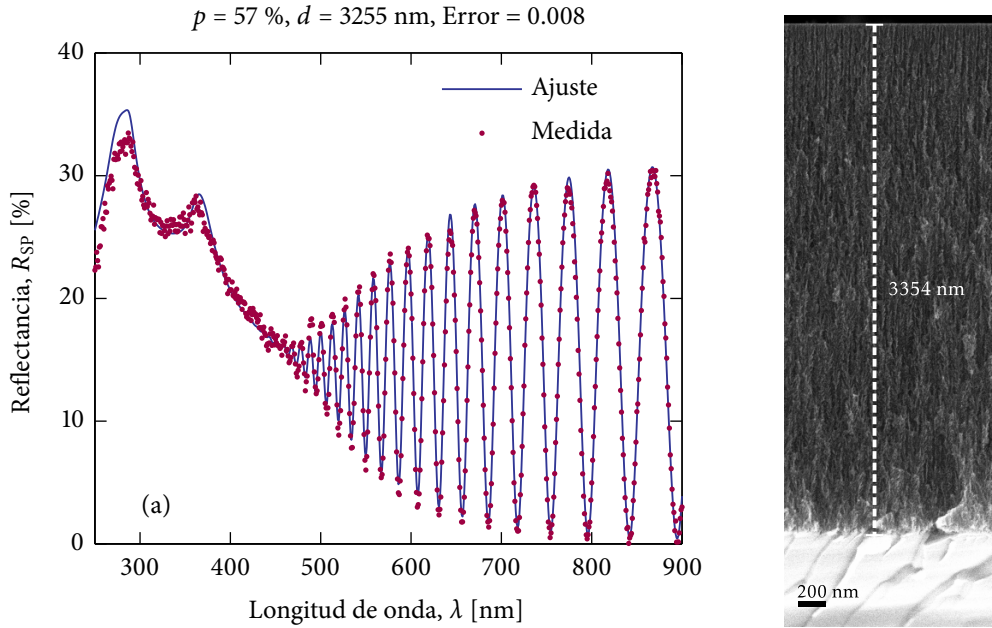
Figura 5.6: Reflectancia del Si-c a ángulo de incidencia normal, adaptada de la Referencia [22]. La escala del eje de longitudes de onda es logarítmica.

espesor físico. A continuación se describen brevemente estos tres algoritmos:

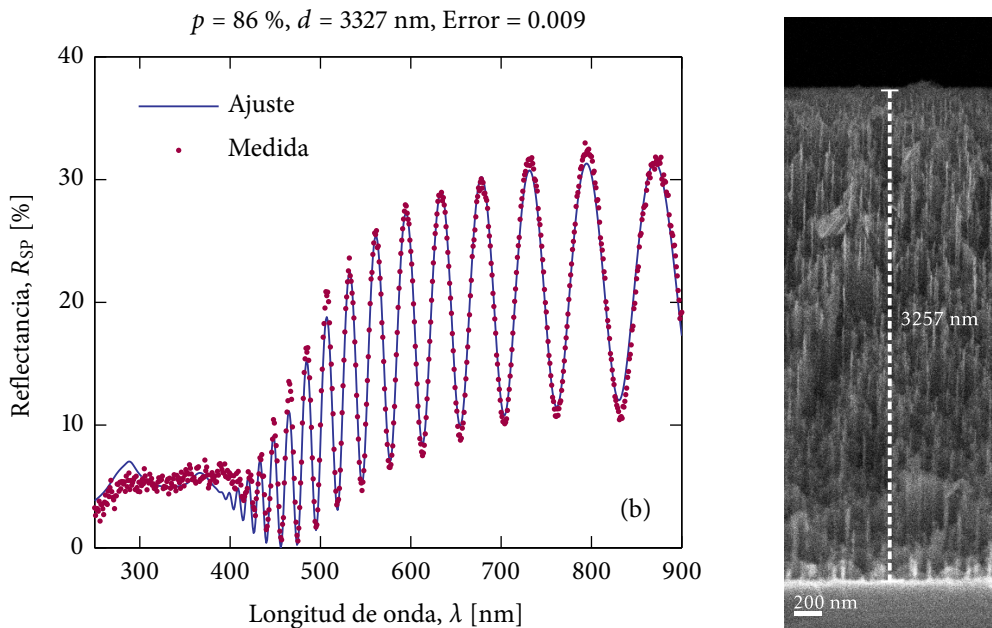
**Algoritmo genético.** Un algoritmo genético —AG— es un método que se utiliza para la resolución de problemas de optimización que está basado en la selección natural, el proceso que conduce la evolución biológica. El AG modifica repetidamente una población de soluciones compuestas por individuos —variables del problema—. En cada paso, selecciona individuos en forma aleatoria de la población actual para ser los productores de la próxima generación —equivalente a seleccionar padres para formar hijos—, de forma tal de que sobre sucesivas generaciones la población evolucione hacia una solución óptima. Es un algoritmo muy robusto y se aplica a problemas mal condicionados, o incluso a problemas con funciones son discontinuas, no diferenciables, estocásticas o altamente no lineales.

**Recocido simulado.** El algoritmo recocido simulado —SA, del inglés *Simulated Annealing*— es un método para resolver problemas de optimización con múltiples variables. El método modela el calentamiento de un material, y luego comienza a disminuir su temperatura gradualmente para disminuir los defectos, minimizando así la energía del sistema. En cada iteración del algoritmo SA se genera un nuevo punto en forma aleatoria. La distancia entre este último punto y el actual está basada en una distribución de probabilidad con una escala proporcional a la temperatura. El algoritmo acepta todos los puntos que disminuyan el valor objetivo de la función mérito, y además, acepta algunos puntos que incrementan el valor objetivo con cierta probabilidad. De esta forma, aceptando los puntos que producen un error mayor, el algoritmo evita detenerse en mínimos espurios o locales y explora regiones más grandes en busca de posibles soluciones. A medida que la temperatura decrece el algoritmo reduce la extensión de la búsqueda para converger a un valor mínimo.

**Nelder-Mead.** El método de Nelder-Mead es una técnica de búsqueda directa que prescinde del uso de gradientes. Si  $u$  es la longitud del vector inicial  $x$ , un *simplex* en el espacio  $u$ -dimensional es caracterizado por los  $u + 1$  vectores distintivos, que son sus vértices. En un espacio bidimensional un *simplex* es un triángulo, en un espacio tridimensional un *simplex* es una pirámide. En cada paso de la búsqueda se genera un nuevo punto dentro o cerca del *simplex* actual. El valor de función del nuevo punto es comparado con los valores de función de los vértices del *simplex* y, generalmente,



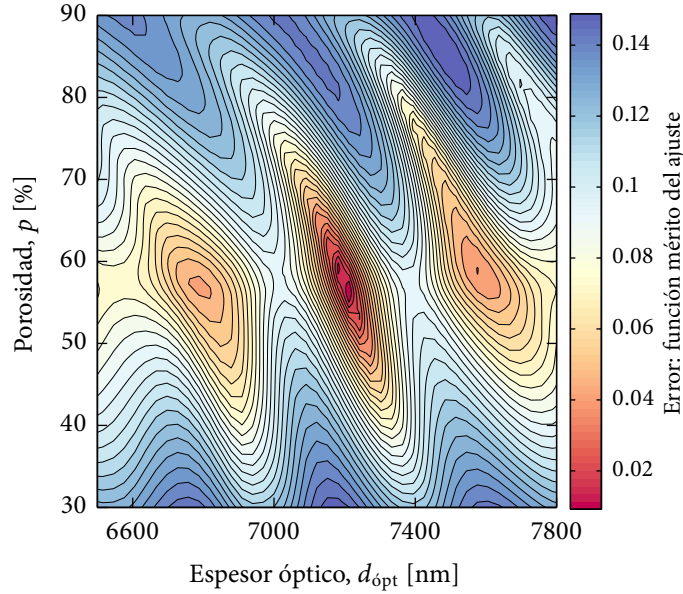
**Figura 5.7:** Espectro de reflectancia medido y ajustado para una capa porosa fabricada por anodizado electroquímico de Si-p usando una densidad de corriente de  $12.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  durante 402 s. Se pueden observar en el título de la figura, los valores de porosidad, espesor físico y el error medio absoluto de la diferencia entre ambos espectros. A la derecha se observa una imagen SEM en corte lateral de la película, con el valor medido del espesor, utilizando la escala del microscopio.



**Figura 5.8:** Espectro de reflectancia medido y ajustado para una película de SP fabricada por anodizado electroquímico de Si-p empleando una densidad de corriente de  $76.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  durante 96 s. Los valores de porosidad y espesor físico y el error medio absoluto de la diferencia entre ambos espectros obtenidos del ajuste se presentan en la parte superior. A la derecha se observa una imagen SEM en corte lateral de la película, en la que se indica el espesor medido con la escala del microscopio.

uno de los vértices es reemplazado por el nuevo punto, dando lugar a un nuevo *simplex*. Este paso es repetido hasta que el tamaño del *simplex* es menor que el valor de tolerancia especificado.

En las Figuras 5.7 y 5.8 se pueden observar comparaciones entre dos espectros de reflectancia medidos y sus correspondientes ajustes. Los espectros se midieron a un ángulo de incidencia igual a  $5^\circ$ , y corresponden



**Figura 5.9:** Mapa de errores para el ajuste de la Figura 5.7. El error está definido como el valor medio de la diferencia absoluta de la reflectancia medida con respecto a la predicha por el ajuste.

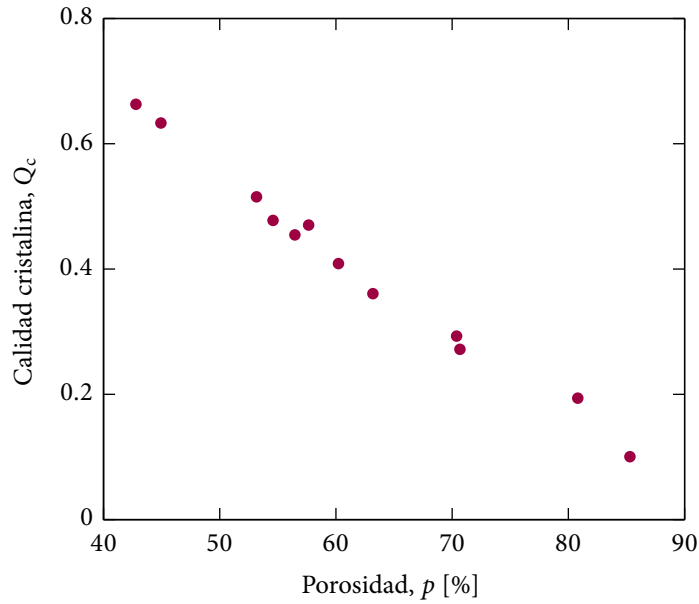
a películas delgadas de SP fabricadas por anodizado electroquímico de obleas de Si-p como se describe en el Capítulo 3, usando densidades de corrientes de  $12.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  y  $76.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  durante 402 s y 96 s, respectivamente. Se escogieron estas dos películas debido a que se prepararon con densidades de corrientes extremas para el proceso de anodizado de este tipo de obleas. A la derecha de cada espectro de reflectancia de las Figuras 5.7 y 5.8 se pueden observar imágenes SEM en corte lateral de las dos películas, con el espesor medido a partir de la escala dada por el microscopio electrónico. Puede observarse que los espesores en las imágenes difieren en un 2 a 3 % respecto a aquellos devueltos por los ajustes. Esta diferencia puede deberse a que el valor de porosidad determinado por el ajuste no es exactamente el que corresponde a la capa porosa, teniendo en cuenta que la porosidad obtenida por medios ópticos es en general distinta de la obtenida por mediciones gravimétricas directas [25]. Es posible que debido a este efecto, la combinación de porosidad y espesor físico ajustada deba acomodarse a fin de mantener un espesor óptico que defina tanto el patrón de interferencia de la reflectancia como la región ultravioleta, a expensas de variaciones de los valores reales de los dos parámetros. Existe una relación aleatoria entre el error porcentual, definido como la diferencia entre el espesor medido con el microscopio y el ajustado con el programa. El rango de errores ajustados —tomado como la media absoluta de la diferencia entre el espectro medido y el predicho por el ajuste— oscila entre 0.8 % y 1.6 % para un rango de capas de SP fabricadas entre 2 y 70  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , lo que se corresponde dentro de un rango de errores porcentuales en el espesor del 2 % a 9 %.

Teniendo dos parámetros libres en el ajuste es posible realizar un mapa de contorno del error en función de estos dos parámetros. Sin embargo, el mapa resulta mejor visualizado cuando se lo expone frente a la porosidad y al espesor óptico —que se denominará  $d_{\text{ópt}} = \eta d$ —, donde este último puede ser definido utilizando el modelo de LLL como sigue:

$$d_{\text{ópt}} = d \left[ p + (1 - p) \eta_{\text{Si}}^{2/3} \right]^{3/2}. \quad (5.8)$$

Para que el espesor óptico así definido tenga significado, sólo debe considerarse la parte real del índice de refracción del silicio cristalino  $\eta_{\text{Si}}$ .

En la Figura 5.9 se puede observar el mapa de errores para el ajuste de la Figura 5.7, en función de los parámetros de porosidad y de espesor óptico. El error presenta un mínimo en un punto del espacio de estos parámetros. Esto se puede entender teniendo en cuenta que la posición del mínimo de reflectancia depende del espesor óptico de la capa dieléctrica [26] —además, el valor de reflectancia en el mínimo



**Figura 5.10:** Factor de calidad cristalina de películas delgadas de SP en función de la porosidad. Los valores de porosidad resultan del procedimiento de ajuste de los espectros de reflexión de las diferentes capas fabricadas con diferentes densidades de corriente.

depende de la relación entre índices de refracción—. Este hecho queda evidenciado eligiendo como grupo de parámetros para realizar el ajuste, la porosidad y el espesor óptico. Para el caso de la Figura 5.9 se utilizó como  $\eta_{Si}$  la parte real del promedio del índice de refracción complejo del silicio.

A partir de los ajustes de los espectros de reflectancia es posible realizar una caracterización del SP en película delgada simple, y utilizar esta información para el diseño y fabricación de multicapas unidimensionales de SP con distintos tipos de estructuras.

#### §5.5.2. Calidad cristalina

Comparando los espectros de reflexión de las capas porosas con el espectro del Si-c se observa que los picos correspondientes a las transiciones ópticas desde las bandas de valencia hacia las bandas de conducción en 275 nm y 365 nm [27], disminuyen su amplitud. Esto se debe a la pérdida de calidad cristalina  $Q_c$  en el material poroso respecto al Si-c. La calidad cristalina se puede definir como:

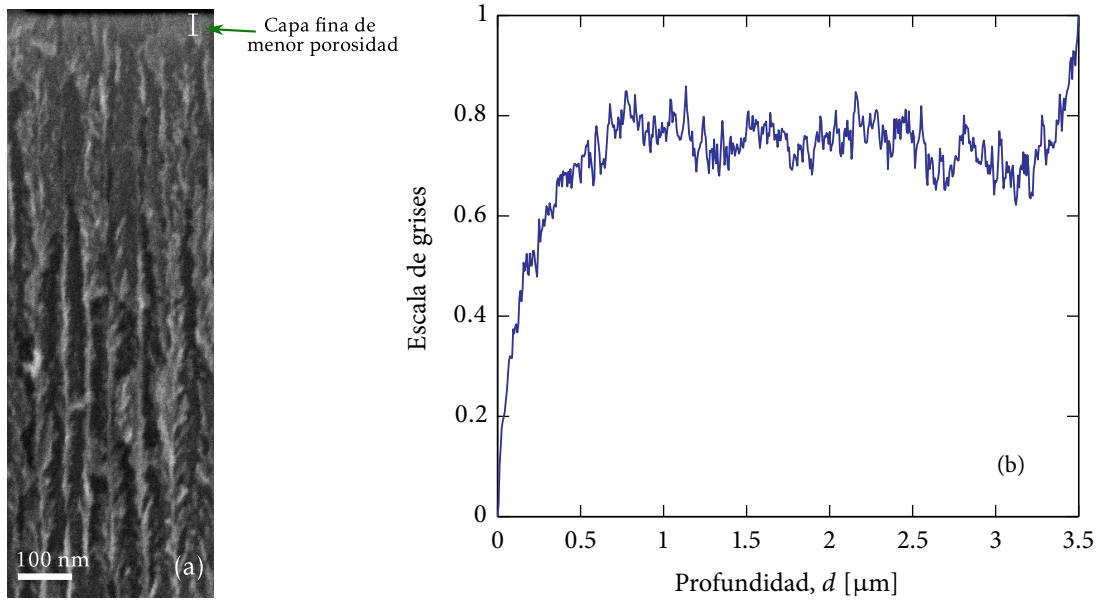
$$Q_c = \frac{1}{2} \left[ \frac{R_{SP}(275 \text{ nm})}{R_{Si}(275 \text{ nm})} + \frac{R_{SP}(365 \text{ nm})}{R_{Si}(365 \text{ nm})} \right],$$

donde  $R_{SP}$  y  $R_{Si}$  son los valores de reflectancia del SP y del Si-c a las longitudes de onda indicadas [28]. En la Figura 5.10 se observa que  $Q_c$  decrece monótonamente con la porosidad. Los valores de porosidad se obtuvieron del proceso de ajuste de los espectros de reflectancia de las capas porosas fabricadas a distintas densidades de corriente a partir de obleas de Si-c dopado tipo p.

#### §5.6. Análisis de la porosidad

En la Sección §2.7 se describió la influencia de varios parámetros de fabricación sobre las propiedades del SP. Como puede apreciarse la cantidad de variables a controlar durante el proceso de anodizado es excesiva. Sin embargo, existen tres parámetros mínimos que son necesarios controlar: la densidad de corriente, el tiempo de anodizado y la concentración de electrolito.

La Figura 5.11a muestra una micrografía en corte lateral de una capa porosa simple de SP fabricada en idénticas condiciones de operación que las capas de las Figuras 5.7 y 5.8, utilizando una densidad de corriente de  $25.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Se puede apreciar en la imagen SEM una pequeña zona donde la densidad de

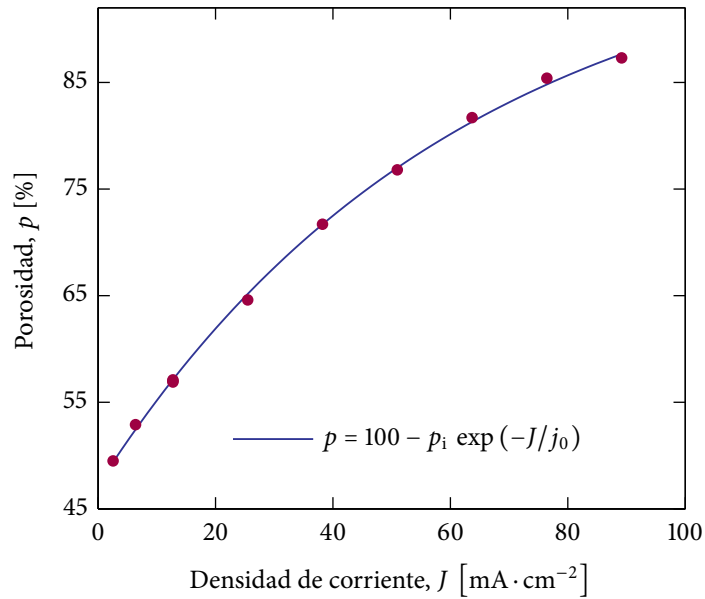


**Figura 5.11:** (a) Micrografía SEM del corte lateral de una película de SP donde se muestra una fina capa de menor porosidad al inicio del proceso de anodizado. La capa se fabricó en idénticas condiciones de operación que las capas de las Figuras 5.7 y 5.8, utilizando 25.5 mA · cm<sup>-2</sup>. (b) Análisis del contraste de colores de la imagen (a) que evidencia la variación de la porosidad en función de la profundidad de la capa. En el eje vertical el valor cero indica el vacío —que representa el color negro— y el valor 1 indica el silicio —color blanco—. La imagen SEM representa una región pequeña del espesor total de la capa porosa para una mejor visualización del efecto del cambio de porosidad.

nanoestructuras de silicio es mayor cerca de la superficie; esto es, existe una capa porosa muy fina con una porosidad diferente a una capa posterior con porosidad mayor. En la Figura 5.11b se presenta un análisis del mapa de colores de la imagen SEM que indica que la porosidad no es uniforme en todo el espesor de la película. La micrografía 5.11a tiene como límites el vacío en la parte superior —que en la escala vertical de colores está indicado con cero—, y silicio como sustrato en la parte inferior —indicado con un valor 1 en la escala de colores—. Se observa que la porosidad es menor cerca de la superficie y aumenta a medida que la capa crece en espesor —en la imagen SEM de la Figura 5.7 se puede observar el mismo fenómeno—. La porosidad determinada en forma óptica mediante el ajuste de los espectros de reflexión está condicionada fuertemente por la estructura de la reflectancia en la zona ultravioleta del espectro. En los espectros de reflexión de las películas de SP se pueden distinguir dos regiones cuyas características dependen de los parámetros de porosidad y espesor físico de manera diferente. En la región ultravioleta del espectro —200 a 400 nm— la forma del espectro de reflectancia depende en forma casi exclusiva de la porosidad de la capa, debido a que para longitudes de onda corta la luz se atenúa rápidamente y no es sensible a medida que el espesor de la capa porosa aumenta. Por otra parte, la interferencia en la región visible e infrarroja del espectro está influenciada por la combinación del espesor físico y la porosidad, es decir, el espesor óptico de la película.

En la Figura 5.12 se puede observar la tendencia de la porosidad de las capas de SP fabricadas con distintas densidades de corrientes. Todas las capas se fabricaron a oscuras, mediante anodizado electroquímico de obleas de Si-p como se describe en el Capítulo 3. Esta curva coincide de buena manera con los valores de porosidades reportados en la literatura. El aumento en la densidad de corriente —manteniendo los demás parámetros constantes— produce un aumento en la porosidad de las películas de SP [8, 9, 14]. Se presenta en la misma gráfica el ajuste de los puntos de porosidad  $p$  [%] en función de la densidad de corriente  $J$  [mA · cm<sup>-2</sup>], realizado con la siguiente expresión empírica:

$$p = 100 - p_i \exp\left(-\frac{J}{j_0}\right) = 100 - (52.8 \pm 0.3) \exp\left[-\frac{J}{(61.4 \pm 0.7)}\right], \quad (5.9)$$



**Figura 5.12:** Porosidad en función de la densidad de corriente utilizada para la fabricación de capas de SP con Si-p. Los puntos representan los valores obtenidos de los ajustes de los espectros de reflectancia, mientras que la línea llena es el ajuste de los puntos con la expresión mostrada, donde  $p_i = 52.8 \pm 0.3$ , y  $j_0 = 61.4 \pm 0.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

de donde es claro que para densidades de corrientes muy grandes se debería observar el proceso de electropulido, y cuando  $J \rightarrow 0$ ,  $p = 100 - p_i = 47.2\%$ , con las características de fabricación mencionadas.

De acuerdo a lo mencionado para las Figuras 5.11 la porosidad que se obtiene por medio de ajustes de los espectros de reflectancia son levemente menores que los reales. Pese a esta diferencia, las cantidades relevadas de los ajustes son muy eficientes al momento de utilizarlos para el diseño y construcción de multicapas fabricadas a partir de SP. Con esos valores, el espesor óptico calculado es un parámetro muy robusto. Cabe destacarse que la variación de la porosidad para SP crecido a partir de Si-n es muy diferente de la que se muestra en la Figura 5.12 obtenida para Si-p.

### §5.7. Velocidad de crecimiento de silicio poroso

La formación de poros implica la disolución localizada de Si, restringiéndose a la parte anódica de la curva característica  $J - V$  —Figura 2.2—.

Considerando el esquema de la Figura 5.13, y suponiendo que la valencia de disolución<sup>1</sup>  $n$  necesaria para remover un átomo de silicio es independiente de la profundidad del ataque y del valor de corriente utilizada<sup>2</sup>, la carga total  $Q$  usada para producir un determinado espesor  $d$  con porosidad  $p$  tendría la siguiente forma:

$$Q = S_t d \rho_{\text{Si}}^a n e = I t, \tag{5.10}$$

donde  $S_t$  es la superficie transversal media de silicio removida —superficie transversal de poros—,  $\rho_{\text{Si}}^a$  es la densidad atómica del Si<sup>3</sup>, y  $e$  es la carga fundamental del electrón. Por otro lado, la carga utilizada será igual al producto de la corriente total  $I$  por el tiempo de ataque  $t$ . Dividiendo la expresión (5.10) por el área

<sup>1</sup>Definida en el Capítulo 2 como el número de portadores intercambiados en la reacción electroquímica para disolver un átomo.

<sup>2</sup>Este punto clave del modelo se basa en que esencialmente cada enlace de Si-Si que debe romperse involucra la misma cantidad de electrones independientemente de la velocidad a la que se produzca el ataque.

<sup>3</sup>La densidad atómica se puede calcular como  $\rho_{\text{Si}}^a = (\rho_{\text{Si}} N_A) / A_{r,\text{Si}} \approx 5 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3$ , donde  $\rho_{\text{Si}}$  es la densidad del Si,  $A_{r,\text{Si}}$  es el peso atómico estándar del Si y  $N_A$  es el número de Avogadro.

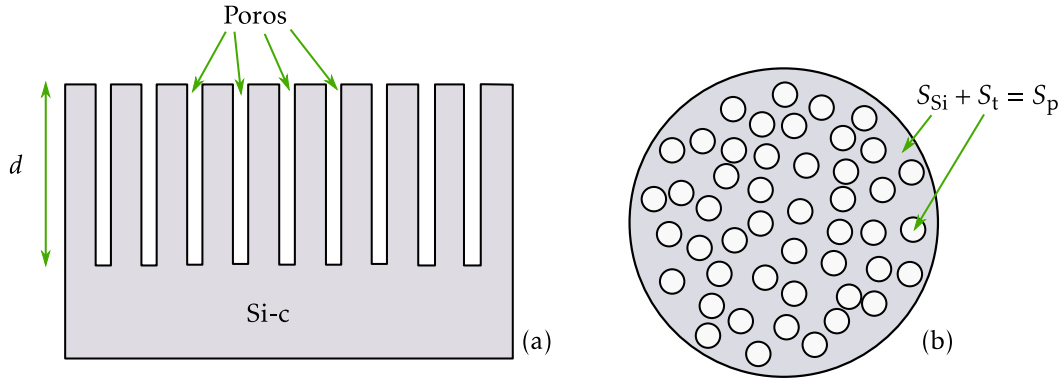


Figura 5.13: (a) Esquema idealizado de una capa de silicio poroso para modelar la velocidad de crecimiento en función de la densidad de corriente.  $d$  es el espesor de la película porosa,  $S_t$  es la sección transversal media de poros,  $S_{Si}$  es el área superficial de silicio remanente, y  $S_p$  es el área total de ataque. (b) Vista superior de (a).

total de Si atacado  $S_p$ , y definiendo la porosidad  $p = S_t/S_p$  y la densidad de corriente  $J = I/S_{SP}$ , se tiene:

$$p d \rho_{Si}^a n = J t. \quad (5.11)$$

De esta última ecuación se puede despejar la velocidad de crecimiento del espesor de SP  $v_c = d/t$  como sigue:

$$v_c = \frac{J}{p \rho_{Si}^a n}, \quad (5.12)$$

de donde

$$n = \frac{J}{p \rho_{Si}^a v_c e}, \quad (5.13)$$

es el número de valencia de reacción electroquímica.

En la Figura 5.14a se observa la velocidad de crecimiento de las capas porosas para distintas densidades de corrientes de anodizado. La tendencia indica que  $v_c$  es aproximadamente proporcional a la densidad de corriente de anodizado, con lo que se puede definir una velocidad de crecimiento para cada película obtenida utilizando el tiempo total en el proceso de ataque. En la misma Figura 5.14a se incluye el ajuste realizado con la siguiente ecuación, a partir de las expresiones (5.9) y (5.12):

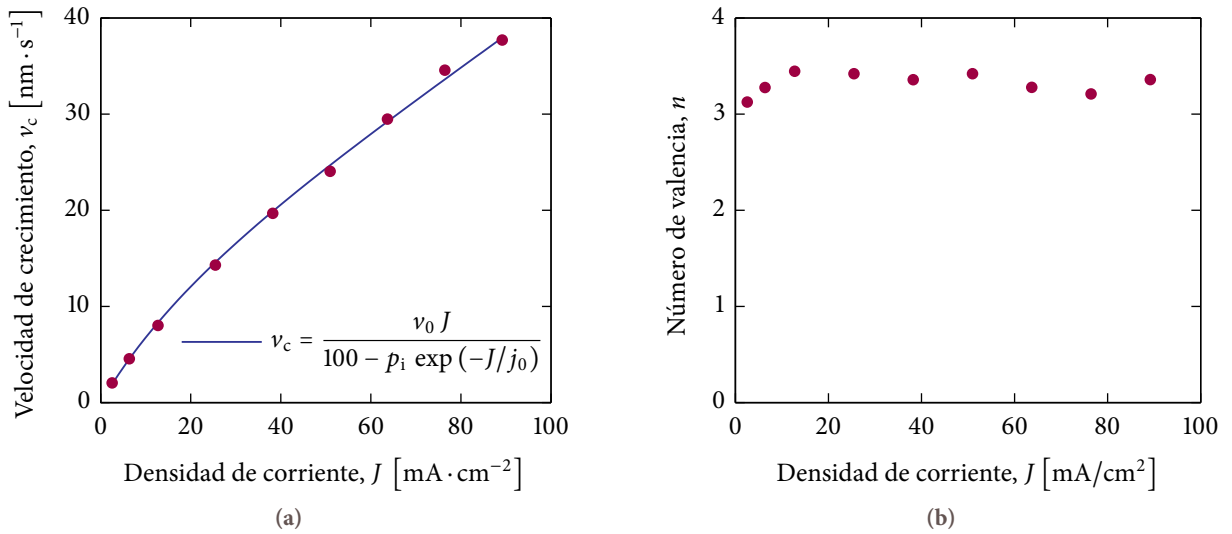
$$v_c = \frac{v_0 J}{100 - p_i \exp\left(-\frac{J}{j_0}\right)}, \quad (5.14)$$

donde  $v_0 = 37.3 \pm 0.2 \text{ nm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1}$ , y  $p_i$  y  $j_0$  son los mismos que en la Ecuación (5.9).

Tanto los valores de porosidad como los de velocidad de crecimiento se pueden ajustar también con expresiones potenciales, sin embargo, la calidad de los resultados de estos ajustes no es mejor que con las expresiones exponenciales. Una particularidad es que suponiendo dependencias potenciales de  $v_c = A J^B$  y de  $p = C J^D$ , se encuentra que la suma de los exponentes de la densidad de corriente en cada expresión es siempre igual a uno  $-B + D = 1$ .

Usando los datos de las Figuras 5.12 y 5.14a junto con la Ecuación (5.13) es posible obtener la valencia de disolución  $n$  por átomo de Si-c disuelto en función de la densidad de corriente. Los valores de  $n$  calculados se presentan en la Figura 5.14b, donde se observa que varían entre 3 y 3.5 portadores. Este valor parece ser consistente con los valores obtenidos en la literatura para el mismo tipo de oblea, aunque con diferente concentración [29]. Sin embargo, existe una diferencia en la tendencia del número de valencia, ya que





**Figura 5.14:** (a) Velocidad de crecimiento en función de la densidad de corriente obtenidas para las capas de SP de la Figura 5.12. Los puntos representan los valores obtenidos de los ajustes de los espectros de reflectancia, mientras que la línea llena es el ajuste de los puntos con la expresión mostrada, donde  $p_i$  y  $j_0$  están dados por la Ecuación (5.9), y  $v_0 = 37.3 \pm 0.2 \text{ nm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1}$ . (b) Número de valencia calculado para la reacción electroquímica con los puntos de las Figuras 5.12 y 5.14a, utilizando la expresión (5.13).

para todos los valores de densidades de corrientes empleados durante el trabajo de tesis, la valencia de disolución parece oscilar alrededor de un valor constante más que aumentar con la densidad de corriente.

El tiempo de ataque también influye en la velocidad de crecimiento del espesor óptico de la capa de SP. En la Figura 5.15 se observa la variación del espesor óptico —a una longitud de onda de 465 nm— con el tiempo de ataque. Esta curva fue obtenida ajustando los espectros de reflectancia de la capa SP medidos *in situ* durante el proceso de anodizado electroquímico de Si-p para diferentes tiempos de ataque. De esta curva, puede concluirse que a mayor tiempo de anodizado, el espesor de la película se incrementa, y la velocidad de crecimiento del espesor óptico se mantiene en un valor aproximadamente constante como se reporta en la literatura [8].

La porosidad es un parámetro que también se ve afectado por el tiempo de ataque. A mayores tiempos de anodizado, se espera que la porosidad se incremente. Esto sucede debido a una disolución química adicional de la capa de SP en HF. Cuanto mayor es el tiempo de anodizado, mayor es el tiempo de residencia del Si en la solución de HF y por lo tanto más masa de SP se disuelve. Este efecto es muy significativo en películas de SP crecidas sobre sustratos Si-n, y casi no se observa en películas con muy alto nivel de dopaje [8].

### §5.8. Influencia de la concentración de HF

Otro parámetro de influencia es la concentración de la solución de anodizado. En la Figura 5.16 se muestran las curvas de la porosidad y de la velocidad de crecimiento del espesor físico de películas delgadas de SP fabricadas usando electrolitos con distinta concentración de HF, a partir del anodizado electroquímico de obleas de Si-p. La densidad de corriente utilizada fue de  $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  para todas las capas, por un lapso de 60 s. Se observa que tanto la porosidad como la velocidad de crecimiento disminuyen a medida que se aumenta la concentración de ácido fluorhídrico en el electrolito. Estos resultados concuerdan con los reportes de la literatura [8, 30, 31].

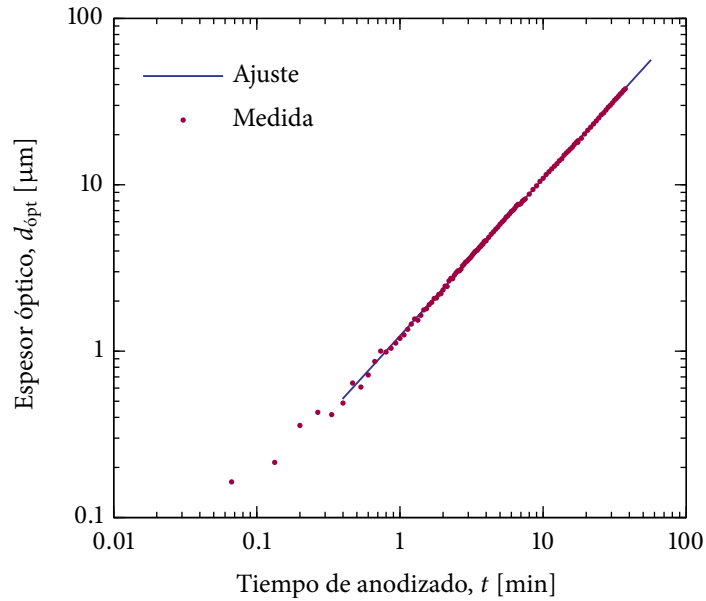


Figura 5.15: Espesor óptico —a una longitud de onda de 465 nm— en función del tiempo de anodizado para una capa de SP. Los puntos son el resultado de ajustes de los espectros de reflectancia realizados *in situ*. De aquí se ve que la velocidad de crecimiento del espesor óptico es relativamente constante. La densidad de corriente utilizada en el proceso de anodizado fue de  $12.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

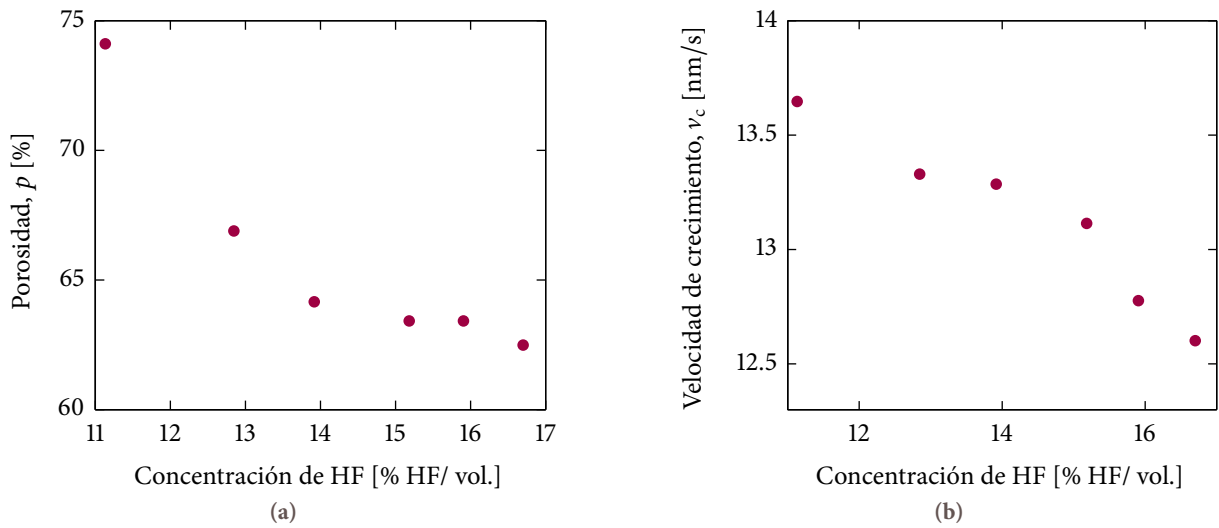


Figura 5.16: Porosidad (a) y velocidad de crecimiento de la película (b) en función de la concentración de HF, para una capa de SP fabricada con Si-p,  $J = 30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , durante un tiempo de ataque de 60 s.

### §5.9. Conclusiones

Se presentaron las principales características de las películas delgadas de SP, y el efecto de los parámetros más importantes de operación sobre las películas fabricadas. Las propiedades del SP se ven afectadas fuertemente por las condiciones de preparación, operación y ambientales del laboratorio. Es evidente que tal cantidad de variables a manejar al momento de la fabricación no es posible. Sin embargo, es necesario controlar al menos los parámetros más importantes en cada película delgada fabricada: la densidad de corriente de anodizado, el tiempo de ataque durante el proceso y la concentración del electrolito en la solución. El control de estas tres variables permite definir el parámetro de mayor relevancia para el diseño y construcción de multicapas dieléctrica a partir de SP: el espesor óptico.

Se mostró que la caracterización de películas delgadas simples de SP es posible mediante métodos ópticos a partir de los ajustes de los espectros de reflectancia en forma eficaz. Este método proporciona también la información requerida para uno de los objetivos de la tesis que es el estudio de multicapas fabricadas con SP. El control preciso de la porosidad y el espesor permite secuenciar las propiedades ópticas para la dispositivos de aplicación, como se describe en el Capítulo 6.

## Referencias — 5

- [1] G. Vincent. Optical properties of porous silicon superlattices. *Applied Physics Letters*, 64(18):2367–2369, 1994. doi:10.1063/1.111982.
- [2] M. G. Berger, C. Dieker, M. Thonissen, L. Vescan, H. Luth, H. Munder, W. Theiss, M. Wernke, and P. Grosse. Porosity superlattices: a new class of Si heterostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 27(6):1333, 1994. doi:10.1088/0022-3727/27/6/035.
- [3] D. Poelman and P. F. Smet. Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(15):1850, 2003. doi:10.1088/0022-3727/36/15/316.
- [4] N. Axelrod, E. Axelrod, A. Gutina, A. Puzenko, P. Ben Ishai, and Y. Feldman. Dielectric spectroscopy data treatment: I. frequency domain. *Measurement Science and Technology*, 15(4):755, 2004. doi:10.1088/0957-0233/15/4/020.
- [5] V. Torres-Costa, R. J. Martín-Palma, and J. M. Martínez-Duart. Optical constants of porous silicon films and multilayers determined by genetic algorithms. *Journal of Applied Physics*, 96(8):4197–4203, 2004. doi:10.1063/1.1786672.
- [6] G. X. Zhang. Porous silicon: Morphology and formation mechanisms. In C. G. Vayenas, R. E. White, and M. E. Gamboa-Adelco, editors, *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 39, chapter 2. Springer Science, New York, 2006.
- [7] V. Lehmann. *Electrochemistry of silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [8] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi. Porous silicon - a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38:1–126, 2000. doi:10.1016/S0167-5729(99)00012-6.
- [9] W. Theiß. Optical properties of porous silicon. *Surface Science Reports*, 29(3-4):91 – 192, 1997. doi:DOI:10.1016/S0167-5729(96)00012-X.
- [10] G. Irmer. Raman scattering of nanoporous semiconductors. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38(6):634–646, 2007. doi:10.1002/jrs.1703.
- [11] S. Kasap and P. Capper, editors. *Handbook of electronic and photonic materials*. Springer Stürtz GmbH, Würzburg, 2007.
- [12] W. Theiß. The use of effective medium theories in optical spectroscopy. In Reinhard Helbig, editor, *Advances in Solid State Physics* 33, volume 33 of *Advances in Solid State Physics*, pages 149–176. Springer Berlin / Heidelberg, 1993. 10.1007/BFb0107886. doi:10.1007/BFb0107886.
- [13] W. Theiß. The dielectric function of porous silicon – how to obtain it and how to use it. *Thin Solid Films*, 276(1-2):7 – 12, 1996. Papers presented at the European Materials Research Society 1995 Spring Conference, Symposium I: Porous Silicon: Material, Technology and Devices. doi:10.1016/0040-6090(95)08036-8.
- [14] V. Kochergin and H. Föll. *Porous semiconductors - Optical properties and applications*. Springer-Verlag, London, 2009.
- [15] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Course of theoretical physics - Electrodynamics of continuous media*, volume 8. Pergamon, 2nd. edition, 1984.
- [16] P. J. Reece, G. Léronnel, W. H. Zheng, and M. Gal. Optical microcavities with subnanometer linewidths based on porous silicon. *Applied Physics Letters*, 81(26):4895–4897, 2002. doi:10.1063/1.1531226.
- [17] L. A. Golovan, V. Y. Timoshenko, and P. K. Kashkarov. Optical properties of porous-system-based nanocomposites. *Physics-Uspekhi*, 50(6):595, 2007. doi:10.1070/PU2007v050n06ABEH006257.
- [18] J. E. Spanier and I. P. Herman. Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films. *Phys. Rev. B*, 61(15):10437–10450, Apr 2000. doi:10.1103/PhysRevB.61.10437.
- [19] V. Kochergin, M. Christophersen, and H. Föll. Effective medium approach for calculations of optical anisotropy in porous materials. *Applied Physics B - Lasers and Optics*, 79:731–739, 2004. doi:10.1007/s00340-004-1598-z.
- [20] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan, and E. Van Stryland. *Handbook of Optics: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*, volume 4. McGraw-Hill Professional, 3rd. edition, 2009.
- [21] V. Torres-Costa and R. J. Martín-Palma. Application of nanostructured porous silicon in the field of optics. A review. *Journal of Materials Science*, 45:2823–2838, 2010. doi:10.1007/s10853-010-4251-8.
- [22] M. Wakaki, K. Kudo, and T. Shibuya. *Physical properties and data of optical materials*. CRC Press, Boca Raton, 2007.

- [23] R. L. Haupt and S. E. Haupt. *Practical genetic algorithms*. John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2nd. edition, 2004.
- [24] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York, 3rd. edition, 2007.
- [25] L. Pavesi. Porous silicon dielectric multilayers and microcavities. *Rivista del Nuovo Cimento*, 20(10):1-76, 1997. doi:10.1007/BF02877374.
- [26] J. I. Cisneros. *Ondas Eletromagnéticas. Fundamentos e aplicações*. Editora da UNICAMP, Campinas, SP Brasil, 2001.
- [27] P. Y. Yu and M. Cardona, editors. *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 4th. edition, 2010.
- [28] A. Straub, P. I. Widenborg, A. Sproul, Y. Huang, N.-P. Harder, and A. G. Aberle. Fast and non-destructive assessment of epitaxial quality of polycrystalline silicon films on glass by optical measurements. *Journal of Crystal Growth*, 265(1-2):168 - 173, 2004. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.01.046.
- [29] V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering B*, 69-70:11 - 22, 2000. doi:10.1016/S0921-5107(99)00286-X.
- [30] K. Kordás, J. Remes, S. Beke, T. Hu, and S. Leppävuori. Manufacturing of porous silicon; porosity and thickness dependence on electrolyte composition. *Applied Surface Science*, 178(1-4):190 - 193, 2001. doi:10.1016/S0169-4332(01)00310-5.
- [31] P. Kumar, P. Lemmens, M. Ghosh, F. Ludwig, and M. Schilling. Effect of HF concentration on physical and electronic properties of electrochemically formed nanoporous silicon. *Journal of Nanomaterials*, ID 728957:1-7, 2009. doi:10.1155/2009/728957.