

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

## Modelo analítico para la síntesis de estructuras de silicio poroso con gradientes laterales

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

CRISTIAN ALFREDO OSPINA DE LA CRUZ

ASESOR: DRA. VIVECHANA AGARWAL

Co-ASESOR: DR. WOLF LUIS MOCHÁN BACKAL (ICF-UNAM)

NOMBRES DE LOS SINODALES

DR. HÉCTOR MANUEL CASTRO BELTRÁN

DR. GENNADIY BURLAK

DR. AUGUSTO DAVID ARIZA FLORES

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

DR. ALEJO MOLINA ADALBERTO

CUERNAVACA, MORELOS.

9 DE AGOSTO DE 2021

“Con fundamento en los artículos 21 y 27 de la Ley Federal del Derecho de Autor y como titular de los derechos moral y patrimonial de la obra titulada **“Modelo analítico para la síntesis de estructuras de silicio poroso con gradientes laterales”**, otorgo de manera gratuita y permanente a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y a la Biblioteca Central la autorización para que fijen la obra en cualquier medio, incluido el electrónico, y la divulguen entre sus usuarios, profesores, estudiantes o terceras personas, sin que pueda percibir por tal divulgación una contraprestación”.

AUTOR

---

FECHA

---

FIRMA

Cuernavaca, Morelos, 12 de marzo de 2021.

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Modelo analítico para la síntesis de estructuras de silicio poroso con gradientes laterales., que presenta el alumno **Cristian Alfredo Ospina de la Cruz**, para obtener el título de **Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente  
*Por una humanidad culta*  
*Una universidad de excelencia*

**DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**

**DR. ADALBERTO ALEJO MOLINA**

**DR. GENNADIY BURLAK**

**DR. HÉCTOR MANUEL CASTRO BELTRÁN**

**DR. WOLF LUIS MOCHAN BACKAL**

**DR. AUGUSTO DAVID ARIZA FLORES**

**DRA. VIVECHANA AGARWAL**

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**GENNADIY BURLAK | Fecha:2021-05-03 10:25:15 | Firmante**

LTjVEb3WjZfHHE4qeQnWzdEHijBRGx62PYPeTinSMvfYbStWmfHRavHJLkS/9rHtP/eVJtosfeq0yfSyQIITH2fp4sLzcdU0Ktk37Dc+8l0i8c/0zLeUPBOukOpB7d0SkSAVDjWm7gMzpwTLlIpseOOzdQGEbuDwtxbBDCulhK5bEHuUEFjB9LXz8ofRhB8qGc0JIE1cv/+KyE7crKpTSKciOnQLJoXey7t2fbXcxmXAzYWmjDU4a1b6hL2i9MJ1b5vktTHG6zRpKZHea7iViCDFh0W72LB/dy5oLnO5j+jfMpLVziJDC2FqXekSQvIIRpQdlRgLiniae84ouLKzQ==

**JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2021-05-04 08:28:05 | Firmante**

oCchEK6FJybl+EyLNElabFRRHAFrePUeK9qdvui1Jeho4zi3yxJiJphX/vHO1rTeG3o5CbAbn08Uh/wIRFiQ1F7U1IxBbE8MtX80JvU44EV60vUTq+Abi8CrJdv8Heae5t7LrOqblvyyXxiSQqONFj7VRUd7XHfRK+6OWSQTIGeahvZyypmvPb4oA9/BRZMzzABAySL6J0ET5DaGDNUz9hI20ou1OW8x3JoRee5/BNHqV8E5bYjmnNI2N++bQQTsqDRD/HjcdxyIcIXCFbZxfJSyHUMLNkdRsl8WrOrKwZBv60By3/Gllk8eH0EezqQTKRr7VSPR5SY8mVqrmPyUg==

**WOLF LUIS MOCHAN BACKAL | Fecha:2021-07-26 14:40:58 | Firmante**

DOS3qlacBbSCT/hml6O5U4bSgcFKxJR5sgC9f4fOoM6jp4SVvxElI2tm7/FLzFhXEG/Lxd+bioo1GY9YXPL0m/9t34SA/2sg2c2IbUC5JQI9WVbiiN9Pg7KLZxmi84MYN2Y/tM8a/pX4+1+TCJ3etCsZflUvCrL/7PgT8T6s00gUrdEgn9nt9bbe73XVKtigB1W9u2aw6XNRI+KDIT9BiW5xc8lOyADQh7KUX+5Ky0JsfBC/XTISD3g1CZklaqLtsu5dWFm/5umonLXDvY4oM7yWlVjd9fmdk1sfFqZZpJobFRKvREXZxNANwihGWg5CuFHOhfWfZNF3e3mWFUsA==

**VIVECHANA AGARWAL | Fecha:2021-08-02 23:33:28 | Firmante**

Fd0VrJ85KrZNCi9CSf9mwj+hENGo1Y6CwFBo/71WPPdfXGhRjsoRBLUKk5DgIP/CCbkm/FO4HzAE3Z/fnd/MfgJlcTtc9AClVH2JZfol71m3KIWrZPGX0CgB7vbvrg//BpNrGVjB1p8ejGEmgMwmvFuZveEJ+HJ7U6fe4cyYLEW2PJSR57SA3iUaKt44fMw2EVBnkMROiPwnlFoucQupKxBdBwsJvRjJbEbdULyR8sqTAUjjkJDma6HmkAqBRk61wqqs+PlksSO+xTqoQnOCdd7/S1nDhMblK4Zu/LNxl/am9gXCskG7i3EymeifW7cNQ/E9qRmD/rUDB5qJbw==

**AUGUSTO DAVID ARIZA FLORES | Fecha:2021-08-05 16:11:13 | Firmante**

F9IEjWqToXN70ZD92bNoTM+JhQZUmC2w1+NcNAM2awaDUS60tMo3z5n1JeYhCPGWEj51pjjEYc1yPLZxGBym5GBexAzP2moD3qdEmuC26bR+LoS2v55O5+Yd6wvICF0cQf+8s7wmNYd9p0dXmnyPrDjsYw6US23xVf/0/oyMoYqQKEISTk/DT54FgnMhGdiSNW0KsKfy0BxArsSPHBxUA94+yS6QGY/CoLBY3PKWrcABulBNWZxKHrZwiEca3pETC7/BpC6P G5gY13ODwz/hDhdODKlDpYmEVgXblBkcNgJXFdx33ffpwV1s5vhtYGjvcoT/clA8L/qafFuzAT9Bdg==

**HECTOR MANUEL CASTRO BELTRAN | Fecha:2021-08-06 22:11:46 | Firmante**

gDjPGe35kIa48e5/IRHSiZHrpn6ad8ybocpQthAV6Gp+hJ9PNWIHPA1C5ojDTCz3j4H7YT9cspGRgdct1PRyrjKaJifLTwVEA45QVzjKaUVt/Kft8jO7YMWvzftTuMaq2O00xdrDev27uJpToswBcS4P+SUFL4vxAJ9x8V+b4roQTaP58jclck2GrRaN7C3/4kp0bDydhLLrKplyLScTBDFYKXEP/OAXRVcpr/HpHaSjjHpd2FeRrU2dwKrn9T2pysUa44+UpTxdAllgdjEwV4SyF2wKgMREHokjBdwsLUkuxwW36YNgLs/Uh6sp1qJY7dXyKbN2DNxaVYvfCMg==

**ADALBERTO ALEJO MOLINA | Fecha:2021-08-07 10:32:14 | Firmante**

MxUjhYBsy2E8ciusfle162dlKlJmRkc7HDxtSL0v84hDFzRqUIOnEQVqa2uCqJOKRzfbzRwXbhs6B5ZpbajVXDfwnTQpl7Mywjj02vM//QA5tV5ae3QgLu3H4v5VCJ1WMCb37x7OxvtMPnn2O14DLexr5G4x5DHY3NjsYsw5bOaRL47igyUmxxnJ47CQpMOAs0CAfM1CRV1xDGdvBF/qwP8tAQS61/KEyAGt/UKdlqh2u7NywC+CDBpfyXQaLWlJp/9D28yjoJUHNPylJs74sfJqTYlZJwTNLwi1AEcle49/JsXNicelpD8KH1raDO75JMFS2Cknw93kr655xiGw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



EWfj7n

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/YMLdgOyy9mdptM8j48f3pJAKN50Mbi8>



# Dedicatoria

*Curingue Valery, Bebe Cristopher, Mamita Eliana,  
Mamá Carmen, Papá Fello, Manito (Edgar)  
Viejo Frank, Don Mauricio(El librero),  
Los compadres(Ceci, Alex, Juan y Edson), El Mario,  
Dr. Naveen, Dr. Luis Mochán, Dra. Vivechana, Dr. Octavio.*



# Agradecimientos

Nada en la vida es al azar, Dios me puso una gran responsabilidad de ser un hombre, un ser humano. Por ello, hay que vivir con el deseo de ser mejor y vivir en armonía con el mundo y sus semejantes. Estamos dentro de una esfera llamada tierra, y solo se vive una vez. Por eso, me lancé en este gran proyecto de vida con el propósito de aprender, conocer y vivir. Que mejor manera que por medio de la ciencias, para ir abriendo un camino en el mundo.

Todo esta aventura ha sido posible por la ayuda del Dr. Luis Mochán y la Dra. Vivechana , quienes siempre han estado atentos a mi proceso para hacer estos estudios; a través de los diferentes proyectos pudimos obtener recursos economicos para cubrir las necesidades planteadas en este Doctorado. Desde un inicio siempre me han apoyado y ayudado. (¡Gracias, por todo!)

Agradezco a los Estados Unidos Mexicanos por ofrecerme esta gran oportunidad, canalizada por su Universidad Autónoma del Estado de Morelos y su Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) mediante la beca de manutención No. 305288 otorgada durante estos cuatro años de estudio de Doctorado. Mis mas sinceros reconocimiento a la Dra. VA por su apoyo, que siendo responsable de un proyecto de Ciencias Básicas del CONACyT A-S1 30393 y del PRODEP permitió cubrir diversos gastos economicos. Este trabajo se benefició de un apoyo de DGAPA-UNAM con el número de proyecto IN111196, para multiples necesidades.





FASTI TRIUMPHALES  
**Alea jacta est**  
Julio César



# Abstract

Layered optical devices with a lateral gradient can be fabricated through electrochemical synthesis of porous silicon (PS) using a position dependent etching current density  $\mathbf{j}(\mathbf{r}_{\parallel})$ . Predicting the local value of  $\mathbf{j}(\mathbf{r}_{\parallel})$  and the corresponding porosity  $p(\mathbf{r}_{\parallel})$  and etching rate  $v(\mathbf{r}_{\parallel})$  is desirable for their systematic design. We develop a simple analytical model for the calculation of  $\mathbf{j}(\mathbf{r}_{\parallel})$  within a prism shaped cell. Graded single layer PS samples were synthesized and their local calibration curves  $p$  vs.  $\mathbf{j}$  and  $v$  vs.  $\mathbf{j}$  were obtained from our model and their reflectance spectra. The agreement found between the calibration curves from different samples shows that from one sample we can obtain full calibration curves which may be used to predict, design, and fabricate more complex non-homogeneous multilayered devices with lateral gradients for manifold applications.



# Resumen

Dispositivos ópticos en capas con un gradiente lateral pueden fabricarse mediante síntesis electroquímica de silicio poroso (Si- $p$ ) usando una corriente de grabado cuya densidad  $\mathbf{j}(\mathbf{r}_{\parallel})$  es dependiente de la posición. Predecir un valor local de  $\mathbf{j}(\mathbf{r}_{\parallel})$ , la porosidad correspondiente  $p(\mathbf{r}_{\parallel})$  y la velocidad de ataque  $v(\mathbf{r}_{\parallel})$  es deseable para un diseño sistemático. Desarrollamos un modelo analítico sencillo para calcular  $\mathbf{j}(\mathbf{r}_{\parallel})$  dentro de una celda en forma de prisma. Sintetizamos y caracterizamos muestras de Si- $p$  de una sola capa, obtuvimos sus curvas de calibración locales  $p$  vs.  $\mathbf{j}$  y  $v$  vs.  $\mathbf{j}$  a partir de nuestro modelo y los espectros de reflectancia de las muestras fabricadas. La concordancia encontrada entre las curvas de calibración de diferentes muestras nos demuestra que a partir de una sola muestra podríamos obtener curvas de calibración completas que pueden usarse para predecir, diseñar y fabricar dispositivos multicapa no homogéneos más complejos con gradientes laterales para múltiples aplicaciones.



# Lista de abreviaturas

AA- Anodización Asimétrica

CF- Cristales Fotónicos

Si-*c*- Silicio cristalino

Si-*p*- Silicio poroso

MC- Microcavidades

MCSi-*p*- Microcavidades de silicio poroso

MCLSi-*p*-Microcavidades levantada de silicio poroso

GRIN- gradiente de índice de refracción

UV-vis-NIR – Ultra violeta -visible-infrarrojo cercano

SEM – Microscopia electrónica de barrido

FWHM- Ancho completo a la mitad del máximo





# Contenido

<b>Índice de Figuras</b>	<b>xv</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xvii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Justificación	3
1.2. Objetivo general	3
1.3. Objetivos específicos	3
<b>2. Silicio poroso (Si-<i>p</i>)</b>	<b>5</b>
2.1. Materiales dieléctricos porosos	5
2.2. Silicio cristalino	5
2.3. Formación de Si- <i>p</i>	6
2.4. Celda usada para la anodización electroquímica convencional	6
2.5. Características Corriente-Voltaje (I-V)	8
2.6. Química de formación del Si- <i>p</i>	10
2.7. Porosidad	12
2.8. Espesor	13
2.9. Índice de refracción	13
2.10. Propiedades del Si- <i>p</i>	14
<b>3. Anodización Asimétrica de Silicio Poroso (Si-<i>p</i>)</b>	<b>17</b>
3.1. Preparación	18
3.2. Microcavidades de Si- <i>p</i> con AA	19
3.3. Microcavidades tratadas térmicamente	20
3.4. Microcavidades levantadas	20

<b>4. Silicio poroso con gradientes laterales controlados</b>	<b>29</b>
4.1. Fundamento teórico . . . . .	29
4.2. Procedimientos . . . . .	37
4.2.1. Síntesis y caracterización de estructuras de silicio poroso con gradientes laterales . . . . .	37
4.2.2. Fabricación de monopelículas Si- <i>p</i> GRIN . . . . .	39
4.2.3. Medidas de reflectancia . . . . .	39
4.2.4. Estudio morfológico . . . . .	40
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
5.1. Densidad de corriente . . . . .	41
5.2. Las muestras . . . . .	41
5.3. Reflectancia . . . . .	45
<b>6. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>55</b>
6.1. Conclusiones . . . . .	55
6.2. Perspectivas y recomendaciones . . . . .	56
<b>A. Técnicas para el cálculo de propiedades ópticas</b>	<b>57</b>
A.1. Matriz de transferencia . . . . .	57
A.2. Teoría del medio efectivo . . . . .	60
<b>B. Pasos para la fabricación de Si-<i>p</i> GRIN</b>	<b>65</b>
B.1. Pasos . . . . .	65
<b>C. Códigos computacionales</b>	<b>69</b>
C.1. Índice de refracción . . . . .	69
C.2. Densidad de corriente . . . . .	73
<b>D. Artículo Publicado</b>	<b>77</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>89</b>

# Índice de Figuras

2.1. Estructuras de monopelícula y multicapas de Si- <i>p</i> . . . . .	7
2.2. Celda electroquímica de dos electrodos. . . . .	7
2.3. Características $I - V$ en la anodización. . . . .	9
2.4. Proceso de anodización . . . . .	10
2.5. Mecanismo de formación de poros por disolución electroquímica . .	11
2.6. Medición gravimétrica de la porosidad. . . . .	13
2.7. Propiedades del Si cristalino y poroso . . . . .	15
3.1. Anodización convencional y asimétrica . . . . .	18
3.2. Muestra de Si- <i>p</i> preparada mediante anodización asimétrica y es- pectros. . . . .	19
3.3. Microcavidades de Si- <i>p</i> preparadas mediante anodización asimétrica.	21
3.4. $100R$ vs. $\lambda$ para microcavidades de Si- <i>p</i> AA . . . . .	22
3.5. Separación, transferencia y oxidación de microcavidades Si- <i>p</i> . . .	24
3.6. Espectros de reflectancia $R$ vs. $\lambda$ para microcavidades oxidadas . .	26
4.1. Celda electrolítica en forma de prisma rectangular. . . . .	31
4.2. Vista superior del sistema ficticio formado por reflexiones de la celda electrolítica. . . . .	33
4.3. Vista lateral del plano $y = y_0$ del sistema ficticio formado por re- flejos de la celda electrolítica. . . . .	34
4.4. Montaje experimental esquemático para la fabricación de estructu- ras Si- <i>p</i> GRIN. . . . .	38
5.1. Densidad de corriente normalizada $j_{\perp}(x, y, 0)/I$ . . . . .	42
5.2. Fotografía de la muestra $S_3$ . . . . .	43

5.3. Micrografías SEM con vistas superiores y laterales de la muestra $S_3$	45
5.4. Espectros de reflectancia en diferentes posiciones sobre la muestra $S_1$ .	46
5.5. Espectros de reflectancia en diferentes posiciones sobre la muestra $S_2$ .	47
5.6. Espectros de reflectancia en diferentes posiciones sobre la muestra $S_3$ .	48
5.7. Porosidad vs. densidad de corriente para las tres muestras $S_1, S_2, S_3$ .	49
5.8. Velocidad de ataque vs. densidad de corriente de las tres muestras $S_1, S_2, S_3$ .	52
5.9. Reflexión $R$ de una película de Si- $p$ en función de la densidad de corriente $j_{\perp}$ y longitud de onda $\lambda$ .	53
A.1. Diagrama de un sistema multicapas	59
A.2. Elementos para la teoría de medio efectivo.	61
B.1. Esquema 3D de la celda electrolítica.	66

# Índice de Tablas

2.1. Parámetros de anodización y formación del Si- <i>p</i> . . . . .	14
2.2. Propiedades del Si- <i>p</i> . . . . .	16
3.1. Resonancias, anchos y corrimientos de MC's con diversos tratamientos térmicos. . . . .	23
3.2. Resonancias, anchos y corrimientos de MCL's con diversos tratamientos térmicos. . . . .	25
5.1. Densidad de corriente normalizada $j_{\perp}/I$ esperada en diferentes posiciones $x'_n$ y sus incertidumbres esperadas. . . . .	44
5.2. Densidad de corriente y parámetros ajustados para varias posiciones. . . . .	50



# Capítulo 1

## Introducción

Las superficies con un gradiente en el índice de refracción (GRIN) son de importancia, ya que permiten manipular y ajustar la fase óptica a lo largo de su superficie, conduciendo a aplicaciones tales como lentes planos [1]. Además, existen importantes aplicaciones biológicas que combinan características topográficas con gradientes en el índice de refracción [2]. La preparación de estructuras con gradientes han mostrado su utilidad en adhesivos óseos bioinspirados capaces de fijar establemente fracturas, permitiendo una regeneración acelerada durante el proceso de remodelación ósea. También se ha empleado en materiales con aplicaciones en implantes médicos y sensores biológicos [3–6], y en algunos sistemas electroquímicos bipolares bidimensionales [7]. La síntesis de aleaciones de Ag-Au en acero con gradientes en su composición y de capas de CdS con composición química inhomogénea sobre electrodos de oro se ha obtenido con reacciones electroquímicas que se pueden ubicar en regiones particulares de un electrodo bipolar bidimensional [8, 9]. Entre los métodos electroquímicos, se han utilizado cambios en la composición y la densidad del dopaje de polímeros conductores para producir gradientes en electrodos de óxido de estaño-indio (también conocido como ITO, por sus siglas en inglés) [10]. Se ha demostrado que los gradientes de potencial inducidos electroquímicamente catalizan reacciones y producen gradientes en el dopaje de polímeros [11, 12].

En comparación con las técnicas mencionadas anteriormente, un método relativamente económico, rápido y fácil para la fabricación de materiales inhomogéneos ha sido la colocación de un electrodo en configuraciones asimétricas para la síntesis electroquímica de silicio poroso (Si-*p*) [13]. Esta técnica tiene la ventaja de ser compatible con dispositivos integrados en gran escala (*very large-scale integration*, VLSI) como la correspondiente a circuitos integrados microelectrónicos.

La superficie porosa resultante puede tener tamaños de poro que van desde unos pocos nanómetros a unos pocos micrómetros [14]. El rango de las dimensiones de los poros y el rango de espesores de las películas correspondiente sobre el mismo *chip* se puede controlar ajustando la ubicación del electrodo, la corriente de anodización y el tiempo de grabado. Se han encontrado diversas aplicaciones para las estructuras resultantes [15]. Por ejemplo, el grupo de trabajo M. J. Sailor y colaboradores [13, 15] lo ha aplicado para la determinación de tamaños de proteínas: una variación en el pH de una solución permitiría atrapar o liberar biomoléculas en regiones con diferente porosidad, un resultado potencialmente útil para la administración de fármacos dada la naturaleza biocompatible con el Si-*p*. Se ha utilizado una configuración asimétrica similar para fabricar filtros ópticos multicapas con gradientes laterales [16] y para desarrollar sensores de etanol [13]. Además, se ha demostrado que la combinación de oxidación térmica y la infiltración de TiO<sub>2</sub> mediante deposición de capa atómica permite la fabricación de materiales GRIN transparentes empleados como elementos ópticos con un contraste alto de índice de refracción [17]. Kruger et al. [18], utilizando una estructura GRIN 1D de silicio poroso infiltrada con un polímero han sintetizado arreglos de microlentes planas. Recientemente, J. Wang et al. han demostrado la fabricación de un espectrómetro miniatura con un filtro tipo *rugate* (un dispositivo cuyo índice de refracción muestra una variación continua periódica en una dirección) basado en Si-*p* usando una distribución de potencial interfacial radial [19]. Por otro lado, la presencia de características diferentes a lo largo de un mismo *chip* también ha sido utilizado para estudiar la dependencia de la adhesión de ciertas células en la topografía de superficie [20].

Para aplicaciones como las mencionadas anteriormente, nos sería muy útil poder *predecir* la dependencia espacial y las propiedades de las estructuras resultantes. Esto permitiría una posible optimización de los dispositivos deseados y controlar su fabricación. En este trabajo de tesis reportamos un modelo analítico simple para analizar cuantitativamente la dependencia espacial de la densidad de corriente durante el grabado electroquímico de Si para producir dispositivos nanoestructurados de Si-*p* con un gradiente lateral. Mediante una calibración podríamos relacionar la densidad local de corriente con la porosidad y la velocidad de ataque. Ésta nos permitiría predecir la dependencia en la posición del índice de refracción y del espesor óptico de capas inhomogéneas para una corriente de ataque dada que actúe durante un determinado tiempo, permitiendo así la predicción de las propiedades ópticas de estructuras multicapas GRIN [19]. Los dispositivos de detección fotosensibles han desempeñado recientemente un papel importante en aplicaciones medicinales, industriales y medio-ambientales, incluyendo desde la detección de alcohol en bebidas hasta la cuantificación de glucosa en sangre [21–25]. La detección óptica de los niveles de porcentaje de etanol juega un papel vital en las industrias de bebidas alcohólicas, monitoreo de procesos



industriales y detección de fugas [26–28]. Aunque estas tecnologías se encuentran aún en su fase inicial, es probable que se produzcan nuevos avances en el futuro próximo. Inicialmente, estos estudios se desarrollaron de manera viable y consistente. Sin embargo, se deben llevar a cabo investigaciones adicionales de amplio alcance para escoger los componentes específicos para el diseño y la fabricación de Si- $p$ , que sean confiables, económicos, eficientes, reutilizables, sensibles y selectivos [29,30]. Además, la fabricación de Si- $p$  permite implementar muchas funciones tecnológicas, el diseños de chips de alta calidad y su fabricación en masa [28]. Por otro lado, como hemos mencionado al inicio de esta introducción, el comportamiento óptico de los materiales porosos nanoestructurados se ha convertido en un tema de interés significativo en el que se están llevando a cabo numerosas investigaciones. El silicio poroso (Si- $p$ ) recibe más atención que muchos otros materiales por su versátil morfología nanoestructurada, posicionándose como una excelente plataforma tecnológica para diferentes aplicaciones de base óptica.

## 1.1. Justificación

Los materiales nanoestructurados como el silicio poroso son de particular interés para la fotónica, relacionada con la generación, emisión, transmisión, modulación, procesamiento de señales, amplificación, detección y sensado de luz. La fotónica abarca las aplicaciones técnicas de la luz en un amplio rango del espectro, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano. La ventaja en el uso de la tecnología de silicio poroso es que posibilita integrar funciones eléctricas y ópticas en un sólo dispositivo, permite incorporar a la tecnología del silicio la versatilidad para controlar las propiedades ópticas. Es un material apto para el desarrollo de la fotónica, con numerosas y nuevas aplicaciones que utilizan este material en diversas configuraciones geométricas.

## 1.2. Objetivo general

Desarrollar, aplicar y demostrar un modelo analítico para la síntesis de estructuras de silicio poroso con gradientes laterales, comparando resultados computacionales con resultados experimentales.

## 1.3. Objetivos específicos

- Desarrollar un método analítico para obtener parámetros ópticos de películas delgadas de silicio poroso GRIN.

- Describir un estudio experimental para las microcavidades de silicio poroso con Anodización Asimétrica (AA)
- Calcular la densidad de corriente en una estructura GRIN producida por un ataque electroquímico sobre Si para producir Si-*p* con una porosidad y una velocidad de ataque que depende de la posición debido a la distancia al contra electrodo.
- Analizar las propiedades ópticas de monpelículas de silicio poroso con índice de refracción con gradiente (GRIN).

La estructura de la tesis es la siguiente: En el cap. 2 introducimos al Si-*p*, su fabricación, sus mecanismos de formación, las curvas características de corriente-voltaje (I-V) y los parámetros claves de fabricación que permiten modular sus propiedades morfológicas y ópticas. En el cap. 3 presentamos el proceso de anodización asimétrica, que difiere de la fabricación convencional de Si-*p* por emplear electrodos más pequeños para lograr variaciones espaciales a lo largo de las muestras producidas. También presentamos algunas muestras fabricadas con esta técnica y los resultados de caracterización óptica y estructural. Discutimos algunos problemas con esta técnica y algunas limitaciones en nuestra caracterización. En el cap. 4 presentamos un formalismo mediante el cual, eligiendo una geometría simple para nuestra celda electroquímica, a saber, un prisma rectangular, y empleando un electrodo puntual, pudimos derivar una expresión simple y conveniente para el cálculo de la densidad de corriente eléctrica a lo largo de la superficie de la muestra de Si atacada electroquímicamente. En el cap. 5 mostramos nuestros resultados. Fabricamos una celda y calculamos la densidad de corriente normalizada esperada para la misma obtenida teóricamente. Fabricamos varias muestras con distintas corrientes eléctricas y a partir de su caracterización óptica y la densidad de corriente obtuvimos curvas de calibración para la porosidad y la velocidad de ataque como funciones de la corriente. Estas curvas de calibración pueden emplearse para el diseño y fabricación de estructuras GRIN multicapas útiles para diversos dispositivos. Finalmente, el cap. 6 está dedicado a nuestras conclusiones. Añadimos el apéndice A para discutir aspectos del cálculo de propiedades ópticas de sistemas multicapas de Si-*p*, como la técnica de la matriz de transferencia y las teorías de medio efectivo. En el apéndice B describimos los pasos detallados seguidos para la fabricación de estructuras GRIN de Si-*p*. En el apéndice C mostramos algunos códigos computacionales desarrollados.

# Capítulo 2

## Silicio poroso (Si-*p*)

### 2.1. Materiales dieléctricos porosos

Recientemente los materiales porosos han llamado la atención por sus usos en varias áreas tales como química, física, investigación de semiconductores, y el desarrollo de sensores físicos, químicos y biológicos. Entre las aplicaciones que se le ha dado a los materiales porosos se halla la fabricación de plantillas para el filtrados de óxidos metálicos, el crecimiento de películas delgadas y recubrimientos. Existen diferentes materiales porosos con los cuales se pueden construir sistemas de multicapas dieléctricas. Por ejemplo, la alúmina porosa (AP) es un material usado para la fabricación de cristales fotónicos debido a su bajo coeficiente de absorción en la región visible e infrarroja. La brecha prohibida de la alúmina está entre  $7 \sim 9.5$  eV. Otro material ampliamente usado, debido a que presenta una fotoluminiscencia eficiente a temperatura ambiente es el Si-*p*, con el cual también es posible fabricar cristales fotónicos en 1D, 2D Y 3D. Por esto, nos enfocaremos con detalle al silicio y a su forma porosa.

### 2.2. Silicio cristalino

El Si es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, donde ocupa el 27% de su peso, después del oxígeno. Este elemento se presenta en forma tanto amorfa como cristalina. El Si, es empleado ampliamente en dispositivos electrónicos y en la fabricación de celdas solares. Sin embargo, no tiene buenas propiedades ópticas, ya que su brecha es indirecta y de aproximadamente 1.7 eV, motivo por el cual no emite radiación eficientemente aún a bajas temperaturas. El

movimiento de un electrón hacia la banda de conducción y su recombinación con el hueco que deja atrás en la banda de valencia requiere de fonones para conservar el ímpetu, por lo que las transiciones indirectas son muy ineficientes desde el punto de vista óptico.

### 2.3. Formación de Si-*p*

El Si-*p* se puede obtener mediante un ataque electroquímico oxidativo al Si cristalino (Si-*c*). Una de las principales ventajas de trabajar con Si-*p* es que se puede obtener de manera muy sencilla y rápida sin requerir equipos sofisticados ni costosos. Además, sus aplicaciones en el ámbito tecnológico y científico son muy diversas. Para su fabricación existen varias técnicas de grabado electroquímico tales como el grabado por manchado (*stain etching*) y por erosión vía descargas eléctricas (*spark erosion*) [31]. En la técnica conocida como *stain etching* la reacción de grabado se mantiene aplicando un voltaje o corriente. Ésta es útil para producir Si-*p* sobre sustratos que no tienen una buena conductividad, como el Si con una baja concentración de dopaje. En contraste, la técnica conocida como *spark erosion* tiene la ventaja de ser un proceso totalmente en seco. Sin embargo, la técnica más común para la fabricación de Si-*p* es mediante un proceso electroquímico denominado *anodización electroquímica*. Este proceso fue utilizado por primera vez por Uhler [15]. Con él se pueden obtener capas gruesas muy homogéneas. Además la anodización electroquímica permite controlar la velocidad de ataque electroquímico, con lo cual se puede tener un control preciso de las propiedades de las películas tales como el espesor y la porosidad. La formación de Si-*p* mediante anodización consiste en la disolución electroquímica de Si-*c* en una solución acuosa o etanólica de ácido fluorhídrico (HF). La anodización puede realizarse en modo de voltaje controlado o de corriente controlada. Sin embargo, este último es el más común ya que proporciona un mejor control de la porosidad y del espesor de las capas, y proporciona una buena reproducibilidad. En la fabricación del Si-*p* hay varios factores importantes tales como: el tipo de conductividad de las obleas (*n* o *p*), su nivel de dopaje, la composición del electrolito (Ph, concentración), la construcción de la celda electrolítica, el régimen de anodización, la preparación previa de la muestra, etc.

### 2.4. Celda usada para la anodización electroquímica convencional

Se han propuesto diversos tipos de celda para realizar el proceso de anodización [15]. La fig. 2.2 muestra la celda más usada para fabricar Si-*p*, conocida como

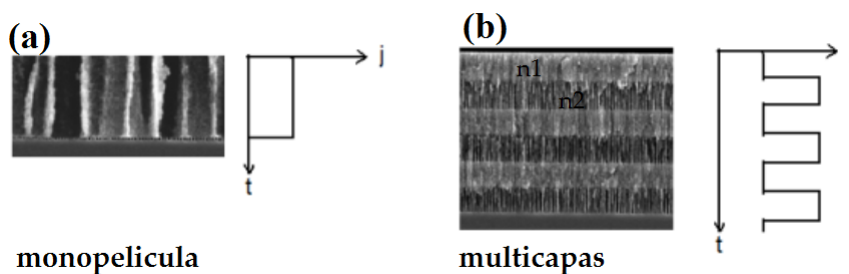


Figura 2.1: Micrografías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la sección transversal de estructuras de monopelícula (a) y multicapas (b) de Si-p. Las líneas verticales corresponden a los poros. A la derecha mostramos esquemáticamente la densidad de corriente como función del tiempo empleada durante el ataque electroquímico. [32].

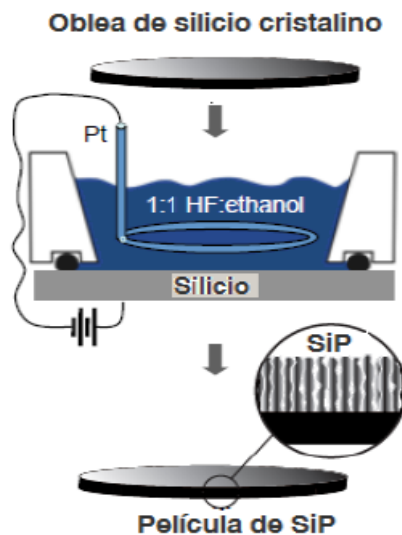


Figura 2.2: Esquema de una celda electroquímica de dos electrodos utilizada para fabricar Si-p. La oblea de Si (ánodo) es el electrodo de trabajo y en su superficie ocurre una reacción de oxidación/disolución [33]

celda de tanque. Ésta usa una lamina delgada de un material conductor en la parte inferior de la oblea que hace un buen contacto eléctrico con la oblea de Si. El contacto metálico, por lo general de Al, es depositado en la parte inferior de la oblea de Si. La celda tiene un sello de forma que sólo la parte superior de la muestra, el lado pulido de la oblea, sea expuesta al electrólito. En una oblea de Si con baja resistividad se puede obtener una buena uniformidad sin la necesidad de depositar el contacto metálico. Para obleas de Si de alta resistividad, se podría reemplazar el contacto metálico por una película implantada con una alta dosis de boro (para Si tipo p) o fósforo (para tipo n) sobre el lado no pulido de la oblea para lograr una buena uniformidad. Con este tipo de celda se obtienen capas de Si-*p* con una buena uniformidad, simplificándose la interpretación de las características de corriente-voltaje ( $I - V$ ), y ofreciendo un buen control del espesor y la porosidad, claves para la fabricación de cristales fotónicos (CF's) de buena calidad óptica. La formación de estructuras con monpelícula o multicapas de Si-*p* mediante el método de anodización electroquímica es relativamente simple. Para la formación de diferentes capas los parámetros de ataque son cruciales. Por ejemplo, el tamaño del poro depende de la resistividad de la oblea y de la concentración de ácido fluorhídrico (HF), etc.

## 2.5. Características Corriente-Voltaje (I-V)

En la fig. 2.3 se muestran esquemáticamente las características típicas de corriente-voltaje ( $I - V$ ) en el proceso de anodización para Si tipo n y tipo p en solución acuosa de HF [34]. Se debe poner énfasis en que la cantidad física relevante es en realidad la densidad de corriente  $j$  en la interfase Si/electrólito, no la corriente absoluta  $I$ . Para formar el Si-*p* la corriente en el lado de la interfase Si/electrólito ocupada por Si tipo *p* se debe a huecos inyectados desde el sustrato. La corriente toma valores entre cero y el umbral de electropulido, el cual se identifica como el valor del primer máximo del régimen anódico en la curva  $I - V$ . Los regímenes útiles están contenidos en la región marcada con un rectángulo en la fig. 2.3, que muestra un umbral de electropulido alrededor del voltaje  $V \equiv 1.3V$ . Los valores cuantitativos de las curvas  $I - V$ , así como los valores correspondientes al pico de electropulido dependen de los parámetros de ataque y del nivel de impurezas de la oblea. En el caso de Si tipo *n* se requiere de iluminación externa para lograr una corriente significativa de huecos dependiendo del nivel de dopaje [35]. Si la corriente excede el umbral de electropulido la anodización resulta en un removimiento progresivo y completo del Si. La oblea toma entonces la apariencia de un espejo.

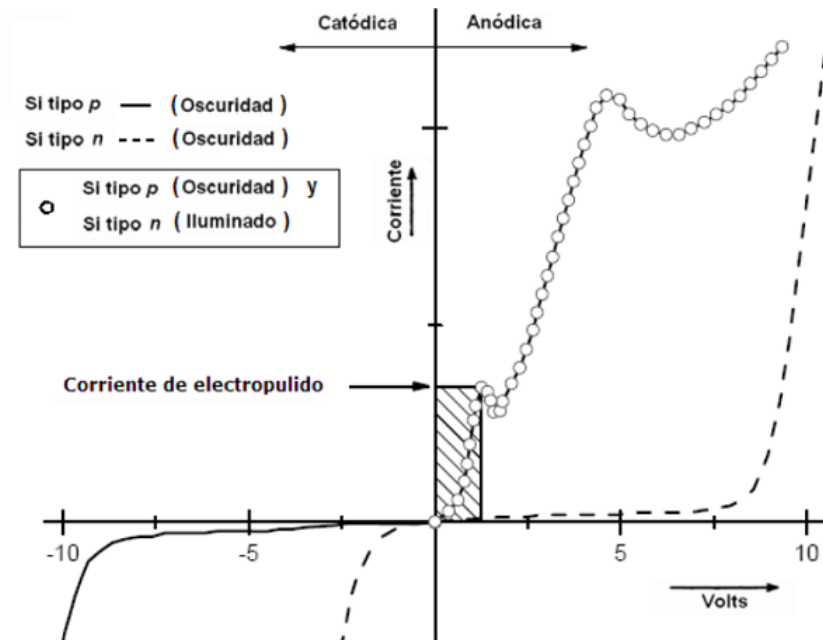


Figura 2.3: Características corriente-voltaje ( $I - V$ ) típicas en el proceso de anodización para Si tipo  $n$  y tipo  $p$  en solución acuosa de HF. La región dentro del rectángulo corresponde al régimen útil donde se puede obtener Si- $p$ . En el régimen anódico, las características de una celda electroquímica con Si tipo  $n$  estarán en la región delimitada por las características en oscuridad (línea punteada) y con cierta iluminación (círculos vacíos) (tomado de la ref. [34])

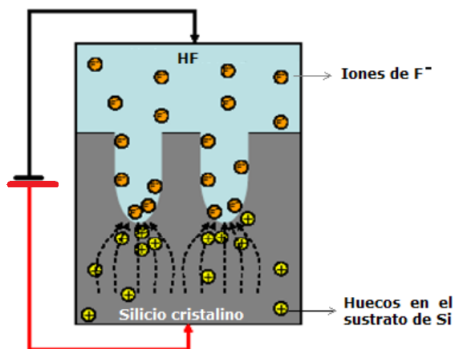


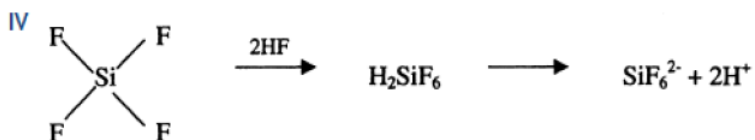
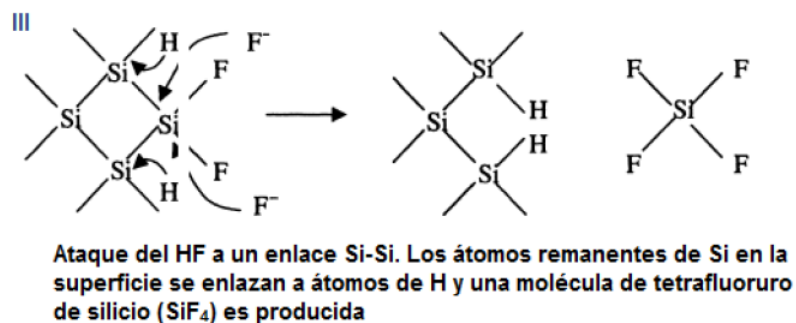
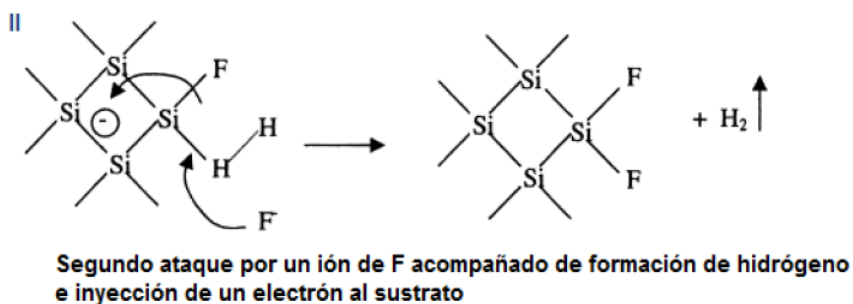
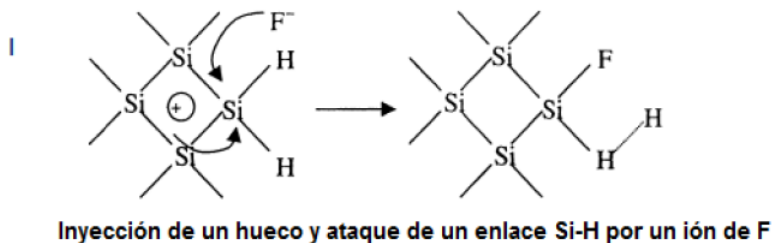
Figura 2.4: Esquema simplificado del proceso electroquímico de anodización del Si-c en un proceso de corriente controlada. Los iones  $F^-$  contenidos en la solución electrolítica y los huecos presentes en la oblea de Si son las principales especies electroactivas que intervienen en el proceso de anodización. El ataque ocurre sólo en las puntas del poro en las que los huecos ( $h^+$ ) son enfocados por el campo eléctrico [36].

## 2.6. Química de formación del Si-p

El mecanismo de la disolución química de Si es aún un tema en discusión y se han propuesto diferentes modelos para explicarlo. Sin embargo, generalmente se acepta que es necesaria la presencia de huecos para la formación de los poros. Cuando se lleva a cabo la formación del poro, dos átomos de hidrógeno se desprenden de enlaces superficiales de Si-H por cada átomo de Si disuelto y se transfieren alrededor de dos electrones por cada átomo de Si disuelto [35]. La fig. 2.4 nos muestra el esquema del proceso electroquímico de anodización del Si-c. Los iones  $F^-$  contenidos en la solución electrolítica y los huecos presentes en la oblea de Si son las principales especies electroactivas que intervienen en el proceso de anodización. El ataque ocurre sólo en las puntas del poro donde los huecos ( $h^+$ ) son enfocados por el campo eléctrico [36].

La fig. 2.5 ilustra el mecanismo de disolución química sugerido por Lehmann y Gosele en 1991. Este modelo, el más aceptado por la comunidad científica para describir el mecanismo electroquímico de la formación del Si-p) [35], está basado en un esquema de oxidación de los enlaces superficiales con captura de huecos y una subsiguiente inyección de electrones, los cuales inducen estados de oxidación divalentes. El proceso de disolución de Si en HF se describe brevemente en los pasos del esquema de fig. 2.5 los cuales probablemente requieran una discusión más profunda [35]. La formación de Si-p involucra distintas reacciones en que intervienen los enlaces Si-Si, Si-O, Si-H y Si-F formados en la superficie del





El tetrafluoruro de silicio reacciona con dos moléculas de HF para producir ácido fluorosilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )

Figura 2.5: Mecanismo de formación de poros por disolución electroquímica en electrolitos de HF [35], el cual está basado en un esquema de oxidación de los enlaces superficiales con captura de huecos y una subsiguiente inyección de electrones.

Si [13]. En la superficie del Si hay enlaces libres que son saturados con hidrógeno formando enlaces covalentes Si-H. Cuando un hueco ( $h^+$ ) alcanza la superficie ocurre un ataque nucleofílico de dichos enlaces por los iones de  $F^-$ , dando como resultado un enlace del tipo Si-F (2.5 – paso I). Por el efecto de polarización del ion F recién enlazado, otro ion de F puede incorporarse con mayor probabilidad, generando el desprendimiento de una molécula de  $H_2$  e inyectando un electrón ( $e^-$ ) al electrodo (2.5 – paso II). El efecto de polarización inducido por los enlaces Si-F debilitan al enlace Si-Si que es fácilmente sustituido debido a la electronegatividad del F. Por tanto, los átomos de Si son removidos de la superficie y es así como se produce el crecimiento del poro. El producto final de la reacción es tetrafluoruro de silicio ( $SiF_4$ ) (2.5 – paso III), compuesto inorgánico inestable que reacciona con dos moléculas de HF para generar ácido fluorosilícico ( $H_2SiF_6$ ) (2.5 – paso IV). De esta forma, los átomos de Si de la superficie recién creada son nuevamente hidrogenados y el ciclo se repite. Este proceso requiere de dos huecos por cada átomo de Si removido de la superficie. Cuando éste es eliminado de la superficie, se genera un cambio en la geometría en la misma, y por lo tanto, en la distribución del campo eléctrico aplicado, generando un centro de nucleación para continuar con mayor probabilidad el ataque en este punto dado que la líneas del campo se concentran sobre éste. Como resultado se produce una transferencia preferencial de huecos hacia el fondo de los poros, lo que amplifica las inhomogeneidades en la superficie y la formación de los poros en lugar de un devastado uniforme de la superficie.

## 2.7. Porosidad

La porosidad  $p$  se define como la razón del volumen ocupado por el poro con respecto al volumen total. La porosidad de una muestra de Si- $p$  puede ser obtenida mediante gravimetría a partir de la masa de una oblea antes ( $m_1$ ) y después ( $m_2$ ) de formar una película porosa, y después ( $m_3$ ) de remover esta última, mediante la relación

$$p = \left( \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \right). \quad (2.1)$$

La figura 2.6 ilustra las masas ( $m_i$ ) que intervienen en el método gravimétrico. Para remover la capa porosa se usa una solución de hidróxido de sodio (1 molar) o se realiza un electropulido sobre la misma. El método gravimétrico es aplicable en los casos donde la capa de Si- $p$  es suficientemente gruesa ( $> 5 \mu\text{m}$ ) para que las diferencias en masa sean más grandes que los errores en su medición.

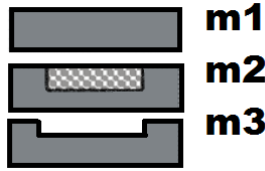


Figura 2.6: Definición de las masas ( $m_i$ ) que intervienen en el cálculo de la porosidad:  $m_1$  es la masa inicial de la oblea de Si,  $m_2$  es la masa de la oblea de Si después de la anodización de una película porosa y  $m_3$  es la masa del Si después haber disuelto la película porosa.

## 2.8. Espesor

Las películas con espesores  $d$  del orden de micras pueden ser medidas muy fácilmente, por ejemplo, usando técnicas de perfilometría, aunque para ello sería necesario remover la película primero, destruyéndola, lo cual es una desventaja de dicha técnica. Cuando las capas son muy delgadas, alrededor de los 80 nm, los espesores así medidos no son muy confiables. Un método alternativo consiste en obtener el espesor de una forma indirecta utilizando mediciones gravimétricas, mediante la siguiente relación

$$d = \left( \frac{m_1 - m_3}{\rho_{Si} S} \right) \quad (2.2)$$

donde  $\rho$  es la densidad del Si y  $S$  es el área de la superficie atacada. Para obtener valores más precisos del espesor de las capas, se puede recurrir a la medición directa a partir de una micrografía de la sección transversal obtenida mediante SEM. Esta técnica permite obtener información muy útil acerca del perfil y del tipo de rugosidad presente en la interfase Si- $p$ /Si, con lo cual se puede obtener además información sobre la homogeneidad de la capa de Si- $p$ .

## 2.9. Índice de refracción

Para aplicaciones ópticas de los materiales multicapas, como espejos de Bragg, espejos omnidireccionales y microcavidades, es necesario conocer el índice de refracción de cada capa del material constituyente. Un método muy simple para evaluar el índice de refracción de un material tipo película (monopelícula), consiste en la medición de la interferencia debida a las reflexiones múltiples de haces de luz que inciden sobre el sistema para diversas longitudes de onda, a fin de obtener

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

Tabla 2.1: Efecto de los parámetros de anodización sobre la formación del Si- $p$  [37].

el espesor óptico del sistema. Las longitudes de onda  $\lambda_r$  y  $\lambda_{r+1}$  correspondientes a dos máximos consecutivos  $r$  y  $r + 1$  de la reflectancia de una película obedecen

$$2nd \left( \frac{1}{\lambda_r} - \frac{1}{\lambda_{r+1}} \right) = 1 \quad (2.3)$$

de donde podemos despejar el índice de refracción  $n$  si previamente obtenemos  $d$  mediante algún otro método (ver sección 2.8). Este método puede utilizarse solamente si las franjas de interferencia son visibles y si la capa es delgada. Los índices de refracción de las diferentes capas porosas con las que fabricamos nuestras estructuras son obtenidos usando una aproximación de medio efectivo. Cabe resaltar y aclarar que si el material presenta una gran dispersión, otros métodos deberán de ser empleados. Con frecuencia, se emplea la técnica de elipsometría para obtener los valores de  $n$  y  $k$ , para un amplio rango de frecuencias.

## 2.10. Propiedades del Si- $p$

En la tabla 2.1 se enumeran los efectos que algunos parámetros tienen sobre la formación de Si- $p$ . Asimismo, en la tabla 2.2 se mencionan algunas propiedades útiles del Si- $p$  y las aplicaciones principales que se han derivado de ellas. Algunos de los cambios en las propiedades del Si cuando se convierte en poroso a partir de su fase cristalina están resumidos en la fig. 2.7.

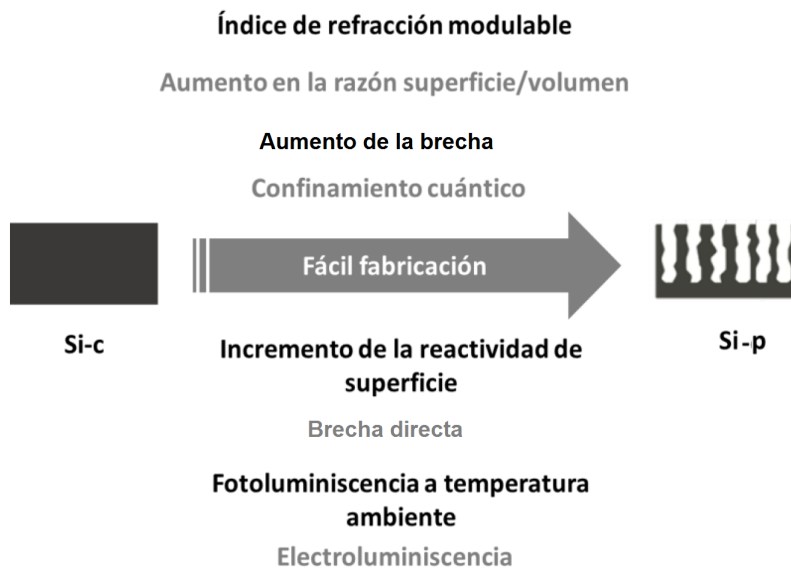


Figura 2.7: Cambio en las propiedades del Si-c al convertirlo a Si-p [38].

<b>Propiedad</b>	<b>Aplicaciones principales</b>
Luminiscencia	Optoelectrónica (LEDs, marcadores)
Dependencia porosidad-índice de refracción	Fotónica (guías de onda, filtros, espejos, microcavidades, procesamiento óptico)
Cargado de compuestos y enlaces/adsorción de moléculas dentro de los poros; área y volumen extensos de los poros	Interruptor óptico y sensado; liberación de drogas; explosivos
Propiedades ópticas no lineales, anisotropía	Interruptor óptico; birrefringencia; generación de armónicos
Conductividad térmica extremadamente baja	Sonido/emisión ultrasónica; actuadores; sensado de presión; transmisión digital
Biocompatibilidad	Liberación de drogas, dispositivos implantables, Crecimiento de cristales biológicos

*Tabla 2.2: Propiedades del Si-p y sus aplicaciones [13].*

# Capítulo 3

## Anodización Asimétrica de Silicio Poroso (Si-*p*)

En la fabricación convencional de Si-*p* se busca producir muestras homogéneas, con características estructurales uniformes desde la periferia hasta el centro del área atacada electroquímicamente, como ilustra la fig. 3.1 (a). Para ello, se emplean electrodos con forma de círculos o espirales que se colocan relativamente lejos de la muestra para distribuir la corriente eléctrica uniformemente sobre su superficie. En cambio, con una configuración de anodización asimétrica (AA) se obtienen muestras con un gradiente lateral en términos de tamaño de poro y espesor de la capa porosa. En esta configuración, el electrodo es recto y se orienta perpendicularmente a la superficie del sustrato de Si cerca de uno de los extremos de la celda con su punta cerca de la muestra, como se muestra en la fig. 3.1 (b), de tal forma que la distribución de la corriente dentro de la solución electrolítica varíe, disminuyendo conforme la distancia al electrodo aumenta. Como resultado, se produce una muestra con diferentes tamaños de poros que pueden ir desde unos cuantos nanómetros en un extremo hasta unos cuantos micrómetros en el extremo opuesto de la muestra. Las dimensiones de los poros obtenidos en la misma oblea pueden controlarse ajustando la corriente de anodización y la concentración del electrolito [13].

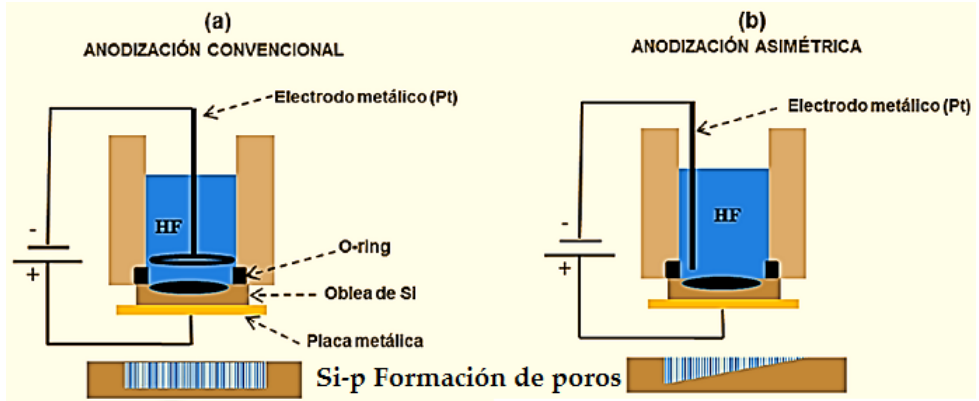


Figura 3.1: (a): Anodización convencional. La forma del electrodo es tal que muestra es atacada con una densidad de corriente uniforme, lo que resulta en una muestra con espesor y porosidad uniformes. (b): Anodización asimétrica (AA). El uso de un electrodo que termina en punta y colocado en una posición asimétrica resulta en muestras con un gradiente en espesor y porosidad [13]. En la parte inferior de la figura se muestra esquemáticamente una vista lateral de las muestras resultantes.

### 3.1. Preparación

Fabricamos estructuras de Si-*p* mediante AA de una oblea de Si cristalina de tipo *p* con orientación (100), con resistividad entre  $0.002$  y  $0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ , en condiciones galvanostáticas. Las muestras se prepararon de forma similar a la descrita en Y.L Khung et al. [36]. El proceso de anodización electroquímica se realizó a temperatura ambiente, con una mezcla electrolítica de ácido fluorhídrico (HF) a una concentración de 48 %, glicerol con una pureza de 99.8 % y etanol con una pureza de 99.9 % (todas estas cantidades por peso) en proporciones 3:7:1 por volumen, respectivamente, empleando una configuración como la ilustrada en la fig. 3.1 (b). Después del proceso de anodización, las muestras se enjuagaron con etanol de pureza 99.9 % (por peso). Se fabricaron microcavidades (MC) variando la corriente siguiendo la secuencia  $(I_1 I_2)_5 I_1 I_1 (I_2 I_1)_5$  donde  $I_1 = 4.8 \text{ mA}$  y  $I_2 = 38.7 \text{ mA}$ , con tiempos de ataque  $t_1 = 39 \text{ s}$  y  $t_2 = 9 \text{ s}$ , sobre un área de  $1.2 \text{ cm}^2$ . El cátodo usado fue un alambre de platino terminado en una punta de diámetro aproximado de (0.5mm), colocando el electrodo a ( $\sim 3 \text{ mm}$ ) de la pared de la celda electrolítica circular (ver sección 2.4 y fig. 2.2). Después de la formación electroquímica, la microcavidades de silicio poroso (MCSi-*p*) pueden separarse electroquímicamente con disolvente para transferirse mecánicamente a un sustrato de cuarzo (microcavidades levantadas de silicio poroso (MCLSi-*p*)) siguiendo el



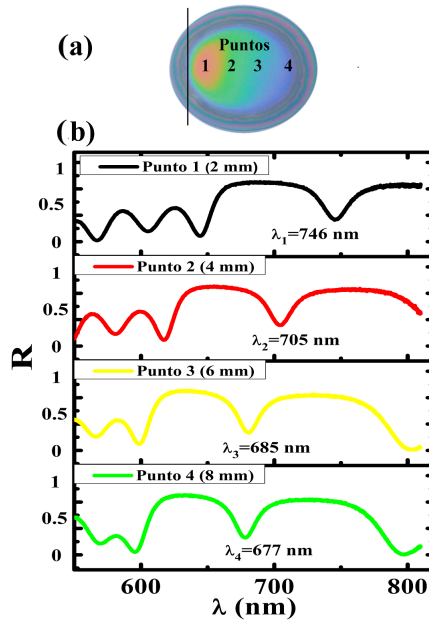


Figura 3.2: (a) Microcavidad  $MC_{22C}$  de Si-p fabricada mediante anodización asimétrica a temperatura ambiente, aproximadamente  $22^\circ C$ , mediante la secuencia de corrientes  $(I_1 I_2)_5 I_1 I_1 (I_2 I_1)_5$ , sin sujetarse a tratamiento térmico, con  $I_1 = 4.8$  mA y  $I_2 = 38.7$  mA, con tiempos de ataque  $t_1 = 39$  s y  $t_2 = 9$  s sobre un área de  $1.2$  cm<sup>2</sup>. Se indican los puntos 1(2mm), 2(4mm), 3(6mm) y 4(8mm), donde medimos espectros ópticos, con el punto 1 más cercano y el punto 4 más alejado del electrodo. (b) Espectros de reflectancia  $R$  vs. longitud de onda  $\lambda$  medidos en los diferentes puntos indicados de la muestra.

procedimiento señalado en la ref. [17]. Llevamos a cabo mediciones de reflectividad con un espectrofotómetro *UV-Vis-NIR Perkin Elmer Lambda 950*. Las morfologías de las capas porosas grabadas se observaron utilizando microscopios electrónicos de barrido *SEM Hitachi SU1510* (Hitachi High Technologies Canada, Inc., Toronto, Canadá). Se dio un tratamiento térmico a las muestras a temperaturas  $300^\circ C$ ,  $600^\circ C$ ,  $800^\circ C$ , con un tiempo de 60min para oxidar las muestras empleando un Horno tubular *GSL-1500X*.

### 3.2. Microcavidades de Si-p con AA

En la fig. 3.2(a) mostramos la fotografía de una MC de Si-p preparada mediante AA, como describimos en la sección anterior, preparada a una temperatura

aproximada de  $22^{\circ}C$ . Sobre la imagen indicamos una serie de puntos en los cuales medimos espectros de reflectancia óptica. Las distancias al borde de la región atacada electroquímicamente son  $d_1 = 2mm$ ,  $d_2 = 4mm$ ,  $d_3 = 6mm$  y  $d_4 = 8mm$ , donde el punto 1 es el más cercano y el 4 el más alejado del electrodo. En la figura indicamos dicho borde mediante una línea negra. En la fig. 3.2(b) mostramos los espectros de reflectancia  $R$  como función de la longitud de onda  $\lambda$  para cada uno de los puntos mencionados arriba. La reflectancia de la microcavidad es cercana a 1 para longitudes de onda correspondientes a la brecha fotónica de la estructura, con un mínimo correspondiente a la resonancia de Fabry-Perot. La longitud de onda de dichas resonancias es  $\lambda_1 = 746nm$ ,  $\lambda_2 = 705nm$ ,  $\lambda_3 = 685nm$  y  $\lambda_4 = 677nm$ , donde  $\lambda_i$  corresponde al punto  $i$ . Los anchos FWHM (Full Width at Half Maximum) de dichas resonancias son  $\Delta\lambda_1 = 22.1nm$ ,  $\Delta\lambda_2 = 23.2nm$ ,  $\Delta\lambda_3 = 19.4nm$  y  $\Delta\lambda_4 = 19.8nm$ . Estos datos son consistentes con una microcavidad entonada a una longitud de onda que decrece gradualmente conforme nos alejamos de la posición del electrodo pero con una fineza que no cambia sustancialmente. Luego, nuestra estructura es una microcavidad GRIN cuya resonancia se puede entonar simplemente mediante un desplazamiento lateral.

### 3.3. Microcavidades tratadas térmicamente

En la fig. 3.3 mostramos fotografías de cuatro MC's como la de la figura 3.2, pero sujetas tres de ellas a un tratamiento térmico a temperaturas de  $300^{\circ}C$ ,  $600^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$  como se describe en la sección 3.1, durante un tiempo de 60 minutos en aire sin ser levantadas del sustrato.

En la fig. 3.4 mostramos los espectros de reflectancia  $100R$  vs.  $\lambda$  medidos en los puntos indicados sobre las microcavidades mostradas en la fig. 3.3. Las longitudes de onda de sus resonancias, sus anchos FWHM y sus corrimientos al azul respecto a la temperatura previa están resumidos en la tabla 3.1 El propósito de aplicar estos tratamientos térmicos es mostrar que podemos estabilizar las muestras formando capas inertes de dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) en la superficie de los poros. El proceso produce corrimientos apreciables en las longitudes de onda de las resonancias sin cambios apreciables en su fineza, aunque no habiendo sido diseñadas de manera sistemática, las curvas de reflectancia de estas microcavidades difieren bastante de las de una microcavidad ideal.

### 3.4. Microcavidades levantadas

En la fig. 3.5 (a) se ilustra el proceso empleado para separar las microcavidades de Si- $p$  AA. Primero se fabrica la muestra de Si- $p$ , luego se separa del sustrato electroquímicamente con disolvente, se transfiere a un sustrato de cuarzo

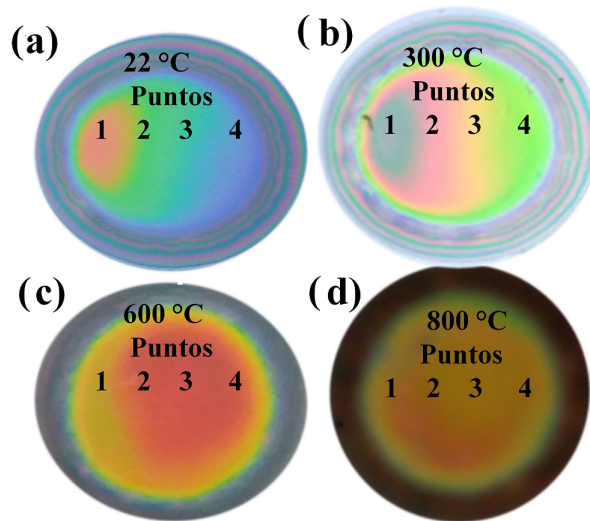


Figura 3.3: Fotografías de microcavidades de Si poroso preparadas mediante anodización asimétrica. Se indican los puntos 1(2mm), 2(4mm), 3(6mm) y 4(8mm) en que tomamos espectros de reflectancia, donde los puntos 1 son los más cercanos y los puntos 4 los más alejados del electrodo. (a) Muestra preparada a temperatura ambiente aproximadamente a 22° C sin tratamiento térmico. (b)-(c) Muestras tras recibir un tratamiento térmico como se indica en la sec. 3.1 a temperaturas 300° C, 600° C y 800° C respectivamente, sin ser levantadas del sustrato.

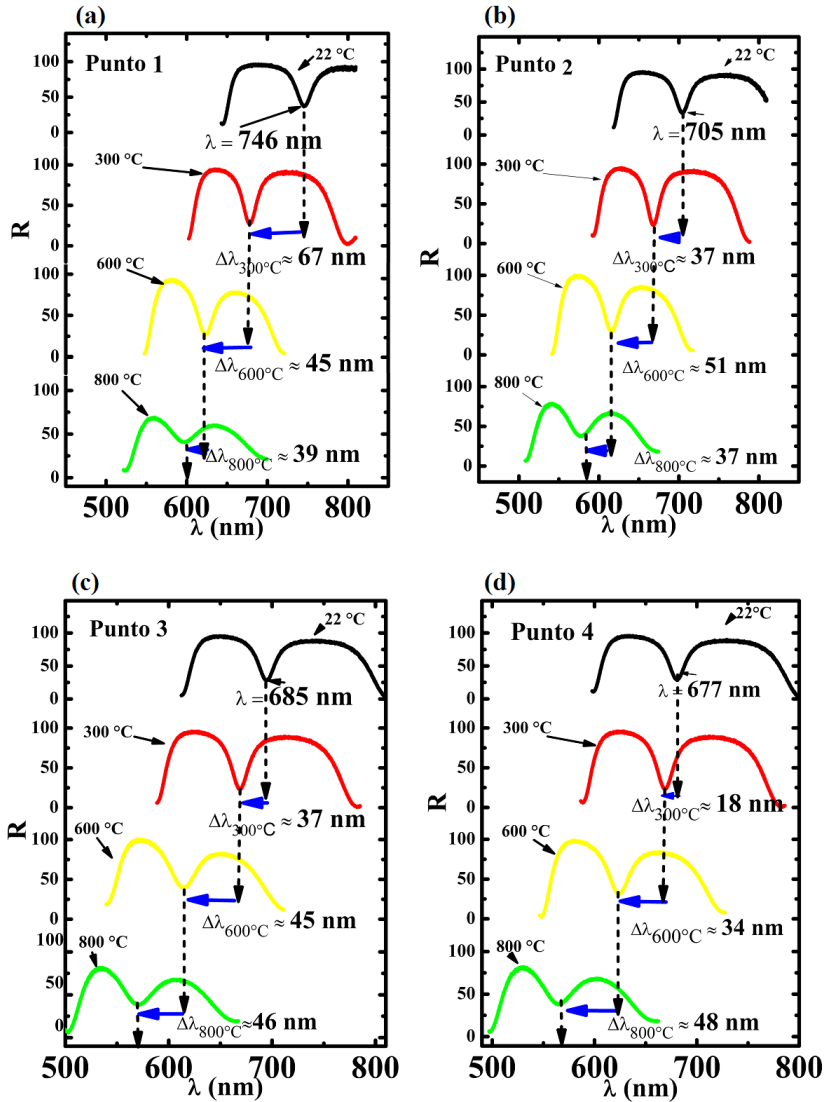


Figura 3.4: Espectros de reflectancia 100R vs. longitud de onda  $\lambda$  de las microcavidades de Si-p mostradas en la fig. 3.3 preparadas mediante anodización asimétrica seguidas de un tratamiento térmico medidas en los puntos 1-4 indicados. Se indican las longitudes de onda a las que está entonada la microcavidad en cada punto y sus corrimientos debidos a los tratamientos térmicos.

Punto	Temperatura (°C)	Resonancia (nm)	Ancho FWHM (nm)	Corrimiento (nm)
1	22	746	22.1	-
	300	679	19.2	67
	600	624	20.5	45
	800	598	28.4	39
2	22	705	23.2	-
	300	667	16.5	37
	600	616	19.5	51
	800	579	26.3	37
3	22	685	23.2	-
	300	658	16.5	37
	600	613	19.5	45
	800	567	26.3	46
4	22	677	19.8	-
	300	642	17.8	18
	600	608	21.7	34
	800	560	25.2	48

Tabla 3.1: Longitud de onda  $\lambda_i$  a la que está entonada la microcavidad  $MC_\alpha$  en el  $i$ -ésimo punto, donde  $\alpha = 22^\circ C, 300^\circ C, 600^\circ C$  y  $800^\circ C$  de acuerdo al tratamiento térmico (ver texto), ancho FWHM de cada resonancia y corrimiento al azul de cada resonancia respecto a la previa.

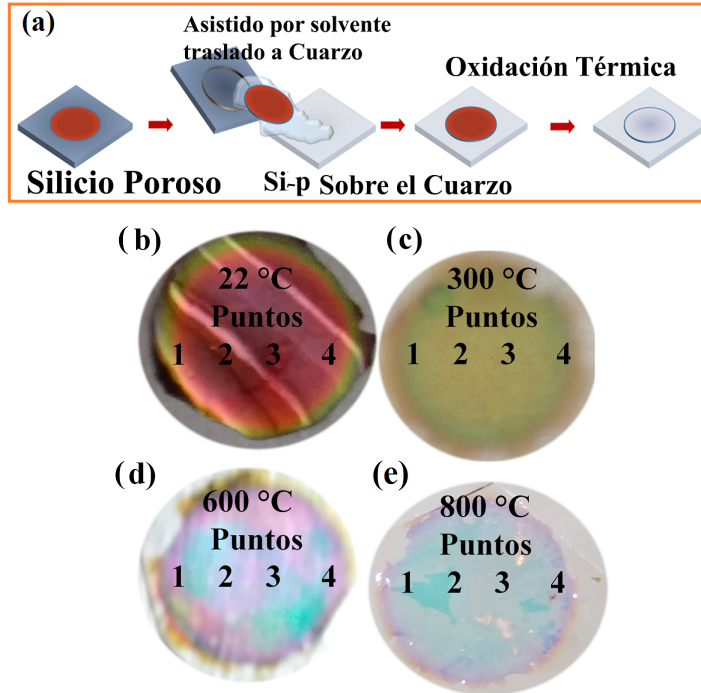


Figura 3.5: (a) Proceso para la separación de microcavidades de Si-p mediante solvente, transferencia mecánica a un sustrato de cuarzo y oxidación térmica siguiendo el procedimiento de [17]. (b) Fotografía de las muestras sin tratamiento ( $22^{\circ}\text{C}$ ) y (c)-(e) tratadas a temperaturas  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Se indican los puntos 1-4 en que se midieron espectros de reflectancia.

Punto	Temperatura (°C)	Resonancia (nm)	Ancho FWHM (nm)	Corrimiento (nm)
1	22	681	20.1	-
	300	626	20.3	55
	600	655	29.3	-29
	800	626	20.3	29
2	22	672	21.4	-
	300	621	19.5	51
	600	592	27.4	29
	800	603	19.5	-11
3	22	667	18.9	-
	300	595	18.5	72
	600	588	28.1	7
	800	592	18.5	-4
4	22	644	18.8	-
	300	558	19.2	76
	600	578	27.6	20
	800	568	19.2	-10

Tabla 3.2: Longitud de onda  $\lambda_i$  a la que está entonada la microcavidad  $MCL_\alpha$  transferida a un sustrato de cuarzo en el  $i$ -ésimo punto, donde  $\alpha = 22^\circ C, 300^\circ C, 600^\circ C$  y  $800^\circ C$  de acuerdo al tratamiento térmico (ver texto), ancho FWHM de cada resonancia y corrimiento al azul de cada resonancia respecto a la previa.

y finalmente se le aplica un tratamiento térmico, como se discute en la sección 3.3 [17]. La fig. 3.5 (b)-(e) muestra fotografías de las microcavidades resultantes. Para cada muestra se midieron espectros ópticos en los puntos de medición indicados (1(2mm),2(4mm),3(6mm) y 4(8mm)), donde el punto 1 es el más cercano a la posición ocupada por el electrodo. En la fig. 3.6 mostramos los espectros de reflectancia  $R$  vs  $\lambda$  de las muestras resultantes. Los espectros difieren fuertemente de los de una microcavidad ideal, puesto que la oxidación destruye el entonamiento de los espejos de Bragg. Sin embargo, se pueden determinar las frecuencias y anchos de las resonancias tipo Fabry-Perot.

En la Tabla 3.2 encontramos anomalías tales y como corrimientos por valores negativos. Esto se debe a un control inadecuado en el proceso de medición, en la selección de las regiones a medir en muestras distintas y a posibles daños al levantarlas de sus sustratos. En los capítulos subsecuentes corregimos estos problemas.

El montaje y diseño de las microcavidades (MC) de Si- $p$  mediante anodización asimétrica (AA) en solución acuosa es sencillo y económico, al igual que su separación electroquímica mediante un disolvente y su transferencia mecánica a un

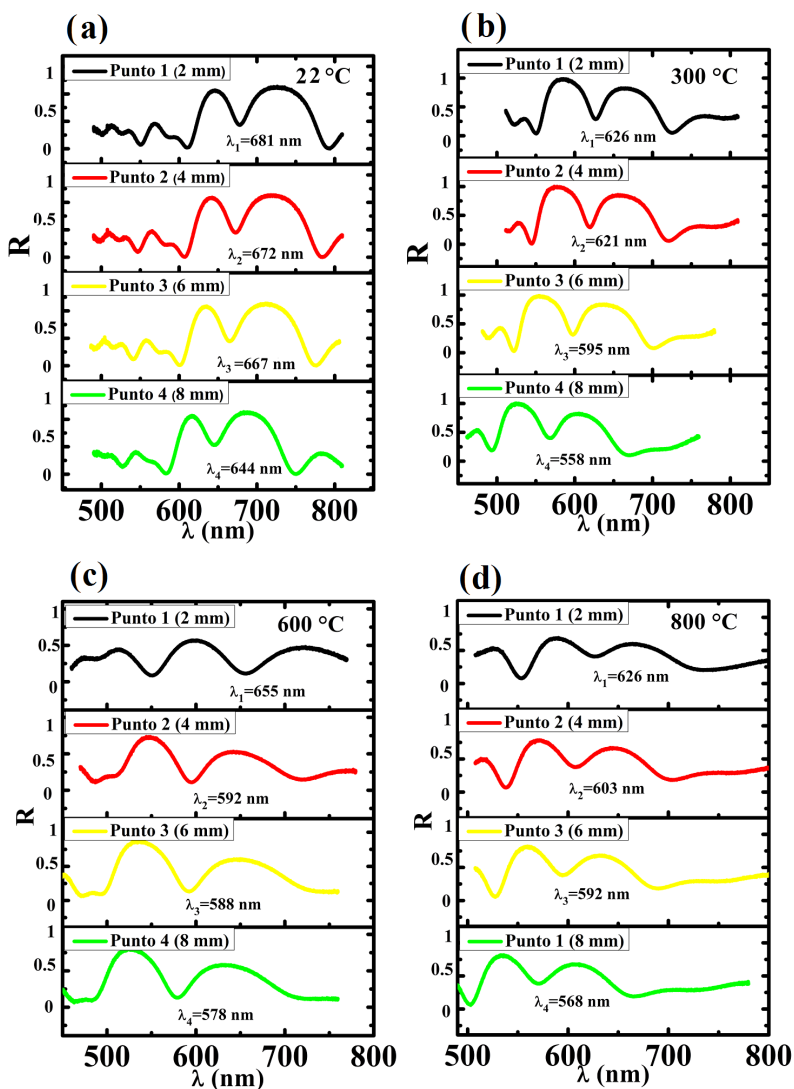


Figura 3.6: Espectros de reflectancia  $R$  vs.  $\lambda$  en los puntos 1-4 (paneles (a)-(d)) de las microcavidades MCL de Si-p mostradas en la fig. 3.5, preparadas mediante anodización asimétrica, separadas del sustrato, transferidas a un soporte de cuarzo y oxidadas mediante un tratamiento térmico.



sustrato de cuarzo. Las estructuras separadas y sujetas a tratamientos térmicos tienen propiedades ópticas análogas a las no levantadas. Encontramos resonancias ópticas en distintos puntos de medición tanto en el IR y en el visible para una sola muestra.

En este capítulo mostramos la fabricación de estructuras de microcavidades Si-*p* sistemas GRIN mediante AA. Sin embargo, esta parte del trabajo adoleció de poca sistematización, pues no conocíamos los valores locales de la densidad de corriente eléctrica, responsable de los gradientes en las propiedades ópticas, relacionadas con los anchos de las películas en cada punto, sus porosidades y por ende, sus índices de refracción. Los siguientes capítulos corrigen esta falla y se abocan a un trabajo más sistemático, controlado y reproducible.



# Capítulo 4

## Silicio poroso con gradientes laterales controlados

### 4.1. Fundamento teórico

Un gradiente en las propiedades ópticas de los sistemas de Si- $p$  puede ser obtenido atacando electroquímicamente una superficie de Si con una densidad corriente  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  dependiente de la posición, ya que la porosidad y el índice de refracción dependen de  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ , al igual que la velocidad de ataque y el espesor de la capa porosa. Sin embargo, es un desafío medir el valor *local* de  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  a lo largo de la superficie. Como lo deseable es lograr la reproducibilidad para poder diseñar y fabricar estructuras de Si- $p$  GRIN con parámetros predefinidos como la porosidad y el grosor en cada punto de un dispositivo óptico, se propone un método simple para *calcular* el campo de densidad de corriente que actúa en cada uno de los puntos del dispositivo. Aunque  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  puede calcularse numéricamente para configuraciones arbitrarias, aquí proponemos una geometría particular simple que permite hallar una expresión que proporciona la densidad de corriente en términos de una serie que es rápidamente convergente, y cada uno de cuyos términos es un función analítica simple. Esta configuración permite caracterizar fácilmente la dependencia en  $\mathbf{j}$  de diferentes propiedades de interés, lo cual permite el diseño y optimización de diversos dispositivos Si- $p$  GRIN. Consideramos una celda electrolítica con forma de un prisma rectangular (ver fig. 4.1) con una base horizontal de lados  $a$  y  $b$ , y lleno con el electrolito hasta una altura  $c$ . Asumimos que las paredes de la celda son aislantes mientras que el fondo está completamente cubierto con la muestra, la cual es un conductor relativamente bueno con conexión a

tierra. Dentro del electrolito colocamos un electrodo consistente en un cable conductor delgado, aislado del electrolito pero por una pequeña punta expuesta, que aproximamos como una fuente de corriente puntual, como se observa en la figura 4.1

Dentro del electrolito, la densidad de corriente es

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (4.1)$$

con  $\sigma$  la conductividad,  $\mathbf{E} = -\nabla\phi$  el campo eléctrico, y  $\phi$  el potencial eléctrico. En una situación estacionaria  $\nabla \cdot \mathbf{j} = \sigma \nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ . Por tanto, el potencial obedece a la ecuación de Laplace dentro del electrolito,

$$\nabla^2 \phi = 0. \quad (4.2)$$

Consideremos una superficie cerrada arbitraria  $\mathcal{S}$  dentro del electrolito y que rodee completamente la punta del electrodo. Integrando  $\mathbf{j}$  sobre esta superficie obtenemos

$$\int_{\mathcal{S}'} d\mathbf{a} \cdot \mathbf{j} = -I, \quad (4.3)$$

donde la prima en  $\mathcal{S}'$  indica que hacemos en la superficie un agujero muy pequeño a través del cual atraviesa el cable que conduce la corriente eléctrica  $I$  proveniente de la punta del electrodo. El signo es consistente con la dirección de la corriente mostrada en la fig. 4.1. Suponiendo que el cable es más estrecho que cualquier otra distancia en el sistema, podemos interpretar la ec. (4.3) como la integral sobre una superficie cerrada de la densidad de corriente (4.1) dentro de la electrolito, ignorando la corriente que fluye dentro del cable. Por lo tanto

$$\int_{\mathcal{S}} d\mathbf{a} \cdot \mathbf{E} = -\frac{I}{\sigma} \quad (4.4)$$

Usando la ley de Gauss, interpretamos esta ecuación en términos de una carga puntual

$$q_0 = -\frac{I}{4\pi\sigma} \quad (4.5)$$

colocada en la posición  $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$  de la punta del electrodo, que es la fuente para el potencial escalar. Como la ec. (4.4) involucra al campo eléctrico y no al desplazamiento,  $q_0$  corresponde a la carga total y no debe ser apantallada más a través de la permitividad del electrolito. Si la muestra descansa sobre un electrodo aterrizado, suponiéndola suficientemente delgada y con una conductividad suficientemente alta, podemos suponer que su superficie, colocada en  $z = 0$  es un equipotencial. Por otro lado, la corriente no puede atravesar las paredes aislantes de la celda, situada en  $x = 0$ ,  $x = a$ ,  $y = 0$  y en  $y = b$ , ni a través de la superficie

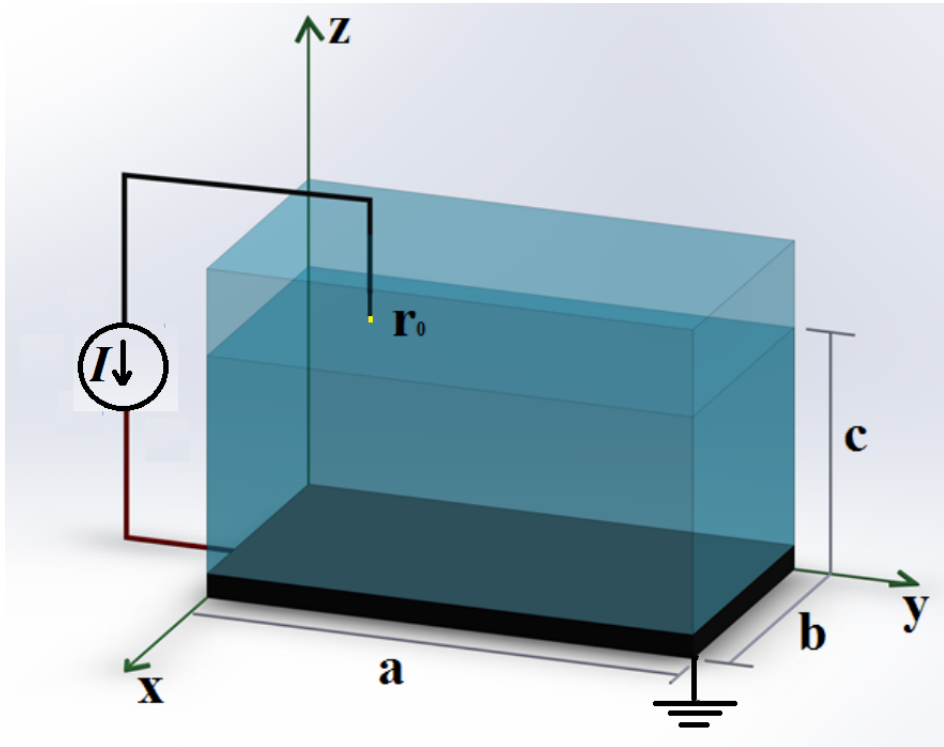


Figura 4.1: Celda electrolítica en forma de prisma con una base rectangular de lados  $a$ ,  $b$  lleno de electrolito hasta una altura  $c$ . Las paredes de la celda son aislantes y el fondo está completamente cubierto por la muestra, que se supone que es un buen conductor. La punta del electrodo es un alambre delgado y aislado con solo la punta descubierta y ubicada en  $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$  dentro del líquido. La corriente fluye a través del electrolito de la muestra a la punta.

libre del líquido en  $z = c$ . Por tanto, el problema a resolver es la ecuación de Poisson con una fuente de carga puntual

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi q_0 \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \quad (4.6)$$

con condiciones de contorno mixtas

$$\phi(x, y, 0) = 0, \quad (4.7)$$

y

$$E_x(0, y, z) = E_x(a, y, z) = E_y(x, 0, z) = E_y(x, b, z) = E_z(x, y, c) = 0. \quad (4.8)$$

Aquí,  $\delta^{(D)}$  es la función delta de Dirac en  $D$  dimensiones. Este problema puede resolverse fácilmente usando el método de cargas imágenes [39]. El potencial dentro de la celda electrolítica coincide en la región  $0 \leq x \leq a$ ,  $0 \leq y \leq b$ ,  $0 \leq z \leq c$  con el potencial en un espacio ficticio infinito y vacío salvo por la carga puntual  $q_0$  en la punta del electrodo, en  $\mathbf{r}_0$ , y un arreglo de *cargas imagen* ficticias situadas fuera de la celda. Estas incluyen una imagen en el fondo conductor de la celda, de signo opuesto,  $-q_0$  y situada en  $(x_0, y_0, -z_0)$ , para garantizar que el fondo se mantenga en potencial cero. Además, hay imágenes de la misma carga  $q_0$  correspondientes a reflexiones en cada una de las cuatro paredes aislantes de la celda, y situadas en  $(-x_0, y_0, z_0)$ ,  $(x_0, -y_0, z_0)$ ,  $(2a - x_0, y_0, z_0)$  y  $(x_0, 2b - y_0, z_0)$  de modo que, el campo producido por cada pareja formada por la carga original y cada una de estas imágenes genere un flujo de corriente que no atraviese la pared correspondiente. Del mismo modo, hay una imagen con la misma carga  $q_0$  en  $(x_0, y_0, 2c - z_0)$  para garantizar que no hay corriente alguna que atraviese la superficie del electrolito. Además, cada carga imagen debe ser reflejada por cada una de las superficies antes mencionadas, dando origen así a infinitas imágenes, cargas ficticias nuevas colocadas fuera de la región real ocupada por el electrolito y que garantizan que las condiciones de contorno (4.7) y (4.8) se cumplan al considerar todas las cargas a la vez. En la fig. 4.2 ilustramos la carga real y todas sus imágenes en el plano  $z = z_0$ . Estas forman una red periódica rectangular con una celda unitaria de tamaño  $2a \times 2b$  y con una base de cuatro cargas iguales  $q_0$  situadas en las posiciones  $\mathbf{r}_0$ ,  $\mathbf{r}_1 = (-x_0, y_0, z_0)$ ,  $\mathbf{r}_2 = (x_0, -y_0, z_0)$  y  $\mathbf{r}_3 = (-x_0, -y_0, z_0)$ . En la fig. 4.3 mostramos una vista lateral del sistema, la carga real y todas las cargas imagen en el plano  $y = y_0$ . Cada plano de cargas al reflejarse en la superficie de la muestra colocada en la parte inferior de la celda produce un plano de cargas imagen de signo opuesto, mientras que cada reflejo sobre la superficie del líquido produce un plano de cargas del mismo signo. La vista lateral puede interpretarse como una red periódica rectangular con una celda unitaria de tamaño  $2a \times 4c$  que contiene una base de ocho cargas puntuales, cuatro positivas y cuatro negativas. Una proyección

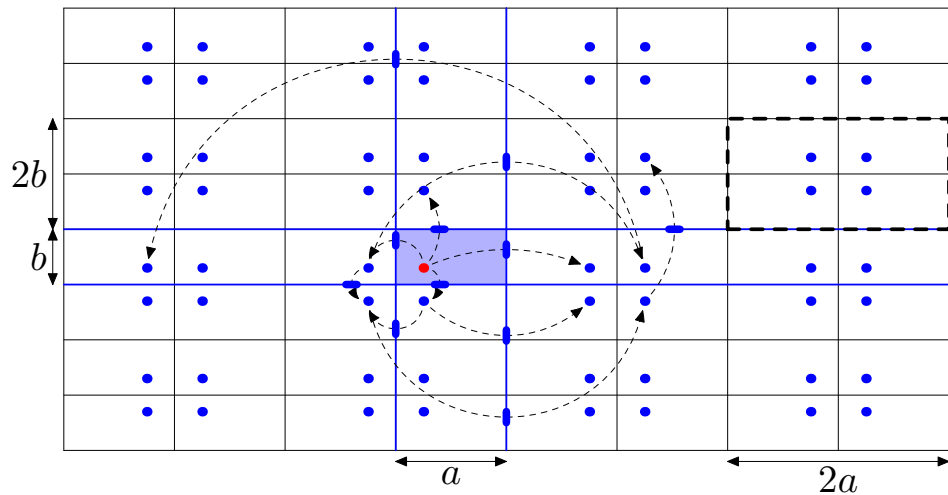


Figura 4.2: Vista superior del plano  $z = z_0$  del sistema ficticio formado por reflexiones de la celda electrolítica (azul claro) que muestra la carga en la punta del electrodo (punto rojo) y sus imágenes en las paredes de la celda rectangular, las imágenes de sus imágenes, etc. (puntos azules). Las paredes están en  $x = 0, a$ ,  $y = 0, b$  (líneas azules). La relación de algunas cargas y sus imágenes se indican por flechas punteadas, con una barra para indicar la pared reflejante correspondiente. El sistema puede interpretarse como una red periódica con una celda unitaria rectangular de tamaño  $2a \times 2b$ , una de las cuales está indicado por líneas punteadas anchas, y con una base de cuatro cargas iguales  $q_0$  en las posiciones  $(\pm x_0, \pm y_0, z_0)$

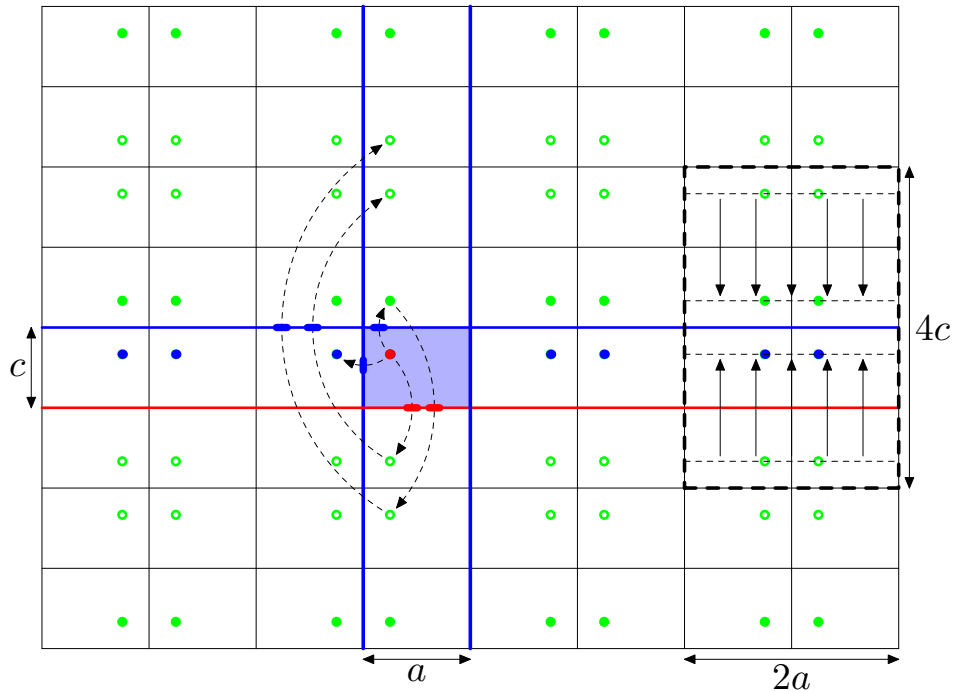


Figura 4.3: Vista lateral del plano  $y = y_0$  del sistema ficticio formado por reflexiones de la celda electrolítica (azul claro) mostrando la carga en la punta del electrodo (punto rojo), sus imágenes dentro del plano  $z = z_0$  (puntos azules) y sus imágenes en la superficie de la muestra y en la parte superior del electrolito (puntos verdes). Usamos puntos sólidos para denotar imágenes con la misma carga  $q_0$  que la correspondiente a la punta del electrodo, y puntos abiertos para las cargas opuestas  $-q_0$ . Los planos espejos que no invierten la carga están indicadas por líneas azules y el plano del espejo que invierte la carga se indica con una línea roja. La relación de algunos cargas y sus imágenes son indicadas por flechas punteadas, con una barra para indicar la pared reflectante correspondiente. El sistema se puede interpretar como una red periódica con una celda unitaria rectangular de tamaño  $2a \times 4c$ , una de las cuales que está indicada por líneas de trazos anchos, y con una base de cuatro cargas  $q_0$  y otras cuatro cargas  $-q_0$ . Dentro de esta celda, indicamos la contribución de Fourier con vector recíproco  $\mathbf{G} = 0$  al campo eléctrico (flechas sólidas ver texto)



sobre el plano  $yz$  produciría de manera similar una red rectangular con una celda unitaria de tamaño  $2b \times 4c$ .

Poniendo todo junto, el problema es el de solucionar la ecuación de Poisson dentro de una red ortorrómbica de tamaño  $2a \times 2b \times 4c$  con una base de 16 cargas  $\pm q_0$  distribuidas en los planos positivos y negativos. El potencial electrostático producido por una matriz infinita de cargas expresadas como una serie en el espacio real de términos de Coulomb no converge. El potencial se puede obtener usando la técnica de suma de Ewald [40–46], que conduce a dos series que convergen rápidamente, una en el espacio real y otra en el espacio recíproco. Sin embargo, como sólo necesitamos el potencial y el campo para obtener las densidades de corrientes en la superficie de la muestra en donde no colocamos cargas reales ni imágenes, podemos simplificar el cálculo. Primero obtendremos el potencial y el campo producidos por una red periódica bidimensional (2D) de cargas mediante una suma rápidamente convergente sobre los vectores recíprocos 2D [47–51]. Luego haremos una suma sobre todos los planos que conforman nuestra red 3D de cargas.

Consideramos primero un sistema hecho de cargas *unitarias* idénticas ocupando las posiciones de una red de Bravais 2D  $\{\mathbf{R}\}$  que tomaremos como una red rectangular con parámetros de red  $2a$  y  $2b$ , y colocada, por el momento, en el plano  $z = 0$ . El potencial  $\phi(\mathbf{r})$  que produce obedece

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_{\mathbf{R}} \delta^{(2)}(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{R}) \delta^{(1)}(z) = -\frac{4\pi}{A} \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \delta^{(1)}(z), \quad (4.9)$$

donde  $\mathbf{r}_{\parallel}$  es la proyección de la posición de observación  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  sobre el plano  $xy$ ,  $\{\mathbf{G}\}$  es la red recíproca 2D definida a través de  $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$  para toda  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{G}$ ,  $A = 4ab$  es el área de la celda unitaria y usamos la representación de Fourier 2D de la función delta periódicamente repetida. Introducimos una representación de Fourier 2D para el potencial

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{G}}(z) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (4.10)$$

donde  $\phi_{\mathbf{G}}(z)$  es el coeficiente de Fourier 2D del potencial a la altura  $z$ . Sustituyendo en la ec. (4.9) conduce a la ecuación diferencial ordinaria

$$\frac{d^2}{dz^2} \phi_{\mathbf{G}}(z) - G^2 \phi_{\mathbf{G}}(z) = -\frac{4\pi}{A} \delta^{(1)}(z), \quad (4.11)$$

para cada coeficiente. Para  $z \neq 0$  ésta es una ecuación homogénea que puede ser resuelta trivialmente. Después de aplicar condiciones de contorno en  $z = 0$  y condiciones de regularidad en el infinito para  $G \neq 0$ , obtenemos

$$\phi_{\mathbf{G}}(z) = \begin{cases} -\frac{2\pi}{A} |z| & \text{if } G = 0, \\ \frac{2\pi}{AG} e^{-G|z|} & \text{if } G \neq 0. \end{cases} \quad (4.12)$$

El caso  $G = 0$  corresponde al potencial producido por un plano con carga uniforme, mientras que el caso  $G \neq 0$  es el potencial producido por una densidad de carga superficial que oscila sinusoidalmente, dada por la solución simétrica que decae exponencialmente a medida que nos alejamos de la superficie ya sea hacia arriba o hacia abajo. Sustituyendo en la ecuación. (4.10) obtenemos

$$\phi(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi}{A}|z| + \sum'_{\mathbf{G}} \frac{2\pi}{AG} e^{-G|z|} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}}, \quad (4.13)$$

donde la prima indica que el término  $G = 0$  debe omitirse de la suma. Consideramos ahora la base de nuestra red 2D, con cargas iguales en las cuatro posiciones  $(\pm x_0, \pm y_0, 0)$ . Cada una de las cuatro cargas de la base correspondientes a una subred que produce un potencial como el de la ec. (4.13) pero desplazado por el vector base correspondiente. Sumando los cuatro potenciales resultantes, obtenemos

$$\phi(\mathbf{r}) = -\frac{8\pi}{A}|z| + \sum'_{\mathbf{G}} \frac{8\pi}{AG} e^{-G|z|} \cos(G_x x_0) \cos(G_y y_0) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}}. \quad (4.14)$$

Finalmente, desplazamos este resultado verticalmente a cada uno de los planos que se muestran en la fig. 4.3 y multiplicamos por la carga correspondiente,  $q_0$  o  $-q_0$ , para obtener la contribución de dicho plano al potencial total. La carga  $q_0$  corresponde a los planos con alturas de la forma  $z_0 + 4nc$  y  $-z_0 + (4n + 2)c$ , con  $n = \dots - 2, -1, 0, 1, 2 \dots$  un entero arbitrario, mientras que la carga  $-q_0$  corresponde a los planos con alturas  $z_0 + (4n + 2)c$  y  $-z_0 + 4(n + 1)c$ . Concentremos nuestra atención solo en la región  $0 \leq z < z_0$  por encima de la muestra pero debajo del electrodo. En la fig. 4.3 apreciamos que el término  $G = 0$  sólo tiene contribuciones de las cargas en  $z_0$  y de sus imágenes en  $-z_0$ , y que esta contribución es como la de un condensador placa paralelas  $E_{0z} = -4\pi q_0/ab = -16\pi q_0/A$ , que corresponde al potencial  $\phi_0 = 16\pi q_0 z/A$ . Otros pares de planos contiguos con cargas opuestas contribuye al campo en otros lugares. Las contribuciones al potencial de los términos  $G \neq 0$  son series geométricas simples que se pueden sumar sobre  $n$  analíticamente para producir el potencial total

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{16\pi q_0}{A} \left( z + \sum'_{\mathbf{G}} \frac{2 \sinh Gc}{G \sinh 2Gc} \cosh G(c - z_0) \cos G_x x_0 \cos G_y y_0 \right. \\ \left. \times \sinh Gz e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} \right). \quad (4.15)$$

Observamos que los sumandos decaen exponencialmente a cero, a medida que  $G$  aumenta para cualquier  $z$  tal que  $0 \leq z < z_0 \leq c$ , y por lo tanto, la suma es convergente. La divergencia en el límite  $z \rightarrow z_0$  corresponde a la singularidad del

potencial en la posición de una carga puntual y no es preocupante ya que estamos interesado en el campo cercano a la parte inferior  $z = 0$  de la celda. La densidad de corriente normal a la superficie se puede obtener ahora como  $j_{\perp} = -\sigma \partial \phi / \partial z$ ,

$$j_{\perp}(\mathbf{r}) = \frac{I}{ab} \left( 1 + \sum_{\mathbf{G}}' \frac{2 \sinh Gc}{\sinh 2Gc} \cosh G(c - z_0) \cos G_x x_0 \cos G_y y_0 \right. \\ \left. \times \cosh Gz e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \right). \quad (4.16)$$

La ec. (4.16) es una expresión muy rápidamente convergente que permite calcular la densidad de corriente  $j_{\perp}(x, y, 0)$  que ataca al sustrato para producir la muestra de Si-*p*. Como era de esperar, la corriente en la superficie  $z = 0$  de la muestra se vuelve más homogénea a medida que la distancia  $z_0$  a la punta del electrodo y la altura del electrolito  $c > z_0$  aumenta. Integrando la densidad de corriente sobre la superficie de la muestra obtenemos

$$\int_0^a dx \int_0^b dy j_{\perp}(\mathbf{r}) = I, \quad (4.17)$$

ya que las contribuciones de vectores recíprocos no nulos opuestos se cancelan. Como se esperaba, todos las cargas que salen de la muestra encuentran su camino hacia el cátodo a través del electrolito.

La ec. (4.16) permite *calcular* la densidad de corriente local sobre distintos puntos de la muestra durante su preparación a partir de la geometría del sistema de preparación. Experimentos posteriores pueden entonces permitirnos correlacionar esta densidad con las propiedades estructurales y ópticas *medidas* sobre la muestra resultante.

## 4.2. Procedimientos

### 4.2.1. Síntesis y caracterización de estructuras de silicio poroso con gradientes laterales

En la fig. 4.4 mostramos esquemáticamente el montaje experimental empleado para la fabricación de estructuras Si-*p* GRIN. Como discutimos arriba, fabricamos una celda electrolítica con la forma de un prisma rectangular en la parte inferior del cual colocamos una oblea de Si que hace contacto eléctrico con una placa de latón que forma el ánodo. El cátodo consiste en un alambre de platino aislado excepto en una pequeña región en su punta, que tomamos como un punto donde se drena la corriente que fluye en el electrolito. También mostramos un dibujo esquemático de las estructuras Si-*p* GRIN esperadas, con un gradiente en la porosidad, en el espesor, la densidad y profundidad de los poros resultantes.

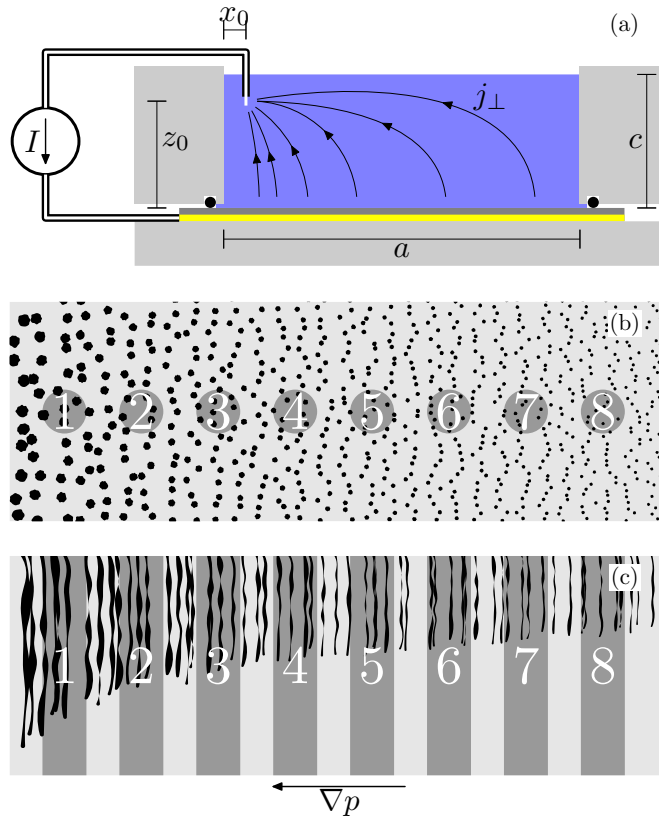


Figura 4.4: (a): Montaje experimental esquemático para la fabricación de estructuras Si-p GRIN. Mostramos una vista lateral de la celda electroquímica con forma de prisma rectangular. Indicamos la oblea de Si (gris oscuro), la celda de teflón (gris claro), el empaque (o-ring) de sellado (círculos negros), el cable de alimentación aislado (líneas blancas dentro de líneas negras), la punta de platino descubierta (blanca) dentro del electrolito (azul), el contacto eléctrico debajo de la muestra (amarillo) y la fuente de corriente controlada. Indicamos algunos parámetros geométricos del arreglo como  $x_0$ ,  $z_0$ ,  $a$  y  $c$ , y mostramos esquemáticamente algunas líneas de flujo de corriente. (b) y (c): vistas esquemáticas superior y lateral de la muestra resultante esperando ocho regiones 1...8 de porosidad y espesor decrecientes, ilustrando los cambios en los radios de los poros, longitud, densidad y gradiente de porosidad.

### 4.2.2. Fabricación de monopelículas Si-*p* GRIN

Fabricamos estructuras de Si-*p* de una sola película mediante anodización de una oblea de Si cristalina de tipo *p* con orientación (100), resistividad entre 0.002 y 0.005  $\Omega$  cm, bajo condiciones galvanostáticas. El proceso se realizó a temperatura ambiente con una mezcla electrolítica de ácido fluorhídrico (HF) en agua con una concentración de 48 % por peso, glicerol con pureza de 99.8 % por peso y etanol con pureza de 99.9 % por peso, en proporciones volumétricas 3:7:1. Después del proceso de anodización las muestras se enjuagaron con etanol (pureza de 99.9 % por peso). La celda electrolítica tenía la forma de un prisma rectangular como se muestra en la fig. 4.4, con una base de lados  $a = 2.01$  cm y  $b = 1.48$  cm, con un área de muestra descubierta de aproximadamente 3 cm<sup>2</sup>. La altura del líquido se fijó en  $c = 1$  cm. Como cátodo empleamos un alambre de platino con un diámetro de 0.41 mm aislado con cinta de teflón, con una punta descubierta ubicada en  $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0) = (0.2 \text{ cm}, 0.74 \text{ cm}, 0.9 \text{ cm})$ . Fabricamos tres muestras  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  aplicando una corriente  $I_1 = 5$  mA,  $I_2 = 10$  mA y  $I_3 = 20$  mA, respectivamente, durante un tiempo de  $t = 250$  s.

### 4.2.3. Medidas de reflectancia

Medimos espectros de reflectancia absoluta en diferentes posiciones sobre nuestras muestras utilizando el accesorio de reflectancia universal de un espectrofotómetro ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR) *Perkin Elmer Lambda 950*, con una región iluminada rectangular de tamaño 0.7mm  $\times$  2.0mm, un ancho de ranura de 0.6mm y en un rango de longitud de onda que va de 300nm a 1400nm.

Para la interpretación de los datos utilizamos la fórmula usual [52] para la reflectancia de un sistema de tres medios: un ambiente de aire (0), la película de Si-*p* (1) y el sustrato cristalino de Si(Si-*c*) (2),

$$R = \left| \frac{r_{01} r_{12} e^{2ik_1^\perp d}}{1 + r_{01} r_{12} e^{2ik_1^\perp d}} \right|^2 \quad (4.18)$$

donde  $r_{01}$  y  $r_{12}$  son las amplitudes de reflexión de Fresnel correspondientes a las interfaces aire/Si-*p* y Si-*p*/Si-*c* [53] y  $k_1^\perp$  es la componente del vector de onda perpendicular a la superficie dentro de la capa porosa de espesor  $d$ . La reflectancia depende del espesor de la película y en el índice de refracción  $n_1 = n_{\text{Si}p}$  de la capa porosa, que relacionamos con la porosidad a través de la teoría del medio efectivo de Bruggeman [54],

$$p \frac{1 - \epsilon_1}{1 + \epsilon_1} + (1 - p) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} = 0, \quad (4.19)$$

donde  $\epsilon_2 = \epsilon_{\text{Si}}$  es la función dieléctrica del sustrato de Si-*c* y  $\epsilon_1 = n_{\text{Si}p}^2$  es la función dieléctrica de la capa de Si-*p*. Ajustamos los espectros de reflectancia

usando la porosidad  $p$  y el espesor  $d$  y un factor de calibración de escala  $s$  como parámetros de ajuste, obteniendo así la porosidad  $p$  y la velocidad de ataque  $v = d/t$ , para diferentes valores de la densidad local de corriente  $j_{\perp}$  calculada en distintas posiciones de la muestras.

#### 4.2.4. Estudio morfológico

La morfología de las capas porosas grabadas tanto en su vista superficial como en cortes transversales se obtuvo mediante micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) *Hitachi SU1510*.

# Capítulo 5

## Resultados y discusión

### 5.1. Densidad de corriente

En la fig. 5.1 mostramos la densidad de corriente normalizada  $j_{\perp}(x, y, 0)/I$  calculada mediante ec. (4.16) en la superficie del silicio para nuestra celda, como se observa en las figs. 4.1 y 4.4 y se describe en la sec. 4.2.2). Para estos parámetros obtuvimos un amplio rango de valores para  $j_{\perp}/I \sim 0.11 - 0.72 \text{ cm}^{-2}$  y con la máxima variación a lo largo de la dirección  $x$ . Por supuesto, esto diferiría para celdas con diferentes proporciones y para diferentes posiciones del electrodo.

### 5.2. Las muestras

La fig. 5.2 es una fotografía de una muestra,  $S_3$ , preparada como se describe en la sec. 4.2.2, con las mismas condiciones que las correspondientes a la fig. 5.1 aplicando una corriente  $I_3 = 20 \text{ mA}$  durante un tiempo  $t = 250 \text{ s}$ . Notamos una serie de franjas de interferencia que se ensanchan a medida que avanzamos hacia el extremo derecho de la muestra, consistente con una película no homogénea que adelgaza hacia la derecha, y cualitativamente consistente con fig. 5.1 que muestra una densidad de corriente que decae hacia la derecha. Las líneas de igual color parecen corresponder a las líneas de isocorriente de fig. 5.2, excepto muy cerca de las paredes de la celda, donde la película se vuelve muy estrecha rápidamente. La razón es que hay una pequeña región debajo de las paredes de la celda donde penetra el electrolito hasta el o-ring de sellado (ver panel superior de fig. 4.4) y hacia el cual escapa parte de la corriente desde el borde interno de la pared. El ancho de esta región es  $w = 0.14 \text{ cm}$ . Por lo tanto, podemos esperar que la fórmula

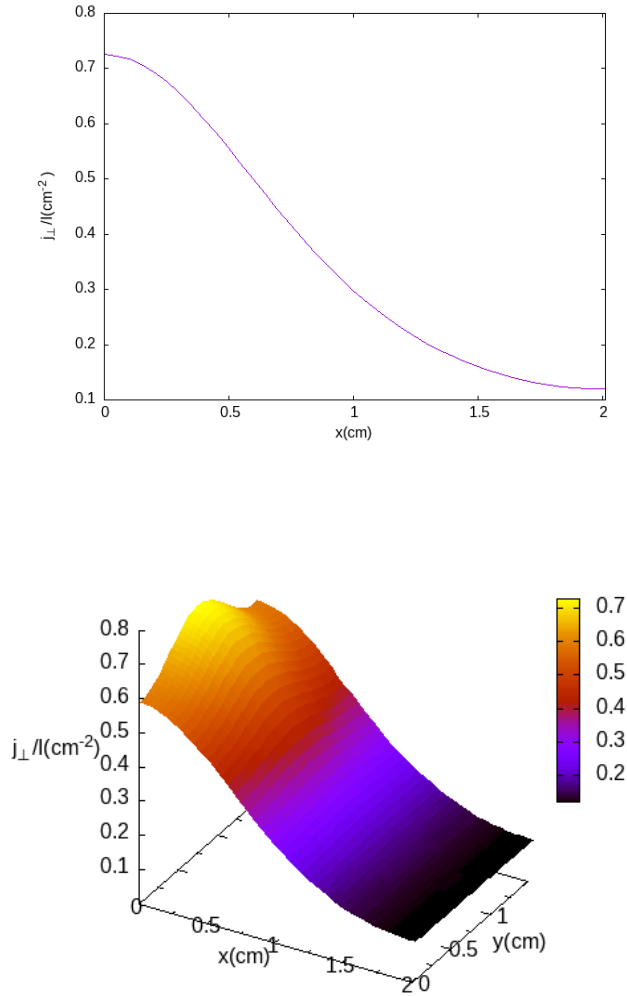


Figura 5.1: Densidad de corriente normalizada  $j_{\perp}(x, y, 0)/I$  para un sistema como el ilustrado en las figs. 4.1 y 4.4. La celda tiene una longitud  $a = 2.01$  cm y ancho  $b = 1.48$  cm. La superficie del electrolito está a una altura  $c = 1.0$  cm. El electrodo puntual está en  $\mathbf{r}_0 = (0.2 \text{ cm}, 0.74 \text{ cm}, 0.9 \text{ cm})$ . El cálculo se realizó mediante la ec. (4.16) a lo largo de la línea central  $y = 0.74$  cm (panel superior) y sobre toda la superficie (panel inferior).



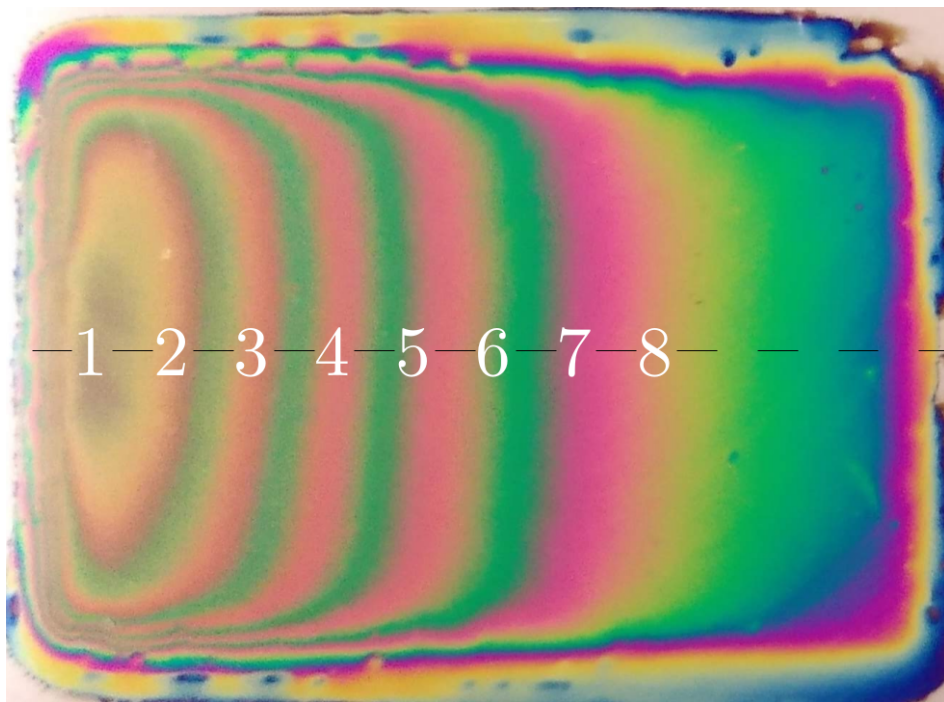


Figura 5.2: Fotografía de la muestra  $S_3$  preparada como se describe en sec. 4.2.2 usando los mismos parámetros que en la fig. 5.1 con una corriente  $I_3 = 20\text{mA}$ , durante el tiempo  $t = 250\text{s}$ . Indicamos la línea central con una línea a trazos y ocho regiones  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 8$ ) centradas en las posiciones,  $x'_1 = 0.2\text{cm}$ ,  $x'_2 = 0.4\text{cm}$ ,  $x'_3 = 0.6\text{cm}$ ,  $x'_4 = 0.8\text{cm}$ ,  $x'_5 = 1\text{cm}$ ,  $x'_6 = 1.2\text{cm}$ ,  $x'_7 = 1.4\text{cm}$ ,  $x'_8 = 1.6\text{cm}$ , con  $y_n = 0.74\text{cm}$  en las que medimos los espectros de reflectancia. Aquí,  $x'_n = x_n + 0.14\text{cm}$  es la medida con respecto a la del o-ring (empaquetado) de sellado del lado izquierdo, mientras que  $x_n$  es la distancia medida desde la posición ocupada por la pared de la celda.

$x'_n$ (cm) desde el borde	$x_n$ (cm) desde la pared	$j_{\perp}/I$ (cm $^{-2}$ )
0.2	$0.06 \pm 0.05$	$0.722^{+0.003}_{-0.007}$
0.4	$0.26 \pm 0.05$	$0.672^{+0.018}_{-0.021}$
0.6	$0.46 \pm 0.05$	$0.577^{+0.027}_{-0.028}$
0.8	$0.66 \pm 0.05$	$0.464^{+0.028}_{-0.028}$
1.0	$0.86 \pm 0.05$	$0.360^{+0.025}_{-0.023}$
1.2	$1.06 \pm 0.05$	$0.275^{+0.019}_{-0.018}$
1.4	$1.26 \pm 0.05$	$0.211^{+0.014}_{-0.013}$
1.6	$1.46 \pm 0.05$	$0.167^{+0.010}_{-0.009}$

Tabla 5.1: Densidad de corriente normalizada  $j_{\perp}/I$  esperado en diferentes posiciones  $x'_n$ .

(4.16) pueda *fallar* dentro de esa región cerca del borde, a distancias del orden del radio de la sección transversal del o-ring, aproximadamente un milímetro. La figura muestra ocho posiciones  $x'_n = 0.2$  cm, 0.4 cm,  $\dots$ , 1.6 cm en las que medimos espectros de reflexión a incidencia casi normal. Aquí, definimos  $x'_n = x_n + w$  como la distancia al borde de la región atacada electroquímicamente, que corresponde a la posición del o-ring de sellado, mientras que  $x_n$  es la distancia medida desde el borde interno de la pared de la celda. Mediante la ec. (4.16) evaluamos la densidad de corriente normalizada  $j_{\perp}/I$  esperada en las posiciones  $n$  indicadas en fig. 5.2. Incluimos una incertidumbre estimada  $\Delta x_n = \Delta x$  en las distancias  $x_n$  a la pared de la celda, y la correspondiente incertidumbre asimétrica en la densidad de corriente calculada. Esta incertidumbre surge de la deformación incontrolada del o-ring cuando se presiona contra la oblea para sellar la celda e impedir la salida del electrolito, de modo que la diferencia  $x'_n - x_n \approx 0.14\text{cm} \pm \Delta x$  no es una cantidad del todo bien determinada. Estimamos  $\Delta x$  como el radio del o-ring (tabla 5.1). En la fig. 5.3 mostramos algunas imágenes SEM de la muestra  $S_3$ , incluyendo vistas superiores y laterales tomadas después de haber completado la caracterización óptica, cortando la muestra a lo largo de su línea central (ver sec. 5.3). Las micrografías corresponden a tres regiones: alrededor del lado izquierdo, el centro y el lado derecho de la muestra (fig. 5.2). Confirmamos que conforme nos alejamos de la región arriba de la cual se colocó el electrodo (al pasar de (a) a (c) y de (d) a (f)) el tamaño de poro, la porosidad y el ancho de la película disminuyen. Debemos hacer notar que estas micrografías fueron tomadas en tres posiciones que no corresponden a los ocho sitios en los que medimos los espectros ópticos. Por lo tanto, no usamos medidas SEM para determinar el espesor ni de la porosidad; sólo las empleamos para verificar cualitativamente lo esperado de acuerdo a la fig. 4.4). Las porosidades y los anchos (tabla 5.2) fueron obtenidos

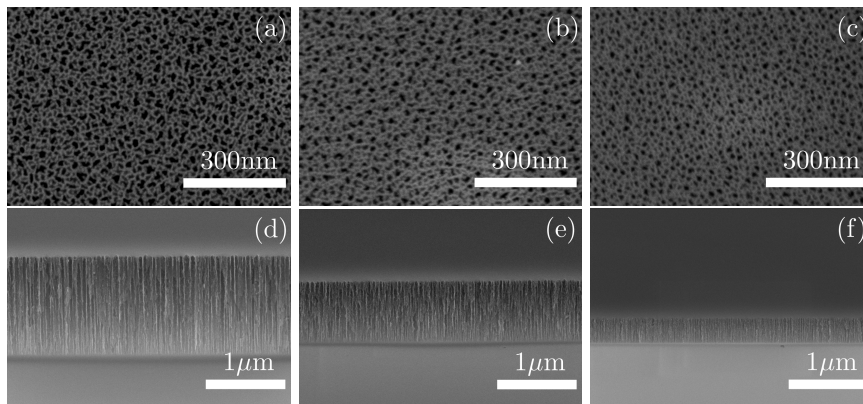


Figura 5.3: Micrografías SEM con vistas superiores (paneles (a), (b) y (c)) y laterales ((d), (e) y (f)) de la muestra  $S_3$  tomadas de una región cercana al lado izquierdo ((a) y (d)), al centro ((b) y (e)) y al lado derecho ((c) y (f)) en la línea central que se muestra en la fig. 5.2.

de un análisis de los espectros ópticos. Uno de nuestros objetivos es mostrar que las mediciones de reflectancia que se pueden realizar de manera relativamente económica, pudiendo ser suficientes para caracterizar tanto la porosidad como las variaciones de la velocidad de ataque a lo largo de muestras GRIN.

### 5.3. Reflectancia

Medimos los espectros de reflectancia en las posiciones indicadas en la fig. 5.2 para tres muestras  $S_1$ ,  $S_2$ , y  $S_3$ , preparadas con el mismo procedimiento (sec. 4.2.2) pero aplicando diferentes corrientes  $I_1 = 5$  mA,  $I_2 = 10$  mA y  $I_3 = 20$  mA. Los resultados se muestran en las figs. 5.4, 5.5 y 5.6. Ajustamos las medidas de reflectancia usando las ecs. (4.18) y (4.19), usando la porosidad local  $p$ , y el espesor de la película  $d$  como parámetros ajustables. Con ese fin usamos la rutina `migrad` del software de minimización `Minuit`. A partir del espesor se obtuvo la velocidad de ataque  $v = d/t$  en cada posición. El contraste entre los máximos y mínimos de la reflectancia en el experimento es algo menor que en nuestras curvas ajustadas. Creemos que esto se debe al ancho finito  $0.7\text{mm} \times 2.0\text{mm}$  de la región iluminada por nuestro espectrómetro. Como nuestras muestras GRIN no son macroscópicamente homogéneas, sus propiedades tienen un gradiente, los resultados experimentales tienen contribuciones de regiones con diferentes porosidades y espesores, promediando parcialmente la interferencia que da origen a los máximos y

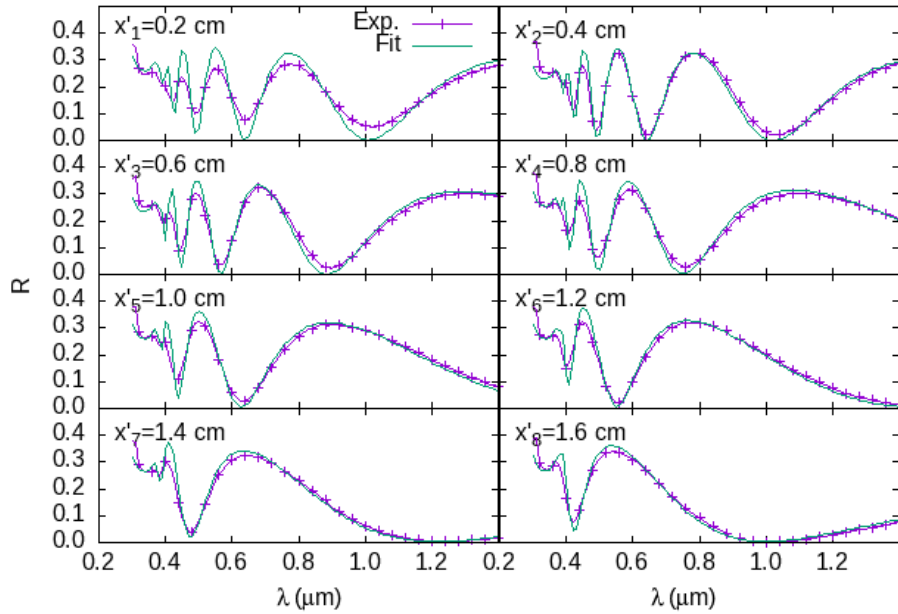


Figura 5.4: Espectros de reflectancia en diferentes posiciones ( $x'_n = 0.2 - 1.6$  cm,  $y = 0.74$  cm) de la muestra  $S_1$  preparada mediante una corriente  $I_1 = 5$  mA. Mostramos resultados experimentales y los resultados ajustados a través de las ecs. (4.18) y (4.19)

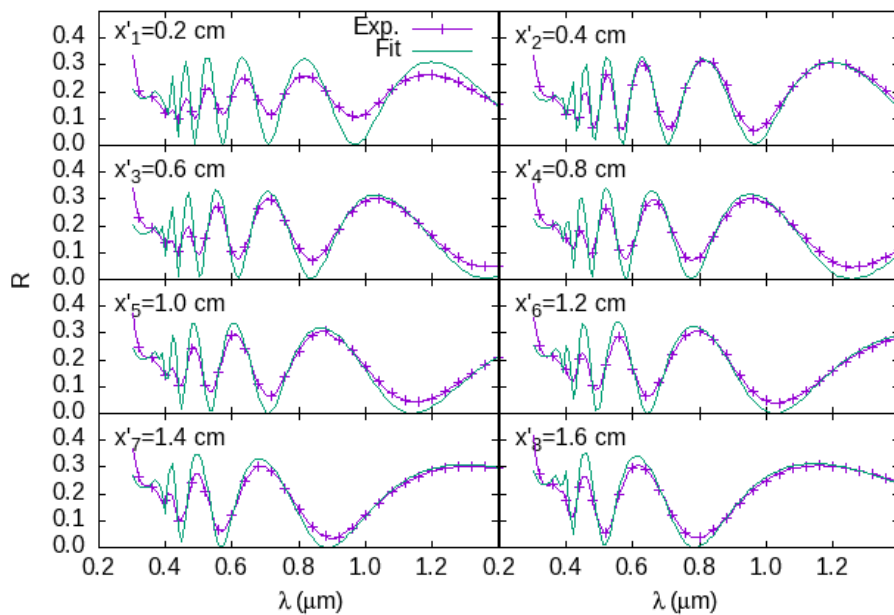


Figura 5.5: Espectros de reflectancia en diferentes posiciones ( $x'_n = 0.2 - 1.6$  cm,  $y = 0.74$  cm) de la una muestra  $S_2$  preparada mediante una corriente  $I_2 = 10$  mA. Mostramos resultados experimentales y resultados ajustados a través de las ecs. (4.18) y (4.19)

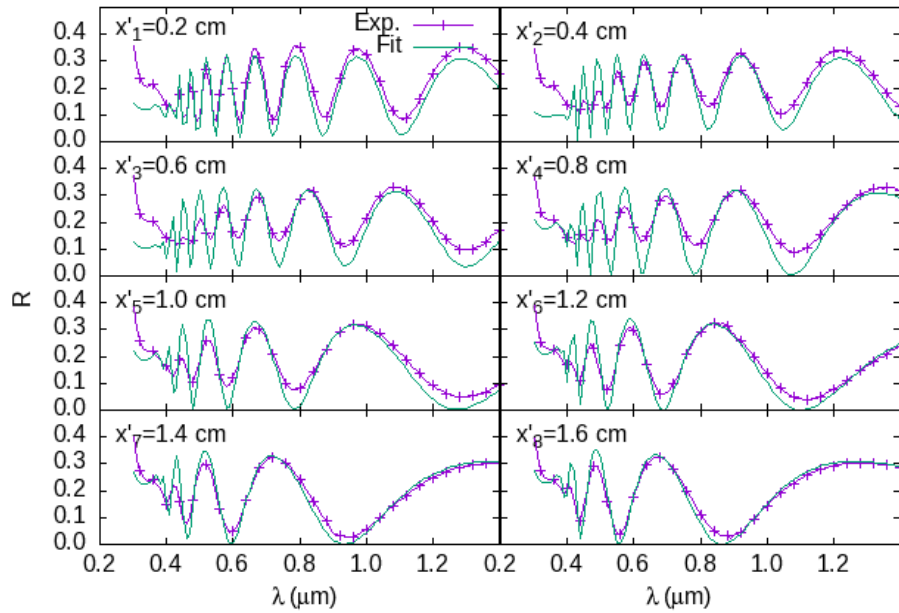


Figura 5.6: Espectros de reflectancia en diferentes posiciones ( $x'_n = 0.2 - 1.6$  cm,  $y = 0.74$  cm) en la muestra  $S_3$  preparada mediante una corriente  $I_3 = 20$  mA (Fig. 5.2). Mostramos resultados experimentales y resultados ajustados a través de las ecs. (4.18) y (4.19)

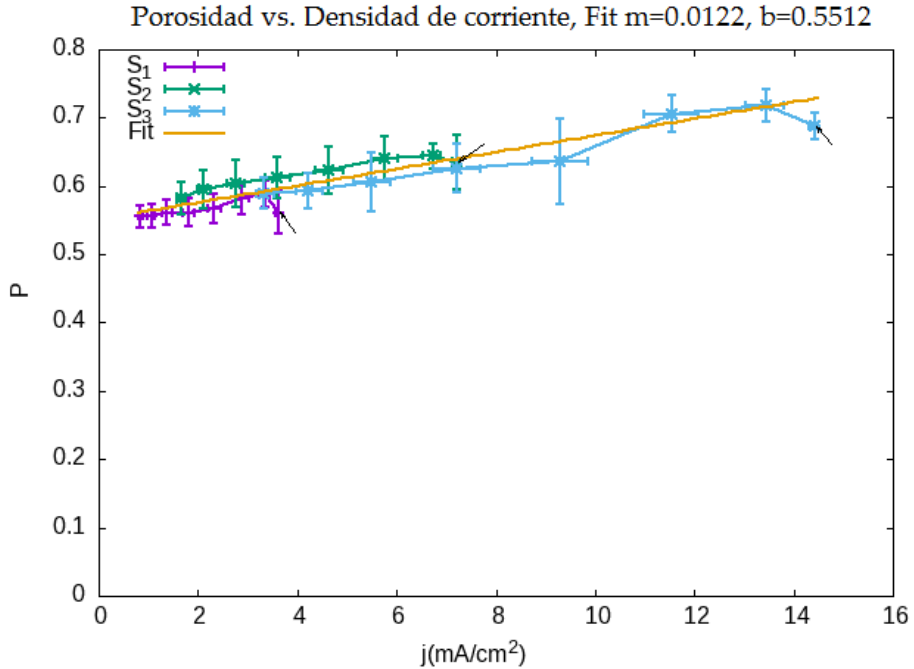


Figura 5.7: Porosidad vs. densidad de corriente para las tres muestras  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ . Las flechas apuntan a los datos que corresponden a la posición  $x'_1 = 0.2$  cm (ver el texto). Incluimos un ajuste lineal de la forma  $p = mj_{\perp} + b$  con  $m = (0.0122 \pm 0.001) \text{ cm}^2/\text{mA}$  y  $b = 0.551 \pm 0.005$ .

mínimos. Esperamos que inhomogeneidades microscópicas como la rugosidad de la interfaz también reduzcan el contraste a través de la dispersión y la correspondiente disipación aparente [55]. La pérdida de contraste es más notable para las regiones más gruesas, hacia el lado izquierdo de la fig. 5.2, y para pequeñas longitudes de onda. Los resultados obtenidos de los ajustes de reflectancia se resumen en la tabla 5.2. Los parámetros  $p$  y  $d$  fueron ajustados minimizando la discrepancia cuadrática media entre teoría y experimento, y sus incertidumbres fueron estimadas como aquellas que incrementan dicha discrepancia en 10% respecto a su valor mínimo. La velocidad de ataque es simplemente la profundidad dividida entre la duración del ataque. A partir de los datos de la tabla 5.2 podemos graficar la porosidad ajustada vs. la densidad de corriente calculada  $j_{\perp}$ , como se muestra para nuestras tres muestras en la fig. 5.7. Notamos que para cada muestra los

Muestra ( $I$ (mA))	posición $x'_n$ (cm)	densidad $j_{\perp}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	porosidad $p$	espesor $d$ ( $\mu\text{m}$ )	velocidad $v$ (nm/s)
$S_1(5)$	0.2	$3.61^{+0.01}_{-0.03}$	$0.56 \pm 0.03$	$0.381 \pm 0.021$	$1.52 \pm 0.08$
	0.4	$3.36^{+0.09}_{-0.11}$	$0.59 \pm 0.02$	$0.403 \pm 0.014$	$1.61 \pm 0.06$
	0.6	$2.88^{+0.13}_{-0.14}$	$0.58 \pm 0.02$	$0.342 \pm 0.015$	$1.37 \pm 0.06$
	0.8	$2.32^{+0.14}_{-0.14}$	$0.57 \pm 0.02$	$0.278 \pm 0.011$	$1.11 \pm 0.04$
	1.0	$1.80^{+0.13}_{-0.12}$	$0.56 \pm 0.02$	$0.224 \pm 0.009$	$0.90 \pm 0.03$
	1.2	$1.37^{+0.10}_{-0.09}$	$0.56 \pm 0.02$	$0.190 \pm 0.007$	$0.76 \pm 0.03$
	1.4	$1.06^{+0.07}_{-0.06}$	$0.56 \pm 0.02$	$0.153 \pm 0.005$	$0.61 \pm 0.02$
	1.6	$0.83^{+0.05}_{-0.04}$	$0.56 \pm 0.02$	$0.124 \pm 0.004$	$0.50 \pm 0.02$
$S_2(10)$	0.2	$7.22^{+0.03}_{-0.07}$	$0.64 \pm 0.04$	$0.686 \pm 0.054$	$2.74 \pm 0.22$
	0.4	$6.72^{+0.02}_{-0.21}$	$0.64 \pm 0.02$	$0.694 \pm 0.025$	$2.78 \pm 0.10$
	0.6	$5.77^{+0.27}_{-0.28}$	$0.64 \pm 0.03$	$0.592 \pm 0.037$	$2.37 \pm 0.15$
	0.8	$4.64^{+0.28}_{-0.28}$	$0.62 \pm 0.03$	$0.530 \pm 0.034$	$2.12 \pm 0.14$
	1.0	$3.60^{+0.25}_{-0.23}$	$0.61 \pm 0.03$	$0.470 \pm 0.027$	$1.88 \pm 0.11$
	1.2	$2.75^{+0.19}_{-0.18}$	$0.60 \pm 0.03$	$0.414 \pm 0.026$	$1.66 \pm 0.10$
	1.4	$2.11^{+0.14}_{-0.13}$	$0.59 \pm 0.03$	$0.350 \pm 0.018$	$1.40 \pm 0.07$
	1.6	$1.67^{+0.10}_{-0.09}$	$0.58 \pm 0.02$	$0.302 \pm 0.014$	$1.21 \pm 0.05$
$S_3(20)$	0.2	$14.45^{+0.06}_{-0.14}$	$0.69 \pm 0.03$	$1.208 \pm 0.047$	$4.83 \pm 0.19$
	0.4	$13.44^{+0.35}_{-0.41}$	$0.72 \pm 0.02$	$1.205 \pm 0.057$	$4.82 \pm 0.23$
	0.6	$11.54^{+0.53}_{-0.55}$	$0.71 \pm 0.03$	$1.050 \pm 0.058$	$4.20 \pm 0.23$
	0.8	$9.29^{+0.57}_{-0.55}$	$0.64 \pm 0.06$	$0.766 \pm 0.088$	$3.06 \pm 0.35$
	1.0	$7.20^{+0.49}_{-0.47}$	$0.63 \pm 0.04$	$0.540 \pm 0.037$	$2.16 \pm 0.15$
	1.2	$5.50^{+0.38}_{-0.36}$	$0.61 \pm 0.04$	$0.449 \pm 0.035$	$1.80 \pm 0.14$
	1.4	$4.22^{+0.28}_{-0.26}$	$0.59 \pm 0.03$	$0.369 \pm 0.018$	$1.48 \pm 0.07$
	1.6	$3.33^{+0.19}_{-0.17}$	$0.59 \pm 0.02$	$0.338 \pm 0.014$	$1.35 \pm 0.06$

Tabla 5.2: Densidad de corriente  $j_{\perp}$  y parámetros ajustados (porosidad  $p$ , espesor  $d$  y velocidad de ataque  $v$  para varias posiciones sobre tres muestras.



datos de las tres muestras se encuentran alrededor de una línea recta, excepto por un punto atípico en cada uno correspondiente a la posición  $x'_1$ . Como se discutió en la sec. 5.2, esos puntos estaban muy cerca de una pared de la celda electrolítica, por lo que pudieron ser afectados por corrientes de fuga hacia la parte inferior de la pared. Por esta razón, excluimos esos puntos de las siguientes análisis. Hicimos un ajuste lineal de la forma  $p = mj_{\perp} + b$  obteniendo

$$p \approx (0.0122 \pm 0.001) \frac{\text{cm}^2}{\text{mA}} j_{\perp} + (0.551 \pm .005). \quad (5.1)$$

Aunque el ajuste es razonablemente bueno, se nota que la mayoría de los datos de la muestra  $S_2$  se encuentran a la izquierda de la línea ajustada mientras que la mayoría de los datos de las otras dos muestras se encuentran a la derecha. Estas discrepancias pueden deberse a la incertidumbre en las posiciones  $x_n$  (ver tabla 5.1) debido a que la distancia desde el borde de la muestra que aproximadamente corresponde a la posición del empaque (o-ring) al borde de la celda no está bien definida, debido a las deformaciones no controladas del o-ring cuando la celda se oprime contra la oblea. Un error en esta distancia corresponde a un desplazamiento rígido de la muestra, es decir, a añadir una constante a todas las posiciones  $x_n$ . Por tanto, es probable que el signo y la magnitud de ese desplazamiento constante incontrolado cambie entre muestras.

De manera similar, graficamos la velocidad de ataque ajustada vs. la densidad de corriente calculada, como se muestra para nuestras tres muestras en la fig. 5.8. Como en el caso de la porosidad, excluyendo los puntos correspondientes a la proximidad inmediata de la pared de la celda, los puntos restantes se encuentran aproximadamente en líneas rectas para cada muestra, y todos pueden aproximarse mediante un ajuste lineal a todos los datos, de los cuales obtenemos

$$v \approx (0.312 \pm 0.017) \frac{\text{cm}^2}{\text{mA}} \frac{\text{nm}}{\text{s}} j_{\perp} + (0.44 \pm 0.09) \frac{\text{nm}}{\text{s}}. \quad (5.2)$$

Similarmente a la fig. 5.7, la mayoría de los datos de la muestra  $S_2$  se encuentran a la izquierda de la línea ajustada y la mayoría de los datos de  $S_1$  y  $S_3$  se encuentran a la derecha, lo cual podría explicarse y corregirse de manera similar, mediante un corrimiento rígido de las posiciones  $x_n$ . Estas correcciones son diferentes para cada muestra. Sin embargo, para un sistema multicapa, modulando la corriente  $I$  conforme transcurre el tiempo pero sin mover la muestra, una sola translación rígida debería ser suficiente para ajustar simultáneamente *todas* las capas.

Usando las ecuaciones (4.18) - (5.2) podemos calcular el espectro de reflectancia para cualquier densidad de corriente  $j_{\perp}$  y tiempo de grabado deseados. Esto se ilustra en la fig. 5.9 para los parámetros que corresponden a nuestras muestras. En el lado derecho de la fig. 5.9 mostramos un mosaico formado por los espectros experimentales de reflectancia correspondientes a las figs. 5.4 - 5.6, ordenados de

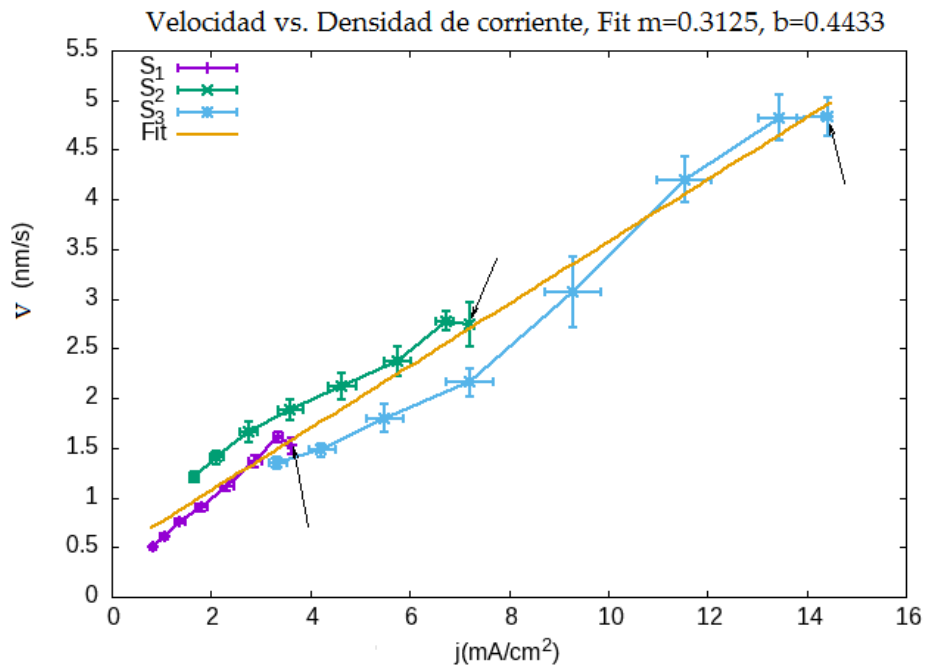


Figura 5.8: Velocidad de ataque (etching rate) vs. densidad de corriente  $j_{\perp}$  para las tres muestras  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ . Las flechas apuntan a los datos que corresponden a posición  $x'_1 = 0.2$  cm (ver el texto). Incluimos un ajuste lineal de la forma  $v = mj_{\perp} + b$  con  $m = (0.312 \pm 0.017)(\text{cm}^2/\text{mA})(\text{nm}/\text{s})$  y  $b = (0.44 \pm 0.09)\text{nm}/\text{s}$ .

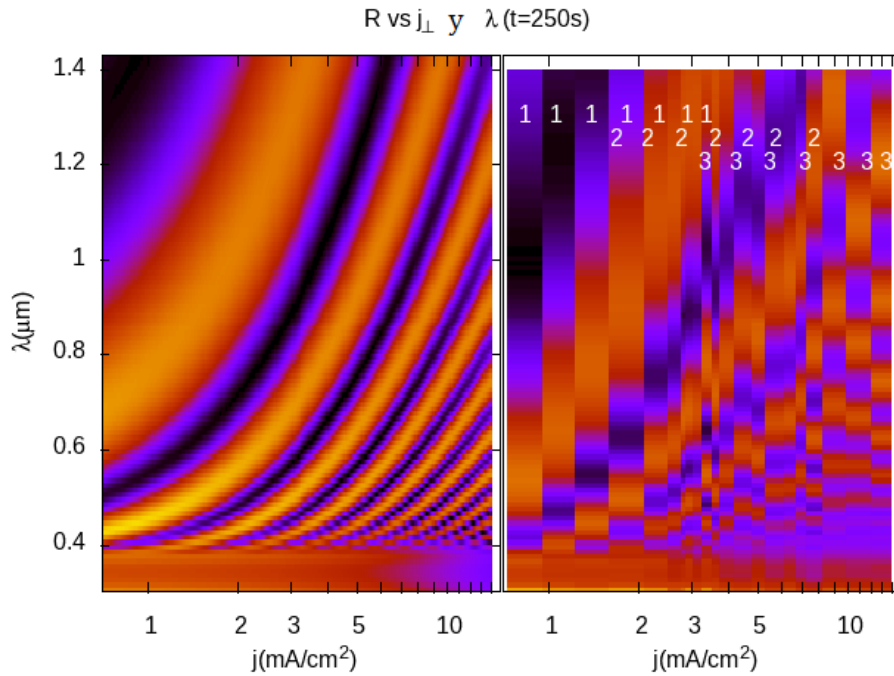


Figura 5.9: Reflexión  $R$  de una película de Si-p en función de la densidad de corriente  $j_{\perp}$  y longitud de onda  $\lambda$  para un tiempo de grabado de  $t = 250$  s. Resultados teóricos (panel izquierdo) y experimentales (panel derecho, ver texto). Indicamos con los números 1, 2, 3 los datos correspondientes a las muestras  $S_1$ ,  $S_2$  (desplazado, ver texto) y  $S_3$ .

acuerdo a la densidad de corriente correspondiente como se presenta en la tabla 5.2. Sin embargo, por las razones mencionadas anteriormente, se eliminaron los datos correspondientes a las posición  $x'_1$  en todas las muestras. Además, como se discutió anteriormente y con el propósito de una mejor visualización, aplicamos pequeñas traslaciones rígidas a las muestras a lo largo de la dirección  $x$ , modificando así  $j_{\perp}$ , antes de unir los espectros de reflectancia. Notamos que los resultados experimentales se agrupan a lo largo de bandas brillantes y oscuras que corresponden estrechamente a las bandas esperadas teóricamente, ilustradas del lado izquierdo de la figura. El acuerdo entre teoría y experimento es muy bueno, aunque las bandas experimentales están ligeramente corridas, especialmente para densidades de corriente bajas, y sus mínimos no son tan profundos. La reflectancia teórica podría calcularse utilizando las ecs. (4.19) - (5.2) y empleando un enfoque de matriz de transferencia para estructuras multicapas más complicadas, fabricadas con una corriente  $I$  modulada en el tiempo, lo que permitiría el diseño y análisis de estructuras Si- $p$  GRIN multicapas no triviales.

# Capítulo 6

## Conclusiones y perspectivas

### 6.1. Conclusiones

Eligiendo una geometría simple para nuestra celda electroquímica, a saber, un prisma rectangular, y empleando un electrodo puntual, pudimos derivar una expresión para el cálculo de la densidad de corriente eléctrica a lo largo de la superficie de una muestra de Si atacada electroquímicamente. La expresión se obtuvo mediante el uso de la teoría de cargas imagen y reemplazando la suma de potenciales coulombianos a lo largo planos por una suma rápidamente convergentes en el espacio recíproco 2D, en la que cada término está dado por una expresión analítica. Pudiendo calcular la corriente en cada punto de una muestra de Si- $p$ , podemos correlacionarla con la porosidad y la velocidad de ataque, obtenidas para diferentes valores de la densidad de corriente a través de mediciones ópticas realizadas en varias posiciones de sólo unas pocas muestras. Ilustramos el procedimiento con tres muestras en cada una de las cuales tomamos espectros de reflectancia en ocho posiciones diferentes. Mediante un procedimiento de optimización, ajustamos la porosidad y la velocidad de ataque correspondientes a cada densidad de corriente. Usamos estos datos para obtener curvas de calibración que permiten la predicción aproximada de la propiedades de las muestras de Si- $p$  preparadas con una densidades de corriente que abarca un rango de más de un orden de magnitud. Las pequeñas discrepancias que encontramos entre nuestras muestras y el ajuste probablemente se deben a nuestra desafortunada elección de los puntos de referencia para posiciones de medición, ya que usamos como referencia el borde mal definido de muestra, mientras que la referencia importante para nuestro cálculo es la borde de la pared de la celda electrolítica. Sin embargo, estas discrepancias se pueden

eliminar mediante un desplazamiento rígido de las coordenadas  $x_n$  utilizadas en el análisis. Nuestras curvas de calibración se pueden utilizar para diseñar y calcular las propiedades óptica de otros sistemas preparados en condiciones similares, tales como sistemas GRIN multicapas a partir de los cuales se pueden fabricar cristales fotónicos, microcavidades y sensores con propiedades entonables dependientes de la posición. Esto forma parte de trabajo en proceso. Como la velocidad de ataque para la formación de Si- $p$  y la porosidad resultante son muy sensibles a las condiciones de crecimiento y a las propiedades del sustrato, como su dopaje, no hay curvas de calibración universales. Por lo tanto, es muy útil contar con un procedimiento que a partir de una o pocas muestras conduce a curvas de calibración que pueden emplearse para diseñar y fabricar otras muestras preparadas en condiciones similares.

## 6.2. Perspectivas y recomendaciones

En el presente trabajo ilustramos cómo un cálculo de las corriente eléctrica inhomogénea que ataca a un sustrato en una celda electroquímica de geometría simple permite obtener las curvas de calibración para un sustrato específico a partir de mediciones en pocas muestras. Estas curvas permitirían entonces diseñar estructuras fotónicas GRIN mas complejas tales como microcavidades entonadas continuamente de acuerdo a la posición. Durante la realización del trabajo enfrentamos dificultades por no haber medido oportunamente cantidades relevantes, tales y como la posición de los puntos donde se tomaron las mediciones ópticas con respecto a las paredes de la celda electrolítica en la que se realizó la preparación. Aunque el borde de la región atacada químicamente fue una referencia adecuada para medir posiciones a lo largo de la muestra, la existencia de corrientes de fuga hacia abajo de las paredes de la celda electrolítica, no previstas por nuestro análisis teórico, dificultaron el análisis de los resultados. Afortunadamente, pudimos corregir estas deficiencias mediante corrimientos rígidos de todas las posiciones de cada muestra, aunque el trabajo pudo haberse facilitado de contar con un mejor procedimiento para el posicionamiento de la muestra durante la toma de mediciones ópticas. Sería entonces muy recomendable realizar futuros trabajos de forma más sistemática y reproducible.

# Apéndice **A**

## Técnicas para el cálculo de propiedades ópticas

En este apéndice presentamos las técnicas que empleamos para el cálculo de las propiedades ópticas de películas de Si-*p*.

### A.1. Matriz de transferencia

El método de matriz de transferencia se utiliza para resolver problemas físicos en sistemas que pueden dividirse en varias capas planas con fronteras bien definidas. Debido a esta generalidad se usa en muchos campos de la ciencia y la ingeniería. Por ejemplo, en sismología se le utiliza para modelar las capas de la tierra, en mecánica cuántica para representar pozos y barreras del potencial, en electromagnetismo para describir el paso de la luz a través de una multicapa [56]. Esta técnica permite determinar cómo cambian los campos relevantes al problema al pasar de una región a otra, especialmente al atravesar sus fronteras. Con este método se pueden calcular los coeficientes de reflexión y transmisión o las relaciones de dispersión que describen los modos propios de una estructura. La forma más directa de obtener la matriz de transferencia consiste en asociar a cada región o capa una matriz individual y multiplicar éstas para obtener la matriz de toda la estructura [57, 58].

El comportamiento electrónico de un cristal puede describirse mediante una estructura de bandas correspondiente a sus niveles electrónicos, su energía como función del ímpetu y algunos otros números cuánticos, y de ella se derivan todas sus propiedades, incluyendo las ópticas y eléctricas. [59] Las propiedades ópticas de

un cristal fotónico (CF) están directamente relacionadas a la relación de dispersión de las ondas electromagnéticas que lo permean. Para el análisis teórico de los CF's consideramos una sistema específico formado por una estructura 1D consistente en capas alternantes de Si-*p* con dos índices de refracción distintos acopladas a un ambiente homogéneo en su superficie, caracterizado por un índice de refracción  $n_0$  y un sustrato con índice de refracción  $n_s$ . La estructura dieléctrica está definida por el índice de refracción  $n(z)$  que toma los valores

$$n(z) = \begin{cases} n_0, & z < z_0 \\ n_1, & z_0 < z < z_1 \\ n_2, & z_1 < z < z_2 \\ \vdots & \\ n_s, & z_{2N} < z \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

donde  $z_m = z_{m-1} + h_m$  y  $h_m = h_1$  o  $h_m = h_2$  es el espesor de la  $m$ -ésima película y  $n_m = n_1$  o  $n_m = n_2$  su índice de refracción. Consideramos una onda electromagnética que incide sobre la interfaz del primer medio con un ángulo de incidencia  $\theta_0$  respecto a la normal. Sin pérdida de generalidad, supondremos que el plano de incidencia es  $xz$  y consideraremos por separado los casos de polarización transversal eléctrica (TE), cuyo campo eléctrico es perpendicular al plano de incidencia, y el de polarización transversal magnética (TM), para la cual es el campo magnético el perpendicular al plano de incidencia. El vector de onda incidente es

$$\mathbf{k}_0 = (k_{0x}, 0, k_{0z}) = n_0 \frac{\omega}{c} (\sin \theta_0, 0, \cos \theta_0). \quad (\text{A.2})$$

Como el sistema es homogéneo a lo largo de  $X$ , todos los campos pueden escribirse como:

$$\mathbf{E}(x, z, t) = \mathbf{E}(z) e^{-i(\omega t - k_0 x x)} \quad (\text{A.3})$$

A medida que la onda electromagnética avanza a lo largo de la estructura, experimenta múltiples reflexiones en cada una de las interfaces, por lo que, en cada medio  $\mathbf{E}(z)$  consiste de una onda que viaja a la derecha ( $+z$ ) y otra a la izquierda ( $-z$ ). Por ejemplo, para polarización TE el campo eléctrico sólo tiene componente  $y$ , la cual podemos escribir como:

$$E(z) = \begin{cases} A_0 e^{ik_{0z}(z-z_0)} + B_0 e^{-ik_{0z}(z-z_0)} & z < z_0 \\ A'_m e^{ik_{mz}(z-z_m)} + B'_m e^{-ik_{mz}(z-z_m)} & z_{m-1} < z < z_m \\ A'_s e^{ik_{sz}(z-z_{2N})} + B'_s e^{-ik_{sz}(z-z_{2N})} & z_{2N} < z \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

donde  $k_{mz}$  es la componente  $z$  del vector de onda en el  $m$ -ésimo medio, y  $A_m$  y  $B_m$  representan las amplitudes de las ondas en la interfases  $z = z_{mz}$ . Las amplitudes



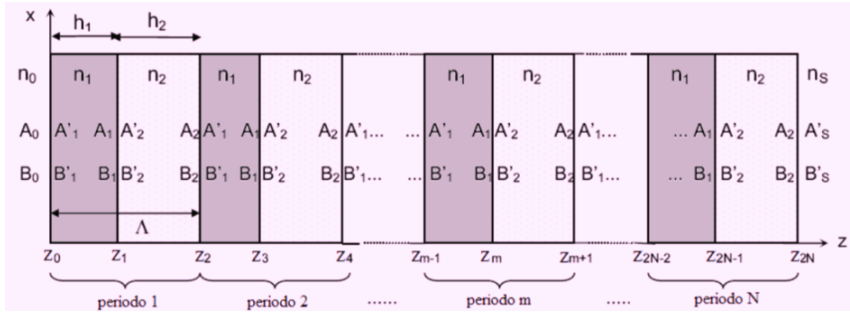


Figura A.1: Esquema de un sistema de multicapas.  $A_m$  y  $B_m$  representan las amplitudes de ondas viajando hacia la derecha e izquierda dentro de la capa  $m$  de espesor  $h_m$  y con índice de refracción  $n_m$ . La estructura está inmersa en un medio homogéneo con índice de refracción  $n_0$  y descansa sobre un sustrato con índice de refracción  $n_s$  [60].

de las ondas en las diferentes capas pueden relacionarse por

$$\begin{pmatrix} A_{m-1} \\ B_{m-1} \end{pmatrix} = D_{m-1}^{-1} D_m \begin{pmatrix} A'_m \\ B'_m \end{pmatrix} = D_{m-1}^{-1} D_m P_m \begin{pmatrix} A_m \\ B_m \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

donde la matriz dinámica  $D_m$  y la matriz de propagación  $P_m$  se pueden escribir como:

Para el caso TE

$$D_m = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ k_m c / \omega & -k_m c / \omega \end{pmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

mientras que para el caso TM

$$D_m = \begin{pmatrix} k_m c / n_m \omega & k_m c / n_m \omega \\ n_m & -n_m \end{pmatrix}, \quad (\text{A.7})$$

y en ambos casos

$$P_m = \begin{pmatrix} e^{ik_{mz} h_m} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{mz} h_m} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

$A_0, B_0$  se relaciona con  $A'_s, B'_s$  mediante

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = D_0^{-1} (D_1 P_1 D_1^{-1} D_2 P_2 D_2^{-1})^N D_s = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'_s \\ B'_s \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

donde  $N$  es el número de periodos en la estructura. La reflectividad del sistema se calcula a partir de los elementos de la matriz de la siguiente manera

$$R = \left| \frac{M_{12}}{M_{11}} \right|^2 \quad (\text{A.10})$$

Podemos obtener la relación de dispersión para cada ángulo de incidencia y cada polarización a partir de la matriz característica de un periodo de la estructura

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix}_{n-1} = D_1^{-1} D_2 P_2 D_2^{-1} D_1 P_1 \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}_n = \begin{pmatrix} S & T \\ U & V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}_n \quad (\text{A.11})$$

La ecuación (A.11) muestra la matriz característica de un periodo (dos capas) de la estructura con índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$ . Las amplitudes se relacionan en el  $n-1$  con el periodo  $n$ . De acuerdo con el teorema de Floquet, las soluciones de las ecuaciones de onda para un medio periódico son de la forma  $E(z, x) = E_K(z) e^{-ik_{0x}x} e^{-iKz}$  donde  $E_K$  es una función periódica  $E_K(z + \Lambda) = E_K(z)$  con el periodo  $\Lambda$  del sistema. La constante  $K$  es el número de onda de Bloch. Tomando en cuenta la forma de las matrices  $D$  y  $P$  es posible obtener la estructura de bandas a partir de los elementos de la matriz característica de la ecuación (A.11), la cual se escribe como:

$$\cos K\Lambda = (S + V) = \cos k_{1z}d_1 \cos k_{2z}d_2 - \phi \sin k_{1z}d_1 \sin k_{2z}d_2 \quad (\text{A.12})$$

donde  $\phi = \frac{k_{2z}}{k_{1z}} + \frac{k_{1z}}{k_{2z}}$  para las ondas TE y  $\phi = \frac{n_2^2 k_{1z}}{n_1^2 k_{2z}} + \frac{n_1^2 k_{2z}}{n_2^2 k_{1z}}$  para las ondas TM. La brecha prohibida corresponde a las frecuencias y ángulos de incidencia para los cuales no existen soluciones reales para  $K$  de la ec. (A.12). Resolviendo dicha ecuación para todos los posibles ángulos de incidencia podemos obtener la estructura de bandas proyectada [61].

## A.2. Teoría del medio efectivo

La teoría del medio efectivo (TME) describe las propiedades macroscópicas de un medio basado en las propiedades y las fracciones de llenado de cada uno de sus componentes. Existen diversas aproximaciones de medio efectivo; todas ellas cambian el medio real por un sistema macroscópico efectivo homogéneo cuyas funciones respuesta se aplican a los campos macroscópicos, definidos a través de promedios [57]. El Si- $p$  es una mezcla de dos medios, aire y Si. Si la mezcla de éstos dos es en promedio homogénea y si su textura tiene una escala de distancias mucho menor que la del campo electromagnético externo que excita al sistema, entonces podemos reemplazarlo por un medio efectivo. Consideremos un medio efectivo formado de pequeñas esferas dieléctricas con constante dieléctrica  $\epsilon_1$  inmersas en otro medio dieléctrico con constante dieléctrica  $\epsilon_2$ , como se muestra en la fig. A.2 (a).

Supongamos que el sistema está excitado por cierto campo eléctrico externo. Consideremos ahora una sola de estas esferas inmersa en el medio efectivo homogéneo con constante dieléctrica  $\epsilon_e$ , que es la que queremos determinar, como se

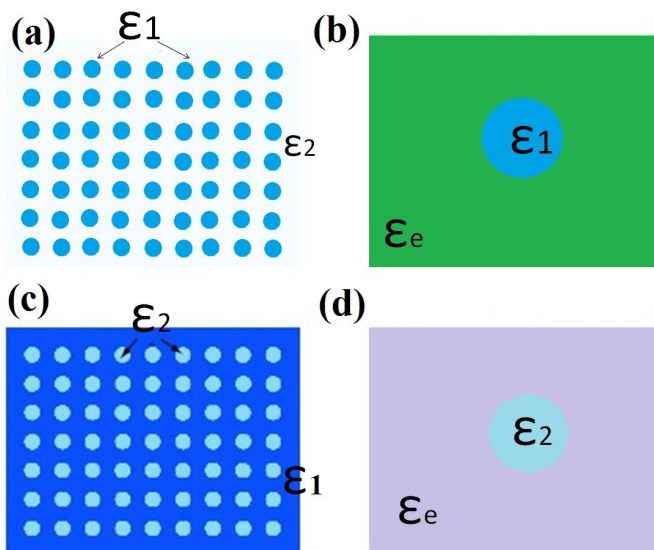


Figura A.2: (a): Sistema formado por esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_1$  inmersas en un medio dieléctrico con respuesta  $\epsilon_2$ . (b): Esfera aislada de constante dieléctrica  $\epsilon_1$  inmersa en un medio efectivo con respuesta efectiva  $\epsilon_e$ , (c): esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_2$  inmersas en un medio dieléctrico  $\epsilon_1$ , (d): esfera aislada de constante dieléctrica  $\epsilon_2$  inmersa en el mismo medio efectivo que en (b) [57].

muestra en la fig. A.1 (b). El campo en el interior de la esfera estaría dado por:

$$E_1^{\text{int}} = \frac{3\epsilon_e}{2\epsilon_e + \epsilon_1} E^{\text{ext}} \quad (\text{A.13})$$

donde  $E^{\text{ext}}$  es el campo eléctrico externo. Consideremos ahora el sistema converso, formado por esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_2$ , inmersas en el medio de constante dieléctrica  $\epsilon_1$  (ver la fig. A.1 (c)). Consideremos una de estas esferas y considerémosla inmersa en el mismo medio efectivo, como muestra la fig. A.1 (d). El campo en su interior estaría dado por

$$E_2^{\text{int}} = \frac{3\epsilon_e}{2\epsilon_e + \epsilon_2} E^{\text{ext}} \quad (\text{A.14})$$

Dada la fracción de llenado de cada uno de los medios,  $f_1$  y  $f_2 = 1 - f_1$ , igualando el campo macroscópico promedio en el medio efectivo con el promedio pesado del campo en cada una de los componentes, suponiendo que el tamaño de las esferas sea mucho menor que el tamaño de todo el sistema y de la longitud de onda incidente, obtenemos una condición de consistencia que escribimos como

$$f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_e}{\epsilon_1 + 2\epsilon_e} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_e}{\epsilon_2 + 2\epsilon_e} = 0. \quad (\text{A.15})$$

Esta ecuación, conocida como ecuación de Bruggeman, permite obtener la respuesta del medio efectivo como aquel en cuyo seno las partículas de uno y otro material producen una polarización que en promedio es nula y relaciona la respuesta dieléctrica efectiva  $\epsilon_e$  con las respuestas de cada medio y sus fracciones de llenado. Al aplicar la ecuación de Bruggeman al Si- $p$  se obtiene

$$p \frac{\epsilon_{\text{Si}p} - \epsilon_a}{\epsilon_a + 2\epsilon_{\text{Si}p}} + (1 - p) \frac{\epsilon_{\text{Si}p} - \epsilon_{\text{Si}}}{\epsilon_{\text{Si}} + 2\epsilon_{\text{Si}p}} = 0, \quad (\text{A.16})$$

donde  $\epsilon_{\text{Si}p}$ ,  $\epsilon_{\text{Si}}$ ,  $\epsilon_a$  corresponden a las constantes dieléctricas del Si- $p$ , y sus componentes Si y aire, respectivamente, y  $p$  es la porosidad de la estructura. En términos de los índices de refracción  $n_\alpha = \sqrt{\epsilon_\alpha}$  la ecuación A.16 se puede reescribir como

$$p \frac{n_{\text{Si}p}^2 - n_a^2}{n_a^2 + 2n_{\text{Si}p}^2} + (1 - p) \frac{n_{\text{Si}p}^2 - n_{\text{Si}}^2}{n_{\text{Si}}^2 + 2n_{\text{Si}p}^2} = 0 \quad (\text{A.17})$$

donde  $n_{\text{Si}p}$ ,  $n_{\text{Si}}$ ,  $n_a$  corresponden a los índices de refracción del Si- $p$ , Si y el aire, respectivamente. Esta ecuación se puede expresar como

$$n_{\text{Si}p}^4 + \frac{(3p - 2)n_{\text{Si}}^2 - (3p - 1)n_a^2}{2} n_{\text{Si}p}^2 - \frac{(n_{\text{Si}}^2)(n_a^2)}{2} = 0 \quad (\text{A.18})$$

con solución

$$n_{\text{Si}p} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{-T_1 \pm \sqrt{8(n_{\text{Si}}^2)(n_a^2) + (T_1)^2}} \quad (\text{A.19})$$

donde  $T_1 = (3p-2)n_{\text{Si}}^2 - (3p-1)n_a^2$ . La ec. (A.19) nos permite obtener el índice del Si- $p$ , dadas la porosidad, el índice de refracción del Si- $c$  y el índice de refracción del aire. Esta ecuación es cuártica, por lo cual debemos elegir la raíz que tiene sentido físico, tal y como la raíz real positiva en ausencia de disipación. Ahora, si consideramos al Si- $p$  como formado por cilindros en lugar de esferas, al hacer un análisis similar al que se hizo anteriormente, se obtendría la ecuación de Bruggeman 2D

$$p \frac{n_{\text{Si}p}^2 - n_a^2}{n_a^2 + n_{\text{Si}p}^2} + (1-p) \frac{n_{\text{Si}p}^2 - n_{\text{Si}}^2}{n_{\text{Si}}^2 + n_{\text{Si}p}^2} = 0, \quad (\text{A.20})$$

la cual se puede expresar como

$$n_{\text{Si}p}^4 + (2p-1)(n_{\text{Si}}^2 - n_a^2)n_{\text{Si}p}^2 - (n_{\text{Si}}^2)(n_a^2) = 0 \quad (\text{A.21})$$

con solución

$$n_{\text{Si}p} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-(2p-1)(n_{\text{Si}}^2 - n_a^2) \pm \sqrt{4(n_{\text{Si}}^2)(n_a^2) + (2p-1)^2(n_{\text{Si}}^2 - n_a^2)^2}} \quad (\text{A.22})$$



# Apéndice **B**

## Pasos para la fabricación de Si-*p* GRIN

### B.1. Pasos

Debido a que la calidad de las muestras es sensible a los detalles de la secuencia de pasos empleados, para garantizar una buena reproducibilidad es necesario establecerlos explícitamente.

- Paso 1: Corte de las obleas. La Oblea de Si cristalina de tipo *p* con orientación (100) y resistividad entre 0.002 y 0.005  $\Omega$  cm, se corta de tal forma que se optimice el número de muestras por oblea, en rectángulos de 3cm  $\times$  2cm aproximadamente, cuidando que no se ensucie ni se raye la superficie que será atacada, la cara pulida.
- Paso 2: Limpieza de la oblea de Si. Esta etapa, consiste en la preparación de la oblea de Si para que posteriormente sea atacada por el HF. Aquí se consideran dos aspectos importantes que han dado los mejores resultados: (a) la eliminación de impurezas tales como grasa, polvo, etc., mediante un baño ultrasónico con agua desionizada y etanol de grado reactivo y (b) la eliminación de la capa protectora de SiO<sub>2</sub> que cubre a la oblea mediante una solución de HF al 10% por 10 minutos. Después sacamos la muestra y la dejamos reposar, y la colocamos en etanol para eliminar cualquier residuo de HF, y por ultimo la secamos.
- Paso 3: Montaje de la oblea. Una vez realizados los pasos anteriores se pro-

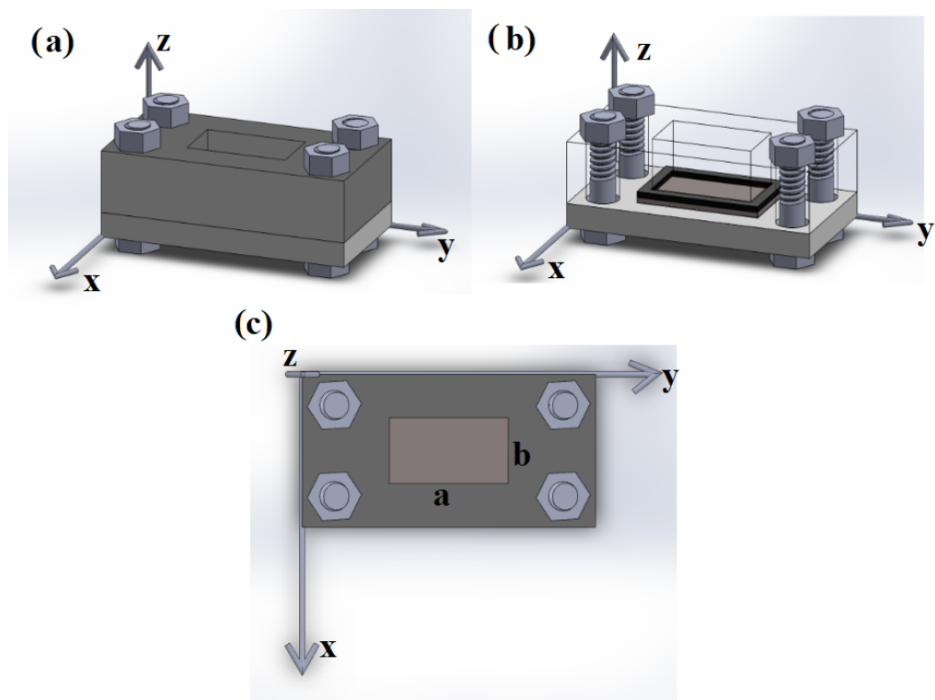


Figura B.1: La celda electrolítica dibujada en 3D tiene la forma de un prisma rectangular como se muestra en la fig. 4.4, con una base de lados  $a = 2.01$  cm y  $b = 1.48$  cm, con un área de muestra descubierta de aproximadamente  $3$  cm<sup>2</sup>.

cede a preparar y armar la celda electroquímica (fig. B.1). El cátodo empleado fue un alambre de platino con un diámetro de 0.41 mm aislado con cinta de teflón, con la punta descubierta ubicada en  $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0) = (0.2$  cm, 0.74 cm, 0.9 cm). La celda empleada tenía la forma de prisma rectangular con una base de lados  $a = 2.01$  cm y  $b = 1.48$  cm. Puede escogerse otra  $\mathbf{r}_0$  y otras dimensiones para la celda, pero debe haber consistencia entre distintas muestras y los parámetros empleados para el cálculo de la densidad de corriente.

- Paso 4: Preparación de la solución electrolítica. El proceso se realizó a temperatura ambiente con un mezcla electrolítica de ácido fluorhídrico (HF) en solución acuosa (concentración 48 % peso), glicerol (pureza 99.8 % peso) y etanol (pureza 99.9 % en peso) en una relación de volumen de 3:7:1. Posteriormente se combinan los reactivos en un vaso de precipitado y la mezcla



resultante se agita con una pipeta hasta que se disuelvan completamente los reactivos.

- Paso 5: Anodización de la oblea de Si. Una vez puesta la solución en la celda, la anodización está lista para llevarse a cabo. Pero antes de iniciar, hay que establecer la secuencia de corrientes a emplear, la duración de cada ataque electroquímico y el número de ciclos a realizar. Aquí fabricamos tres muestras  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  aplicando corrientes  $I_1 = 5 \text{ mA}$ ,  $I_2 = 10 \text{ mA}$  y  $I_3 = 20 \text{ mA}$ , respectivamente, durante un tiempo  $t = 250 \text{ s}$ .
- Paso 6: Enjuagado y secado de la muestra de Si-*p*. Fabricada la muestra de Si-*p*, se enjuaga con etanol hasta eliminar los residuos de electrolito dentro de los poros. Luego, se coloca la muestra de Si-*p* en una caja de plástico llena de pentano durante 5 minutos. Posteriormente, se extrae y se permite al pentano residual evaporarse a temperatura ambiente. Por último, se almacena la muestra en una caja de plástico. De requerirse, puede oxidarse la muestra mediante un tratamiento térmico en un horno.

Las consideraciones para estos pasos fueron tomados de la página electrónica <https://hdl.handle.net/20.500.12371/5105> con título *Propiedades ópticas de multicapas de Si-p: Escaleras de Wannier-Stark y oscilaciones de Bloch*(03/05/2021) cuyo autor es el Dr. José Octavio Estévez Espinoza.



# Apéndice **C**

## Códigos computacionales

Previendo que el lector de esta tesis pueda desear reproducir los cálculos presentados arriba, o desee aprovechar nuestras herramientas para hacer sus propios cálculos, a continuación mostramos algunos de nuestros códigos computacionales. Los códigos están escritos en el lenguaje PERL y emplean su extensión numérica Perl Data Language (PDL).

### C.1. Índice de refracción

A continuación mostramos un programa para calcular mediante la teoría de Bruggeman el índice de refracción efectivo, en general complejo, del Si-*p*.

```
# Pragmas
use warnings;
use strict;
# Carga paquetes requeridos.
use Getopt::Long qw(:config no_ignore_case);
use Pod::Usage qw(pod2usage);
use List::MoreUtils qw(pairwise);
use POSIX qw(DBLMAX);
use Scalar::Util qw(looks_like_number);
use IO::File;
use IO::Prompter;
# Carga las utilerias de PDL
use PDL;
use PDL::NiceSlice;
```

```

use PDL::Complex;
use PDL::Graphics::Gnuplot;
use PDL::Minuit;
use PDL::Func;
# Define algunas constantes
use constant pi      => 4 * atan2(1, 1);
use constant c       => 3*(10**14);
use constant rad     => (4 * atan2(1, 1))/180;
# Modifica el corte ramal de la raiz cuadrada a uno apto para optica
sub mysqrt($);
# Declara algunas variables
my $poro; #Porosidad para obtener el Silicio Poroso
my $finput; #nombre del archivo 1 de entrada
my $finput2; #nombre del archivo 2 de entrada experimental
my $fninre; #nombre del archivo refle
my $fninde; #nombre del archivo espesor
my $help;
#lee y valida parametros
pod2usage unless GetOptions (
    "porosidad=s"=>\$poro ,
    "entrada=s"=>\$finput ,
    "entrada2=s"=>\$finput2 ,
    "Reflec=s"=>\$fninre ,
    "Espesor=s"=>\$fninde ,
    "help"=>\$help ,
);
# Lee respuesta del Silicio y evalua el indice de refraccion con
# la teoria de medio efectivo simetrico de Bruggeman
my ($lambdasExp1,$Rexp1)=rcols $finput2; #lee espectro de reflexion
my ($lambdasArchivoSi,$real,$imag)=rcols $finput; #lee indices de re
my $indsiliArchivo=$real+i*$imag; # indices (Si) complejos c:w
my $lambdasExp= $lambdasExp1;
my $lambdasExp= $lambdasExp1; # para el caso de muestra 2 de experime
my $Rexp=$Rexp1;
# indices de refraccion del Si-p
my $nSP1= MetodoBruggeman($poro,$indsiliArchivo); #indices c:w
my $nParteReal1=$nSP1->re;
my $nParteIma1=$nSP1->im;

#coeficientes de Fresnel y reflectancia
my $rn=($nSP1-1)/($nSP1+1);

```

```

my $Rn=$rn->Cabs2;

#Reflectancia para tres medios con fresnel
my $n1=1; #aire
my $n2=$nSP1; #Si-p
my $n3=$indsiliArchivo; #Si-c
my $theta1=8*rad; # angulo de incidencia de 8 grados
my $theta2=Casin($n1*sin($theta1)/$n2); # angulos (complejos) en SI-p
my $theta3=Casin($n2*sin($theta2)/$n3); # y Si
my $w=2*pi*$n2/$lambdasArchivoSi; #Frecuencia c:w
my $phi=2*pi*$n2*$fninde*cos($theta2)/$lambdasArchivoSi; # Fases c:w
my $k1x= ($w/c)*$n1*cos($theta1); # Vectores de onda normales
my $k2x= ($w/c)*$n2*cos($theta2);
my $k3x= ($w/c)*$n3*cos($theta3);
my $r12=($k1x-$k2x)/($k1x+$k2x); #Aire: Si-p
my $r23=($k2x-$k3x)/($k2x+$k3x); #Si-p: Si
my $r=($r12+$r23*Cexp(i*$phi))/(1+$r12*$r23*Cexp(i*$phi)); # Amplitud
my $R=$r->Cabs2; #reflectancia
wcols $lambdasArchivoSi,$R,$fninre; #guarda el resultado en cuatro columnas
wcols $lambdasExp,$Rexp, 'Rexp40C.txt'; # datos experimentales
wcols $lambdasArchivoSi, $nParteReal1, $nParteIma1,'RPaper73.txt'; #sil

#Graficamos nSp vs Lambda tanto la parte real como imaginaria

my $Brugg1=PDL::Graphics::Gnuplot->new;
$Brugg1->plot({ title=>"Indeces RealSp y ImaSP, porosidad=$poro",
  xlabel=>'Longitud de onda ',
  ylabel=>'n', grid=>["xtics ytics"], xrange=>[0.25,2]},
  {with=>"lines",lw=>3,legend=>"RealSP"},$lambdasArchivoSi,
  $nParteReal1,{with=>"lines",lw=>3,legend=>"RealSi"},$lambdasArchivoSi,$

#Graficamos R vs Lambda

my $RefleEx1=PDL::Graphics::Gnuplot->new;
$RefleEx1->plot({ title=>"R vs Lambda, porosidad=$poro, Espesor=$fninde",
  xlabel=>'Longitud de onda ',
  ylabel=>'R', grid=>["xtics ytics"], xrange=>[0.25,2]}, {with=>"lines",
  lw=>5,legend=>"ReflSimul"},$lambdasArchivoSi,$R,
  {with=>"lines",lw=>5,legend=>"RExp"},$lambdasExp,$Rexp);

```

```

# prompt "Listo!", -single, -void;

sub MetodoBruggeman{
my $p=shift; #porosidades;
my $nsi=shift; #indics para Si; c:w
my $n2=1; #indice para relleno poros
my $D=3; #3D
my $es=$nsi**2; # funcion dielectrica de Si; c:w
my $e2=$n2**2; # y de poros; escalar real
my $a=$D-1; #coeficientes de la cuadratica; escalar real
my $b=$e2*(1-$D*$p)-$es*($a-$D*$p); # c:w
my $c=-($e2*$es); #c:w
my $eps=(-$b+mysqrt($b**2-4*$a*$c))/(2*$a); # c:w
parteImCero($eps);
my $n=mysqrt($eps); #c:w complejo, porosidad, frecuencia
return $n;
}
sub parteImCero($){
my $x4=shift;
die "Come on" unless $x4->isa('PDL::Complex');
my $incoming=Cwhere($x4,((( $x4->im)<1e-7) ));
$incoming->((1)).=0;
return $x4;
}
sub mysqrt($){
my $x2=shift; # extraer arreglos indices
die "Come on" unless $x2->isa('PDL::Complex');# parte compleja al arre
my $x=sqrt($x2);#extraer las raices
my $incoming=Cwhere($x, ($x->im < 0) | (($x->im==0) & ($x->re <0)));
$incoming.=-$incoming; #convert incoming to outgoing y cambia en el
return $x;
}

sub Cwhere { #complex where
my $mask=pop @_; #les mando las raices y el condicional
my $i=whichND($mask); #ennumero lo que tienen la condicion negativa r
#move RorI index out of way, index as a scalar and move index back
my @result=map {$_->mv(0,-1)->range($i)->mv(-1,0)} @_; #cambio de dim
return wantarray?@result:$result[0];
}

```

```

#Calcula los coeficientes de reflexion y transmision de un CF1D,
=head1 OPTIONS
=over 4
=item --entrada=nombrentrada1

#Nombre del archivo con una tabla de longitudes de onda, parte real y
#parte imaginari del indices de refraccion par Si
=item --indicesSP=indices

Nombre de archivo para guardar los indices de refraccion , para cada lon

=item --help

Pide ayuda.

=back

=head1 AUTHOR

Cristian Alfredo Ospina de la Cruz

=cut

```

## C.2. Densidad de corriente

Programa para calcular la densidad de corriente en el interior de una celda electrolítica con forma de prisma rectangular alimentada por un electrodo puntual, como la discutida en el cap. 4 para fabricar estructuras GRIN. El programa implementa la expresión (4.16). Con este programa calculamos la densidad de corriente normalizada  $j_{\perp}(x, y, 0)/I$  mostrada en la fig. 5.1, en el fondo de una celda como la que se muestra en las figs. 4.1 y 4.4 y se describe en la sec. 4.2.2.

```

#!/usr/bin/env perl
use strict;
use warnings;
use Getopt::Long;

```

```

use List::Util;
use POSIX qw(DBLMAX);
use PDL;
use PDL::NiceSlice;
use PDL::FFTW3;
use PDL::Complex;
use PDL::Graphics::Gnuplot;
use constant PI=>4*atan2(1,1);
use IO::Prompter;
use feature qw(say);
my $a; #lado de la celda en direccion x
my $b; # y
my $c; # and z
my ($x0, $y0, $z0); #posicion del electrodo
my $ z; #altura para evaluar la corriente.
my $ xs; # valores de $ x para interpolacion
my $ N; # 2N + 1 = numero de puntos a lo largo de cada direccion

my $options=q(
'a=f'=>\$a, # tamaño de celda a lo largo de x
'b=f'=>\$b, # y
'c=f'=>\$c, # z
'x0=f'=>\$x0, # posicion del electrodo, x
'y0=f'=>\$y0, # y
'z0=f'=>\$z0, # z
'z = f' => \ $ z, # altura para el calculo deseado
'xs = s' => \ $ xs, # valores separados por comas de x para la interp
'N = f' => \ $ N, # 2N + 1 = numero de puntos a lo largo de cada dire
);
my %options=(eval $options);
die "Bad option definition: $@" if $@;
GetOptions(
%options
)
or usage($options, "Bad options");
usage($options, "Undefined parameters") unless List::Util::all {defin
($a, $b, $c, $x0, $y0, $z0, $z, $xs, $N);
my $xvals=pdl(split ' ', $xs);
my $A=4*$a*$b; #area of bottom of cell
#Real space periodic cell
my $x=zeros(2*$N+1, 2*$N+1)->xvals*2*$a/(2*$N+1);

```



```

my $y=zeros(2*$N+1, 2*$N+1)->yvals*2*$b/(2*$N+1);
my $G=((zeros(2*$N+1, 2*$N+1)->ndcoords-$N)*2*PI/pdl(2*$a, 2*$b))
->mv(1,0)->rotate(-$N)->mv(0,1)->mv(2,0)->rotate(-$N)->mv(0,2);
my $Gn=($G*$G)->sumover->sqrt; #norm;
my $sinh2Gc=sinh(2*$Gn*$c);
$sinh2Gc->((0),(0)).=1; #to avoid division by 0 down
my $jG=2*sinh($Gn*$c)*cosh($Gn*($c-$z0))*cosh($Gn*$z)/$sinh2Gc
*cos($G->((0))*$x0)*cos($G->((1))*$y0); #*$mask;
$jG->((0),(0)).=1; #Special value for G=0;
my $jR=4/$A*fft2($jG->r2C->real)->complex->re; #Aqui esta dividiendo po
my $win=gpwin('png', output=>"j_Ivsxy.png");
$win->plot3d({ title=>"a=$a, b=$b, c=$c, r0=($x0,$y0,$z0), z=$z",
xrange=>[0,$a], yrange=>[0,$b], view=>['equal', 'xy'],
xlabel=>'x(cm)', ylabel=>'y(cm)', zlabel=>'j/I(cm^{-2})',},
with=>'pm3d', $x, $y, $jR);
$win=gpwin('png', output=>"j_Ivsx.png");
$win->plot({ title=>"a=$a, b=$b, c=$c, r0=($x0,$y0,$z0), z=$z, y=${\($b/
xlabel=>'x(cm)', ylabel=>'j/I(cm^{-2})',},
with=>'lines', $x, $jR->(:, $N/2));
my ($res, $err)=interpolate($xvals, $x->(:,0), $jR->(:, $N/2));
wcols $xvals, $res, {HEADER=>'x(cm) $j/I(cm^{-2})$'};
sub usage {
my ($options, $message)=@_;
say $message;
say $options;
die;
}

```

```
#perl grin.pl —a=2.03 —b=1.48 —c=1 —x0=0.2 —y0=0.74 —z0=0.9 —z=0
```



# Apéndice **D**

## Artículo Publicado

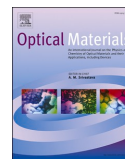
Ospina-Delacruz, C. A., V. Agarwal, and W. L. Mochan. *Analytical model for the current density in the electrochemical synthesis of porous silicon structures with a lateral gradient*. *Optical Materials* 113 (2021): 110859.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Optical Materials

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/optmat>

## Research Article

## Analytical model for the current density in the electrochemical synthesis of porous silicon structures with a lateral gradient

C.A. Ospina-Delacruz<sup>a</sup>, V. Agarwal<sup>a,b,1</sup>, W.L. Mochán<sup>b,\*</sup><sup>a</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CICAP-IICBA), Universidad Autónoma Del Estado Del Morelos (UAEM), Cuernavaca, CP, 62209, Mexico<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad S/N, Col. Chamilpa, 62210, Cuernavaca, Morelos, Mexico

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Porous silicon  
GRIN  
Reflectance spectra

## ABSTRACT

Layered optical devices with a lateral gradient can be fabricated through electrochemical synthesis of porous silicon (PS) using a position dependent etching current density  $j(r_{\parallel})$ . Predicting the local value of  $j(r_{\parallel})$  and the corresponding porosity  $p(r_{\parallel})$  and etching rate  $v(r_{\parallel})$  is desirable for their systematic design. We develop a simple analytical model for the calculation of  $j(r_{\parallel})$  within a prism shaped cell. Graded single layer PS samples were synthesized and their local calibration curves  $p$  vs  $j$  and  $v$  vs  $j$  were obtained from our model and their reflectance spectra. The agreement found between the calibration curves from different samples shows that from one sample we could obtain full calibration curves which may be used to predict, design, and fabricate more complex non-homogeneous multilayered devices with lateral gradients for manifold applications.

## 1. Introduction

Surfaces with a gradient in the refractive index (GRIN) are of importance as they allow the engineering and tuning of the optical phase along their surface, yielding applications such as flat lenses. Furthermore, there are important biological applications which combine topographical features with index of refraction gradients [1]. Preparation of structures with gradients in other properties have also shown their usefulness. As an example, the roughness dependent response of cells has been tested on materials used for applications in medical implants [2]. Gradients have also been employed for several technological applications such as high-yield screening of catalysts, sensing materials and bio-molecules [3–5]. Apart from some methods developed by S.E. Fosdick et al. [6], synthesis of Ag–Au alloy gradients on steel and chemical composition gradients of CdS layers on gold electrodes have also been obtained [7,8]. Among electrochemical methods, changes in the composition and doping density of conducting polymers have been used to produce gradients using Indium Tin Oxide electrodes [9]. Electrochemically induced potential gradients have been shown to catalyze the reactions and gradient doping of polymers [10,11]. As compared to the above mentioned techniques, a relatively economical, fast and easy approach for the fabrication of gradient materials has been the use of asymmetrical electrode configurations in the electrochemical

synthesis of porous silicon [12]. This technique has the additional advantage of being compatible with very-large-scale-integration (VLSI) devices that may be integrated in microelectronic circuits.

Although porous silicon (PS) initially stimulated the interest of the scientific community due to its photo-luminescence in the visible range at room temperature, it has presently been recognized as a multifaceted optical material due to its large surface area, bio-compatibility, ease of fabrication and tunable refractive index. Applications based on porous silicon now cover various fields such as chemical sensors and biosensors [13–15], microelectronics and micro-mechanical systems (MEMS) [16], as well as a range of optical [17] and opto-electronic applications [18–21]. Specifically, the temporal variation of the current density results in a variation of porosity along the depth, allowing the easy fabrication of different kinds [22–25] of 1D dielectric multilayered structures. Although the conventional fabrication of PS yields laterally homogeneous samples, with invariant structural and optical properties along the surface, another configuration where a Pt pin electrode is placed perpendicular to the silicon wafer, produces porous silicon structures with a lateral gradient in properties such as thickness, pore size and density, and thus, refractive index and optical thickness [26, 27]. The resulting porous surface can have pore sizes ranging from a few nanometers to few micrometers [28]. The range of the dimensions of the pores and the corresponding thickness range on the same chip can be

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [crisalod@gmail.com](mailto:crisalod@gmail.com) (C.A. Ospina-Delacruz), [vagarwal@uaem.mx](mailto:vagarwal@uaem.mx) (V. Agarwal), [mochan@fis.unam.mx](mailto:mochan@fis.unam.mx), [wlmochan@gmail.com](mailto:wlmochan@gmail.com) (W.L. Mochán).<sup>1</sup> On sabbatical leave at ICF-UNAM from CICAP-UAEM.<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110859>

Received 23 November 2020; Received in revised form 8 January 2021; Accepted 19 January 2021

Available online 8 February 2021

0925-3467/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

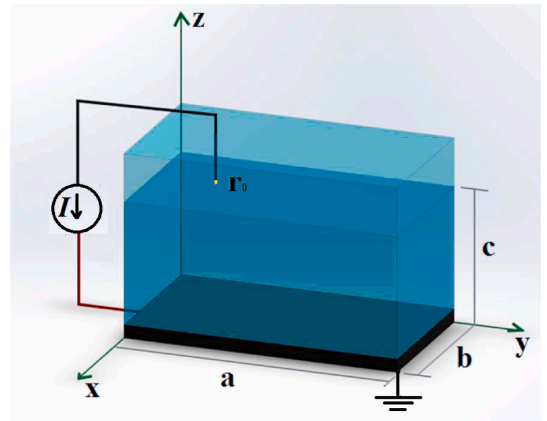
controlled by adjusting the location of the electrode, the anodizing current and the etching time. Different applications have been found for the resulting structures [29]. For example, Sailor's group [12,29] applied it for the determination of protein size. Additionally, a variation in pH of the solution could gate the trapping/release of bio-molecules at regions with different porosity, a result potentially useful for drug delivery applications given the bio-compatible nature of PS. A similar asymmetric electrode configuration was used to fabricate multilayered optical filters with lateral gradient [30] and for developing ethanol sensors [12]. Additionally, it has been shown that the combination of thermal oxidation and infiltration of TiO<sub>2</sub> by atomic layer deposition allows the manufacture of transparent GRIN optical elements with a high refractive index contrast [31]. Kruger et al. [32] used a porous silicon 1D GRIN structure infiltrated with polymer to synthesize flat micro-lens arrays. Recently, J Wang et al. has shown the fabrication of a miniature spectrometer with a PS based rugate filter using a radial interfacial potential distribution [33]. On the other hand, the effect of different topographical features present on the same chip, has also been used to study the dependence of the adhesion of certain cells on the surface topography [26].

For applications such as those mentioned above, it would be very useful to be able to predict beforehand the spatially dependent properties of the resulting structures. This would allow the design and possible optimization of the desired devices. In this work, we report a simple analytical model to quantitatively analyze the spatial dependence of the current density during the electrochemical etching of Si to produce PS nanostructures with a lateral gradient. A calibration procedure may then relate the current density to the porosity and the etching rate. Thus, for a given etching current acting over for a given time, we may predict the position dependence of the index of refraction and optical thickness of the resulting inhomogeneous layer, thus allowing the prediction of the optical properties of multilayered GRIN structures. The structure of the paper is the following. In Section 2 we develop a simple analytical model to calculate the current density at any point over the GRIN structure under preparation for the case of an electrolytic cell with a simple shape. In Section 3 we provide experimental details for the synthesis of porous silicon samples with lateral refractive index gradient. Section 4 includes experimental results and their comparison with numerically evaluated parameters. Finally, we devote Section 5 to our conclusions.

## 2. Theory

A gradient in the optical properties of PS systems may be obtained by electrochemically attacking a Si surface with a position dependent current density  $j(r)$ , as the porosity and refractive index depend on the current density, as does the etching rate and the thickness of the porous layer. Nevertheless, it is challenging to measure the *local* value of  $j(r)$  along the surface. As designing a GRIN structure with predefined parameters such as porosity and thickness at each point of a GRIN based optical device is desirable for reproducible device fabrication, we propose a simple method to compute the current density field at each point of the device. Though  $j(r)$  may be numerically calculated for any given arbitrary experimental setup, here we propose a particularly simple setup that allows an expression for the current in terms of a series that is rapidly convergent and each of whose terms is a simple analytic function. With this setup it is easy to characterize the dependence of different properties of interest on the current, and this allows the design and optimization of diverse GRIN PS devices.

We assume that our electrolytic cell has the shape of a rectangular prism (see Fig. 1) with a horizontal base of sides  $a$  and  $b$ , and filled with the electrolyte up to a height  $c$ . We assume that the walls of the cell are insulating while the bottom is completely covered with the sample, which is an electrically grounded relatively good conductor. Within the electrolyte we position an electrode which we assume is a thin conducting wire, insulated from the electrolyte but for a small tip, which we approximate as a point current source.



**Fig. 1.** Prism shaped electrolytic cell with a rectangular base of sides  $a, b$  filled with electrolyte up to a height  $c$ . The walls of the cell are insulating and the bottom is completely covered by the sample, which is assumed to be a good conductor. The tip of the electrode is a thin insulated wire with just the tip uncovered and located at  $r_0 = (x_0, y_0, z_0)$  within the liquid. The current flows through the electrolyte from the sample to the tip.

Within the electrolyte the current density is

$$j = \sigma E, \quad (1)$$

with  $\sigma$  the conductivity,  $E = -\nabla\varphi$  the electric field, and  $\varphi$  the electric potential. In a stationary situation  $\nabla \cdot j = \sigma \nabla \cdot E = 0$ . Thus, the potential obeys Laplace's equation within the electrolyte,

$$\nabla^2 \varphi = 0. \quad (2)$$

Consider now an arbitrary closed surface  $\mathcal{S}$  within the electrolyte that surrounds completely the tip of the electrode. Integrating  $j$  over this surface we obtain

$$\int_{\mathcal{S}} da \cdot j = -I, \quad (3)$$

where the prime on  $\mathcal{S}$  means we remove from the surface a very small hole through which the wire that feeds the current to the electrode gets through, and the sign is consistent with the current direction in Fig. 1. Assuming the wire is narrower than any other relevant distance in the system, we may interpret Eq. (3) as an integral over a closed surface of the current ( $I$ ) within the electrolyte, ignoring the actual current within the wire. Thus

$$\int_{\mathcal{S}} da \cdot E = -\frac{I}{\sigma} \quad (4)$$

Using Gauss's law, we interpret this equation as a source for the potential in the form of a point charge

$$q_0 = -\frac{I}{4\pi\sigma} \quad (5)$$

at the position  $r_0 = (x_0, y_0, z_0)$  of the tip of the electrode. Note that  $q_0$  would be the total charge, and it shouldn't be further screened through the permittivity of the electrolyte.

The effective conductivity of the relatively thin sample in contact with the grounded counter-electrode is large enough that we may assume its surface  $z = 0$  is an equipotential. On the other hand, no current can go across the insulating walls of the cell, situated at  $x = 0$ ,  $x = a$ ,  $y = 0$  and  $y = b$ , nor through the free surface of the liquid at  $z = c$ . Thus, the problem to solve is Poisson's equation with a point charge source

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi q_0\delta^{(3)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0), \quad (6)$$

with mixed boundary conditions

$$\varphi(x, y, 0) = 0, \quad (7)$$

and

$$E_x(0, y, z) = E_x(a, y, z) = E_y(x, 0, z) = E_y(x, b, z) = E_z(x, y, c) = 0. \quad (8)$$

Here,  $\delta^{(D)}$  is Dirac's delta function in  $D$  dimensions. This problem may be solved readily using image charge theory [34]. The potential within the electrolytic cell coincides within the region  $0 \leq x \leq a$ ,  $0 \leq y \leq b$ ,  $0 \leq z \leq c$  with that within an infinite fictitious space empty but for the point charge  $q_0$  at the tip of the electrode at  $r_0$ , and an array of its fictitious image charges situated out of the cell. They include an image on the conducting bottom of the cell, of the opposite charge  $-q_0$  and situated at  $(x_0, y_0, -z_0)$ , to guarantee that the bottom stays at potential zero. There are further images on the four walls of the cell, of the same charge  $q_0$  and situated at  $(-x_0, y_0, z_0)$ ,  $(x_0, -y_0, z_0)$ ,  $(2a-x_0, y_0, z_0)$  and  $(x_0, 2b-y_0, z_0)$  so that, taken one at a time, no current goes across the corresponding wall. Similarly, there is an image of the same charge  $q_0$  at  $(x_0, y_0, 2c-z_0)$  so that no current goes across the surface of the electrolyte. Furthermore, each image charge has to be further reflected by each of the aforementioned surfaces, yielding infinitely many new images so that Eqs. (7) and (8) hold when all charges are considered together.

In Fig. 2 we illustrate the real charge and all of its images within the plane  $z = z_0$ . They form a periodic rectangular lattice with a unit cell of size  $2a \times 2b$  and with a basis of four equal charges  $q_0$  situated at the positions  $r_0, r_1 = (-x_0, y_0, z_0), r_2 = (x_0, -y_0, z_0)$  and  $r_3 = (-x_0, -y_0, z_0)$ . In Fig. 3 we show a lateral view of the image charges within the plane  $y = y_0$ .

Each plane of charges upon reflection on the surface of the sample at the bottom of the cell yields a plane of image charges of the opposite sign, while each reflection on the surface of the liquid yields a plane of charges of the same sign. The side view may be interpreted as a periodic rectangular lattice with a unit cell of size  $2a \times 4c$  containing a basis of eight point charges, four positive and four negative. A projection onto the  $yz$  plane would similarly yield a rectangular lattice with a  $2b \times 4c$  unit cell. Putting everything together, the problem is that of solving Poisson's equation within an orthorhombic lattice of size  $2a \times 2b \times 4c$  with a basis of 16 point charges of charge  $\pm q_0$  arranged in positive and negative planes.

The electrostatic potential produced by an infinite array of charges

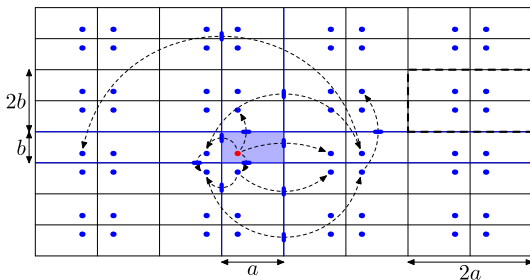


Fig. 2. Top view of the  $z = z_0$  plane of the fictitious system formed by reflections of the electrolytic cell (light blue) showing the charge at the tip of the electrode (red dot) and its images on the walls of the rectangular cell, the images of its images and so on (blue dots). The walls are at  $x = 0, a, y = 0, b$  (blue lines). The relation of some charges and their images is indicated by dashed arrows, with a bar to indicate the corresponding reflecting wall. The system may be interpreted as a periodic lattice with a rectangular unit cell of size  $2a \times 2b$ , one of which is indicated by wide dashed lines, and with a basis of four equal charges  $q_0$  at  $(\pm x_0, \pm y_0, z_0)$ .

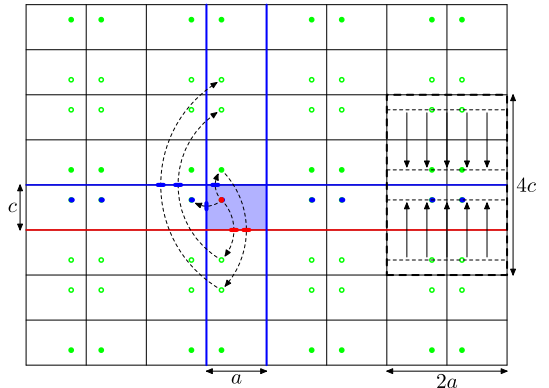


Fig. 3. Side view of the  $y = y_0$  plane of the fictitious system formed by reflections of the electrolytic cell (light blue) showing the charge at the tip of the electrode (red dot), its images within the plane  $z = z_0$  (blue dots), and its images at the surface of the sample and the top of the electrolyte (green dots). We use solid dots to denote images with the same charge  $q_0$  as that corresponding to the tip of the electrode, and open dots for those of opposite charge  $-q_0$ . The mirror planes that don't invert the charge are indicated by blue lines and the mirror plane that inverts the charge is indicated by a red line. The relation of some charges and their images is indicated by dashed arrows, with a bar to indicate the corresponding reflecting wall. The system may be interpreted as a periodic lattice with a rectangular unit cell of size  $2a \times 4c$ , one of which is indicated by wide dashed lines, and with a basis of four charges  $q_0$  and another four charges  $-q_0$ . Within this cell, we indicate its  $G = 0$  contribution to the electric field (solid arrows, see text).

expressed as a sum in real space of Coulomb terms has ill convergence properties. The potential can be obtained using the Ewald summation technique [35–41], which yields two rapidly converging series, one in real space and another one in reciprocal space. Nevertheless, as we need the potential and the field to obtain the current density on the surface of the sample on which no real nor image charges lie, we may perform a somewhat simpler plane-wise summation, where we first obtain the potential and field produced by a simple periodic lattice of charges using a fast convergent sum over the two dimensional  $(2D)$  reciprocal vectors [42–46], then sum over the charges that form the basis of the  $2D$  crystal plane, and finally sum over all the planes.

We consider first a system made of identical unit charges occupying the positions  $\mathbf{R}$  of a 2D Bravais lattice  $\{\mathbf{R}\}$ , which we will take as a rectangular lattice with lattice parameters  $2a$  and  $2b$ , and lying, for the time being, at the  $z = 0$  plane. The potential  $\varphi$  it produces obeys

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_{\mathbf{R}} \delta^{(2)}(\mathbf{r}_\parallel - \mathbf{R}) \delta^{(1)}(z) = -\frac{4\pi}{A} \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_\parallel} \delta^{(1)}(z), \quad (9)$$

where  $r_\parallel$  is the projection of the observation position  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  onto the  $xy$  plane,  $\{\mathbf{G}\}$  is the 2D reciprocal lattice defined through  $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$  for all  $\mathbf{R}$  and  $\mathbf{G}$ ,  $A = 4ab$  is the area of the unit cell and we used the Fourier representation of the 2D periodically repeated delta function. We introduce a 2D Fourier representation for the potential

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \varphi_{\mathbf{G}}(z) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_\parallel} \quad (10)$$

where  $\varphi_{\mathbf{G}}(z)$  is the 2D Fourier coefficient of the potential at the height  $z$ . Substitution in Eq. (9) yields the ordinary differential equation

$$\frac{d^2}{dz^2}\varphi_{\mathbf{G}}(z) - G^2\varphi_{\mathbf{G}}(z) = -\frac{4\pi}{A}\delta^{(1)}(z), \quad (11)$$

for each coefficient, an homogeneous equation for  $z \neq 0$  which may be

trivially solved. After applying boundary conditions at  $z = 0$  and regularity conditions at infinity (for  $G \neq 0$ ), we obtain

$$\varphi_G(z) = \begin{cases} -\frac{2\pi}{A}|z| & \text{if } G = 0, \\ \frac{2\pi}{AG}e^{-G|z|} & \text{if } G \neq 0. \end{cases} \quad (12)$$

The case  $G = 0$  corresponds to the potential produced by a uniformly charged plane, while the case  $G \neq 0$  is the potential produced by a sinusoidal charge density on a plane, given by the symmetric solution that decays exponentially as we get away, upwards or downwards, from the source plane. Substituting into Eq. (10) yields

$$\varphi(r) = -\frac{2\pi}{A}|z| + \sum_G' \frac{2\pi}{AG}e^{-G|z|}e^{iG \cdot r_1}, \quad (13)$$

where the prime indicates that the term  $G = 0$  should be omitted from the sum.

We consider now the basis of our 2D lattice, with equal charges at the four positions  $(\pm x_0, \pm y_0, 0)$ . Each of the corresponding four sub-lattices produces a potential as that in Eq. (13) but shifted by the corresponding basis vector, yielding

$$\varphi(r) = -\frac{8\pi}{A}|z| + \sum_G' \frac{8\pi}{AG}e^{-G|z|}\cos(G_x x_0)\cos(G_y y_0)e^{iG \cdot r_1}. \quad (14)$$

Finally, we shift the origin of Eq. (14) vertically to each of the planes shown in Fig. 3 and multiply by the corresponding charge  $q_0$  or  $-q_0$  to obtain the contribution to the total potential. The charge  $q_0$  corresponds to the planes with heights of the form  $z_0 + 4nc$  and  $-z_0 + (4n + 2)c$ , with  $n = \dots - 2, -1, 0, 1, 2, \dots$  an arbitrary integer, while the charge  $-q_0$  corresponds to the planes with heights  $z_0 + (4n + 2)c$  and  $-z_0 + 4(n + 1)c$ .

We concentrate our attention only on the region  $0 \leq z < z_0$  above the sample but below the electrode. From Fig. 3 we see that the  $G = 0$  field has contributions only from the charges at  $z_0$  and their images at  $-z_0$ , and that this contribution is like that of a parallel plate capacitor  $E_{0z} = -4\pi q_0/ab = -16\pi q_0/A$ , which corresponds to the potential  $\varphi_0 = 16\pi q_0 z/A$ . Other pairs of contiguous planes with opposite charges contribute to the field elsewhere. The contributions to the potential from the  $G \neq 0$  terms are simple geometric series that may be summed over  $n$  analytically and yield the total potential

$$\varphi(r) = \frac{16\pi q_0}{A} \left( z + \sum_G' \frac{2 \sinh Gc}{G \sinh 2Gc} \cosh G(c - z_0) \cos G_x x_0 \cos G_y y_0 \times \sinh Gz e^{iG \cdot r_1} \right) \quad (15)$$

Notice that the terms of the sum above converge exponentially to zero as  $G$  increases for any  $z$  such that  $0 \leq z < z_0 < c$ , and thus the sum is convergent. The divergence in the limit  $z \rightarrow z_0$  corresponds to the singularity of the potential at the position of a point charge, and it is not worrisome, as we are interested in the field close to bottom  $z = 0$  of the cell.

The current density normal to the surface may now be obtained as  $j_{\perp} = -\sigma \partial \varphi / \partial z$ ,

$$j_{\perp}(r) = \frac{I}{ab} \left( 1 + \sum_G' \frac{2 \sinh Gc}{\sinh 2Gc} \cosh G(c - z_0) \cos G_x x_0 \cos G_y y_0 \times \cosh Gz e^{iG \cdot r_1} \right) \quad (16)$$

Eq. (16) is a very rapidly convergent expression that allows, in particular, to calculate the current  $j_{\perp}(x, y, 0)$  that attacks the substrate to produce the PS sample. As expected, the current at the surface  $z = 0$  of the sample becomes more homogeneous as the distance  $z_0$  to the tip of the electrode and the height of the electrolyte  $c > z_0$  increase, as each term in the sum decays approximately exponentially with increasing  $z_0$ . Integrating over the surface of the sample we verify

$$\int_0^a dx \int_0^b dy j_{\perp}(r) = I, \quad (17)$$

as the contributions of opposite non-null reciprocal vectors cancel out: as expected, all the charges that leave the sample find their way to the cathode across the electrolyte.

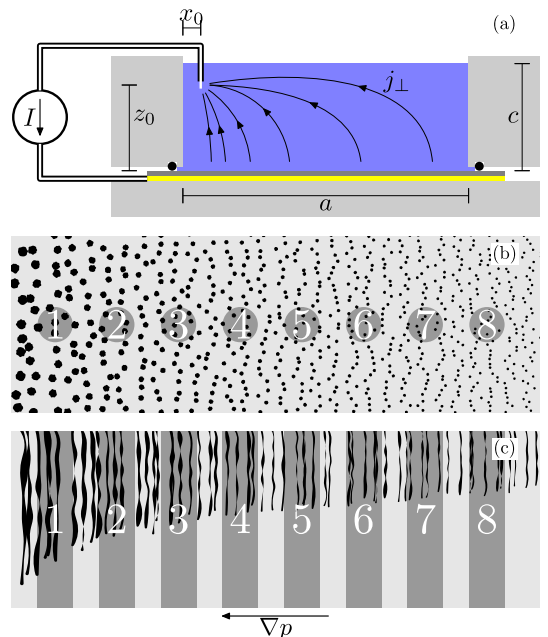
Using Eq. (16) we can correlate the local current density at the sample as it is prepared with its geometric, structural and optical properties.

### 3. Procedures

In Fig. 4 we show a schematic representation of our experimental setup to manufacture GRIN PS structures. As discussed above, we fabricated an electrolytic cell with the shape of a rectangular prism on the bottom of which we place a Si wafer which makes electrical contact to a brass plate which together make the anode. The cathode consists of a platinum wire insulated except for a small region at its tip, which we take as a point current drain. We also show a schematic drawing of the expected GRIN PS structures, with a gradient in the porosity, and in the thickness, density and depth of the resulting pores.

#### 3.1. Fabrication of PS GRIN single layers

Single layer PS structures were fabricated through electrochemical



**Fig. 4.** (a): Schematic experimental set-up for the fabrication of GRIN PS structures. We show a side view of the electrochemical cell with the shape of a rectangular prism. We indicate the Si wafer (dark gray), the Teflon cell (light gray), the sealing o-ring (black circles), the insulated feeding cable (white lines within black lines), the uncovered platinum tip (white) within the electrolyte (blue), the electrical contact below the sample (yellow) and the controlled current source. We indicate some geometrical parameters of the arrangement  $x_0$ ,  $z_0$ ,  $a$  and  $c$  and a few schematic current flux lines. (b) and (c): Top and side schematic views of the expected resulting sample illustrating eight regions 1...8 of decreasing porosity and thickness, illustrating the changes in pore radii, length, and density and the porosity gradient.

anodization of (100) oriented *p*-type crystalline Si wafers (resistivity 0.002–0.005  $\Omega$  cm), under galvanostatic conditions. The process was performed at room temperature with an electrolytic mixture of aqueous hydrofluoric acid (HF) (concentration 48% wt), glycerol (purity 99.8 % wt) and ethanol (purity 99.9% wt) in a 3:7:1 vol ratio. After the anodizing process, the samples were rinsed with ethanol (purity: 99.9 % wt). The electrolytic cell had the shape of a rectangular prism as shown in Fig. 4, with a base of sides  $a = 2.01$  cm and  $b = 1.48$  cm, with an uncovered sample area of about 3cm<sup>2</sup>. The height of the liquid was set at  $c = 1$  cm. The cathode was a platinum wire with a diameter of 0.41 mm insulated with Teflon tape, with an uncovered tip located at  $r_0 = (x_0, y_0, z_0) = (0.2$  cm, 0.74 cm, 0.9 cm). We manufactured three samples  $S_1$ ,  $S_2$  and  $S_3$  by applying a current  $I_1 = 5$  mA,  $I_2 = 10$  mA and  $I_3 = 20$  mA, respectively, during a time of  $t = 250$ s.

### 3.2. Reflectance measurement

We measured the absolute reflectance at different positions over our samples using a Universal reflectance accessory equipped *PerkinElmer Lambda 950* ultraviolet–visible–near infrared (UV–Vis–NIR) spectrophotometer, with a rectangular spot size of 0.7mm  $\times$  2.0mm, a slit width of 0.6mm in a wavelength range from 300nm to 1400nm.

For interpretation of the data we used the standard formula [47] for the reflectance of a three media system: an air environment (0), the PS film (1) and the crystalline Si (c-Si) substrate (2),

$$R = \left| \frac{r_{01}r_{12}e^{2i\psi}}{1 + r_{01}r_{12}e^{2i\psi}} \right|^2 \quad (18)$$

where  $r_{01}$  and  $r_{12}$  are the Fresnel reflectance coefficients of the air/PS and PS/c-Si interfaces [48] and  $\psi = k_1^+ d$ , where  $k_1^+$  is the component of the wave-vector perpendicular to the surface within the porous layer of thickness  $d$ . The reflectance depends on the thickness of the film and on the index of refraction  $n_1 = n_{PS}$  of the porous layer, which we relate to the porosity through Bruggeman's effective medium theory [49],

$$p \frac{1 - \epsilon_1}{1 + \epsilon_1} + (1 - p) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} = 0, \quad (19)$$

where  $\epsilon_2 = \epsilon_{Si}$  is the dielectric function of the c-Si substrate and  $\epsilon_1 = n_{PS}^2$  is the dielectric function of the PS layer. We fitted the reflectance spectra using the porosity  $p$  and the thickness  $d$  as fitting parameters, and thus, we obtained the porosity  $p$  and the etching rate  $v = d/t$  for different values of the local current density  $j_{\perp}$  expected at several positions on different samples.

### 3.3. Morphological studies

The morphology of the etched porous layers (plan-view and cross-sectional) was observed with a *Hitachi SU1510* scanning electron microscope (SEM).

## 4. Results and discussion

### 4.1. Current density

In Fig. 5 we show the normalized current density  $j_{\perp}(x, y, 0)/I$  calculated through Eq. (16) at the surface of the sample for our cell, as shown in Figs. 1 and 4 and described in Sect. 3.1). For these parameters we obtained a large range of values for  $j_{\perp}/I \sim 0.11 - .72$ cm<sup>-2</sup> that vary mostly along the  $x$  direction. Of course, this would differ for cells with different aspect ratios and for different positions of the electrode.

### 4.2. Samples

In Fig. 6 we show a photograph of one of our samples,  $S_3$ , prepared as

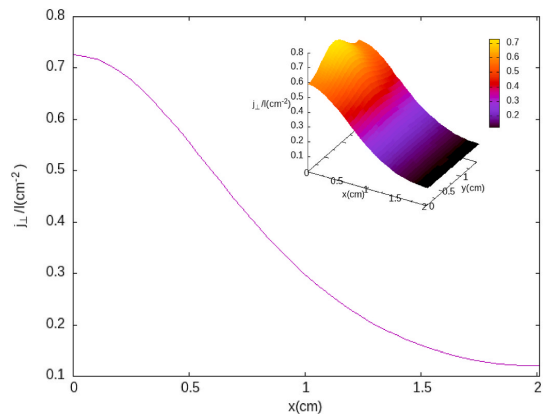


Fig. 5. Normalized current density  $j_{\perp}(x, y, 0)/I$  for a system as in Figs. 1 and 4 for a cell of length  $a = 2.01$  cm and width  $b = 1.48$  cm, with the surface of the electrolyte at a height  $c = 1.0$  cm, with a point-like electrode at  $r_0 = (0.2$  cm, 0.74 cm, 0.9 cm), calculated through Eq. (16) along the center line  $y = 0.74$  cm. Inset: current over the whole surface.

described in Sec. 3.1, with the same conditions as those corresponding to Fig. 5 applying a current  $I_3 = 20$  mA during a time  $t = 250$  s. We notice a series of visible interference fringes that get wider as we move towards the right end of the sample, consistent with an inhomogeneous film that gets thinner towards the right, and qualitatively consistent with Fig. 5 that shows a current density that decays towards the right. Equal color lines seem to correspond to iso-current lines of Fig. 6, except very close to the walls of the cell, where the film rapidly becomes very narrow. The reason is that there is a small region below the cell walls where the electrolyte penetrates up to the sealing o-ring (see upper panel of Fig. 4) and towards which the current leaks from the neighborhood of the wall. The width of this region is  $w = 0.14$  cm. Thus, we may expect our formula (16) to fail within that region and close to the border, at distances

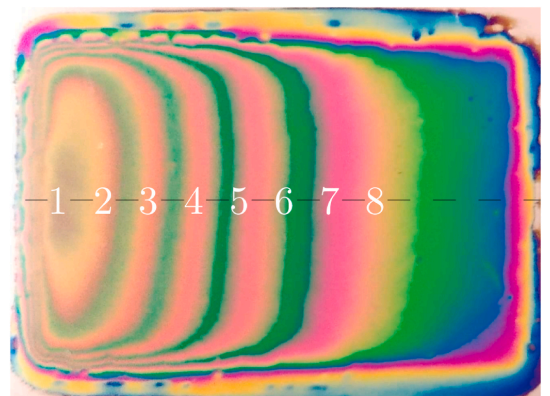


Fig. 6. Photograph of sample  $S_3$  prepared as described in Sec. 3.1 using the same parameters as in Fig. 5 with a current  $I_3 = 20$  mA during a time  $t = 250$ s. We indicate the center-line with a dashed line and eight regions  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 8$ ) centered at positions,  $x'_1 = 0.2$ cm,  $x'_2 = 0.4$ cm,  $x'_3 = 0.6$ cm,  $x'_4 = 0.8$ cm,  $x'_5 = 1$ cm,  $x'_6 = 1.2$ cm,  $x'_7 = 1.4$ cm,  $x'_8 = 1.6$ cm, with  $y_n = 0.74$  cm on which we measured reflectance spectra. Here,  $x'_n = x_n + 0.14$  cm is the position from the left side sealing o-ring.



of the order of the radius of the cross-section of the o-ring, about a millimeter. The figure shows eight positions  $x'_n = 0.2$  cm,  $0.4$  cm, ...,  $1.6$  cm on which we measured the near normal incidence reflection spectra of the sample. Here, we defined  $x'_n = x_n + w$  as the distance to the edge of the etched sample, which corresponds to the position of the sealing o-ring, whereas  $x_n$  is the corresponding distance to the wall of the cell.

From Eq. (16) we evaluate the normalized current density  $j_{\perp} / I$  expected at the positions  $n$  indicated in Fig. 6. We included an estimated uncertainty  $\Delta x_n = \Delta x$  in the distances  $x_n$  to the wall of the cell, and the corresponding (asymmetrical) uncertainty in the computed current density. This uncertainty arises from the uncontrolled deformation of the o-ring as it is pressed against the wafer to seal in the electrolyte, so that its distance  $x'_n - x_n \approx 0.14$  cm  $\pm \Delta x$  to the wall of the cell is not well determined. We estimate  $\Delta x$  as the radius of the o-ring (Table 1).

In Fig. 7 we show some SEM images of the sample  $S_3$ , including top views and lateral views taken after the optical characterization was completed and the sample was cut along its center-line (see Sec. 4.3) from three regions around the left side, the center, and the right side of the sample shown in Fig. 6.

We confirm that as we move away from the electrode, the pore size and pore density diminish (panels (a)–(c) of Fig. 7) and the sample becomes much thinner (panels (d) to (f)). We remark that these micrographs were taken at three positions that were not chosen to correspond to the eight locations at which we measured the optical spectra. Thus, we didn't use SEM measurements for the quantitative determination of neither the thickness nor the porosity; they were used for the qualitative verification of the expected (Fig. 4) and obtained (Table 2) results. Actually, one of our goals is to show that relatively inexpensive reflectance measurements might be enough to characterize both the porosity and etching rate variations along the sample.

### 4.3. Reflectance

We measured the reflectance spectra at the positions indicated in Fig. 6 on our three samples  $S_1$ ,  $S_2$ , and  $S_3$ , prepared using the same procedure (Sec. 3.1) but applying different currents  $I_1 = 5$  mA,  $I_2 = 10$  mA, and  $I_3 = 20$  mA. The results are shown in Figs. 8–10. We fitted the reflectance measurements using Eqs. (18) and (19) using the local porosity  $p$ , and the thickness of the film  $d$  as adjustable parameters. To that end we used the *minigrad* routine of the *Minuit* minimization software. From the thickness we obtained the etching rate  $v = d / t$  at each position. Notice that the fits are reasonably good. The contrast of the reflectance in the experiment is somewhat smaller than in our fitted curves. We believe this is due to the finite width  $0.7$  mm  $\times$   $2.0$  mm of the illuminating beam of our spectrometer. Thus, as our GRIN sample is not macroscopically homogeneous and its properties have a gradient, the experimental results have contributions from regions with slightly different porosities and thicknesses, partially averaging out the interference maxima and minima. We expect microscopic inhomogeneities

**Table 1**  
Normalized current density  $j_{\perp} / I$  expected at different positions  $x'_n$ .

$x'_n$ (cm)	$x_n$ (cm)	$j_{\perp} / I$ (cm <sup>-2</sup> )
from edge	from wall	
0.2	0.06 $\pm$ 0.05	0.722 <sup>+0.003</sup> <sub>-0.007</sub>
0.4	0.26 $\pm$ 0.05	0.672 <sup>+0.018</sup> <sub>-0.021</sub>
0.6	0.46 $\pm$ 0.05	0.577 <sup>+0.027</sup> <sub>-0.028</sub>
0.8	0.66 $\pm$ 0.05	0.464 <sup>+0.028</sup> <sub>-0.028</sub>
1.0	0.86 $\pm$ 0.05	0.360 <sup>+0.025</sup> <sub>-0.023</sub>
1.2	1.06 $\pm$ 0.05	0.275 <sup>+0.019</sup> <sub>-0.018</sub>
1.4	1.26 $\pm$ 0.05	0.211 <sup>+0.014</sup> <sub>-0.013</sub>
1.6	1.46 $\pm$ 0.05	0.167 <sup>+0.010</sup> <sub>-0.009</sub>

such as interface roughness might also reduce the contrast through scattering and its corresponding apparent dissipation [50]. The loss of contrast is most notable for the thicker regions towards the left side of Fig. 6 and for smaller wavelengths.

The results obtained from the reflectance fits are summarized in Table 2.

The uncertainties in the fitted parameters  $p$ ,  $d$ , and  $v$  were chosen as those that increase the sum of squared errors by 10% with respect to its minimum value.

From the data in Table 2 we can plot the fitted porosity vs. the calculated density current  $j_{\perp}$ , as shown for our three samples in Fig. 11.

Notice that for each sample the data points lie around straight lines, except for one outlier point in each corresponding to position  $x'_1$ . As discussed in Sec. 4.2, those points were very close to a wall of the electrolytic cell, so they were affected by leakage currents towards the underside of the wall. For this reason, we exclude those points from the following analysis. We made a linear fit of the form  $p = mj_{\perp} + b$  obtaining

$$p \approx (0.0122 \pm 0.001) \frac{\text{cm}^2}{\text{mA}} j_{\perp} + (0.551 \pm .005). \quad (20)$$

Though the fit is reasonably good, it is noticeable that most of the data from sample  $S_2$  lie to the left of the fitted line while most of the data from the other samples lie to the right. This discrepancies may be due to the uncertainty in the positions  $x_n$  (see Table 1) due to the ill defined distance from the edge of the sample (which roughly corresponds to the position of the o-ring) to the edge of the cell. A deformation of the o-ring when the cell is pressed against the wafer would be equivalent to a rigid shift of the sample, i.e., to adding a constant to all the positions  $x_n$ . Thus it is likely that the sign and magnitude of that uncontrolled constant displacement changes among samples.

Similarly, we can plot the fitted etching rate vs. the calculated density current, as shown for our three samples in Fig. 12.

As for the porosity, excluding the points in the immediate proximity of the wall of the cell, the remaining points lie roughly on straight lines for each sample, and they may all be approximated by a linear fit to all the data, from which we get

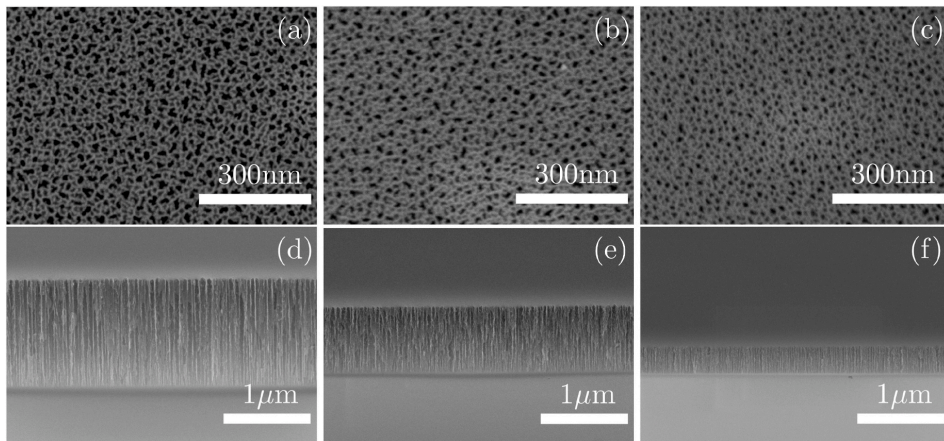
$$v \approx (0.312 \pm 0.017) \frac{\text{cm}^2}{\text{mA}} \frac{\text{nm}}{s} j_{\perp} + (0.44 \pm 0.09) \frac{\text{nm}}{s}. \quad (21)$$

Similarly to Fig. 11, most data from sample  $S_2$  lies to the left of the fitted line and most of the data from  $S_1$  and  $S_3$  lie to the right, which could be similarly explained and corrected. These corrections are different for layers grown on different samples, but for a multilayered system, produced by modulating the current  $I$  in time, a single correction ought to be enough for all the layers.

Using Eqs. 18–21 we can calculate the reflectance spectra for any desired current density  $j_{\perp}$  and etching time. This is illustrated in Fig. 13 for the parameters that correspond to our samples.

On the right hand side of the figure we display a quilt made by patching together the experimental reflectance data corresponding to Figs. 8–10, ordered according to the corresponding current density as presented in Table 2. Nevertheless, for the reasons mentioned above, we eliminated the data corresponding to position  $x'_1$  on all samples. Furthermore, as discussed above and for visualization purposes we applied small rigid translations to the samples along the  $x$  direction, thereby modifying  $j_{\perp}$ , before patching together the reflectance spectra. Notice that the experimental results may be grouped along bright and dark bands that correspond closely to those expected theoretically, though the experimental bands are somewhat shifted, especially for low current densities, and their minima are not as low.

The theoretical reflectance could as well be calculated using Eqs. 19–21 and a transfer matrix approach for more complicated structures, in which the current  $I$  is modulated in time, allowing the design and analysis of non-trivial multilayered GRIN PS structures.



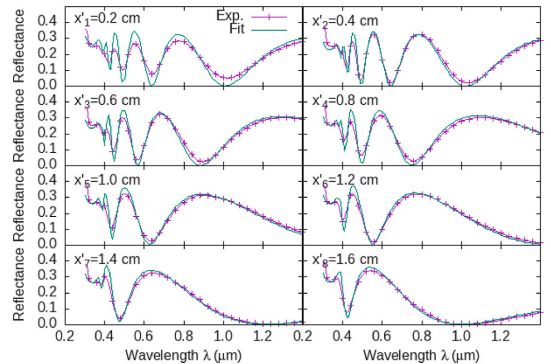
**Fig. 7.** Top ((a), (b), and (c)) and lateral ((d), (e), and (f)) SEM micrographs of the sample  $S_3$  taken from a region corresponding to the left side ((a) and (d)), center ((b) and (e)), and right side ((c) and (f)) along the center-line shown in Fig. 6.

**Table 2**  
Current density and fitted parameters for several positions on three samples: porosity, thickness, and etching rate.

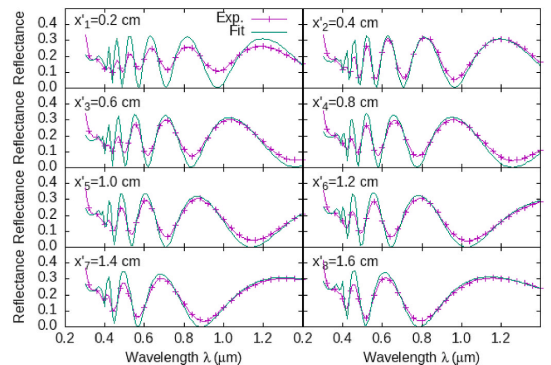
Sample	position	density	porosity	thickness	rate
( $I$ (mA))	$x'_n$ (cm)	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$p$	$d$ (μm)	$v$ (nm/s)
$S_1$ (5)	0.2	$3.61^{+0.01}_{-0.03}$	$0.56 \pm 0.03$	$0.381 \pm 0.021$	$1.52 \pm 0.08$
	0.4	$3.36^{+0.09}_{-0.11}$	$0.59 \pm 0.02$	$0.403 \pm 0.014$	$1.61 \pm 0.06$
	0.6	$2.88^{+0.13}_{-0.14}$	$0.58 \pm 0.02$	$0.342 \pm 0.015$	$1.37 \pm 0.06$
	0.8	$2.32^{+0.14}_{-0.14}$	$0.57 \pm 0.02$	$0.278 \pm 0.011$	$1.11 \pm 0.04$
	1.0	$1.80^{+0.11}_{-0.12}$	$0.56 \pm 0.02$	$0.224 \pm 0.009$	$0.90 \pm 0.03$
	1.2	$1.37^{+0.10}_{-0.09}$	$0.56 \pm 0.02$	$0.190 \pm 0.007$	$0.76 \pm 0.03$
	1.4	$1.06^{+0.07}_{-0.06}$	$0.56 \pm 0.02$	$0.153 \pm 0.005$	$0.61 \pm 0.02$
	1.6	$0.83^{+0.05}_{-0.04}$	$0.56 \pm 0.02$	$0.124 \pm 0.004$	$0.50 \pm 0.02$
$S_2$ (10)	0.2	$7.22^{+0.03}_{-0.07}$	$0.64 \pm 0.04$	$0.686 \pm 0.054$	$2.74 \pm 0.22$
	0.4	$6.72^{+0.02}_{-0.21}$	$0.64 \pm 0.02$	$0.694 \pm 0.025$	$2.78 \pm 0.10$
	0.6	$5.77^{+0.27}_{-0.28}$	$0.64 \pm 0.03$	$0.592 \pm 0.037$	$2.37 \pm 0.15$
	0.8	$4.64^{+0.28}_{-0.28}$	$0.62 \pm 0.03$	$0.530 \pm 0.034$	$2.12 \pm 0.14$
	1.0	$3.60^{+0.25}_{-0.25}$	$0.61 \pm 0.03$	$0.470 \pm 0.027$	$1.88 \pm 0.11$
	1.2	$2.75^{+0.19}_{-0.18}$	$0.60 \pm 0.03$	$0.414 \pm 0.026$	$1.66 \pm 0.10$
	1.4	$2.11^{+0.14}_{-0.13}$	$0.59 \pm 0.03$	$0.350 \pm 0.018$	$1.40 \pm 0.07$
	1.6	$1.67^{+0.10}_{-0.09}$	$0.58 \pm 0.02$	$0.302 \pm 0.014$	$1.21 \pm 0.05$
$S_3$ (20)	0.2	$14.45^{+0.06}_{-0.41}$	$0.69 \pm 0.03$	$1.208 \pm 0.047$	$4.83 \pm 0.19$
	0.4	$13.44^{+0.35}_{-0.55}$	$0.72 \pm 0.02$	$1.205 \pm 0.057$	$4.82 \pm 0.23$
	0.6	$11.54^{+0.53}_{-0.55}$	$0.71 \pm 0.03$	$1.050 \pm 0.058$	$4.20 \pm 0.23$
	0.8	$9.29^{+0.57}_{-0.55}$	$0.64 \pm 0.06$	$0.766 \pm 0.088$	$3.06 \pm 0.35$
	1.0	$7.20^{+0.49}_{-0.47}$	$0.63 \pm 0.04$	$0.540 \pm 0.037$	$2.16 \pm 0.15$
	1.2	$5.50^{+0.38}_{-0.36}$	$0.61 \pm 0.04$	$0.449 \pm 0.035$	$1.80 \pm 0.14$
	1.4	$4.22^{+0.28}_{-0.26}$	$0.59 \pm 0.03$	$0.369 \pm 0.018$	$1.48 \pm 0.07$
	1.6	$3.33^{+0.19}_{-0.17}$	$0.59 \pm 0.02$	$0.338 \pm 0.014$	$1.35 \pm 0.06$

**5. Conclusions**

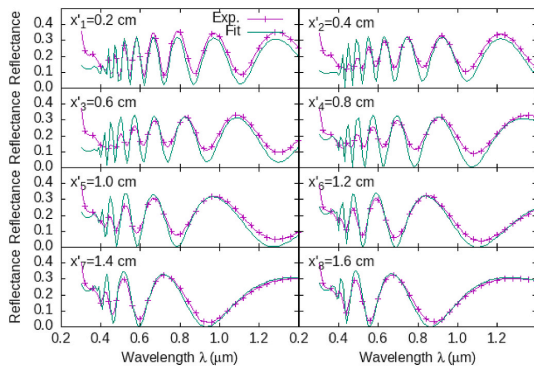
By choosing a simple geometry for our electrochemical cell, namely, a rectangular prism, and employing a point-like electrode, we were able to derive an expression for the calculation of the electric current density along the surface of a Si sample. The expression was obtained by using image charge theory and a plane-wise summation of Coulomb potentials



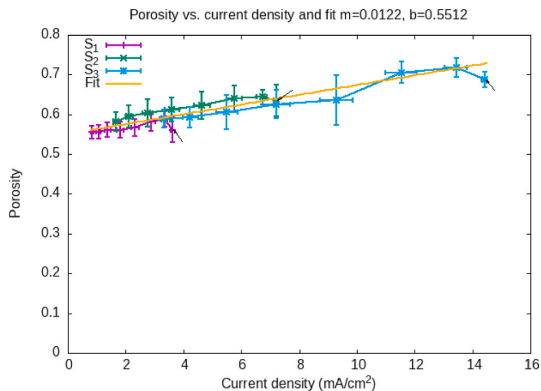
**Fig. 8.** Reflectance spectra at different positions ( $x'_n = 0.2 - 1.6$  cm,  $y = 0.74$  cm) on sample  $S_1$  ( $I_1 = 5$  mA). We show experimental results and results fitted through equations (18) and (19).



**Fig. 9.** Reflectance spectra at different positions ( $x'_n = 0.2 - 1.6$  cm,  $y = 0.74$  cm) on sample  $S_2$  ( $I_1 = 10$  mA). We show experimental results and results fitted through equations (18) and (19).

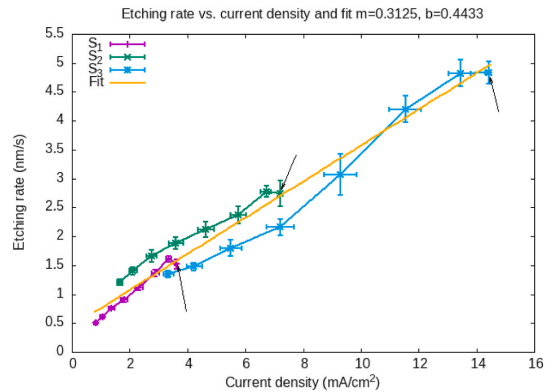


**Fig. 10.** Reflectance spectra at different positions ( $x'_n = 0.2 - 1.6$  cm,  $y = 0.74$  cm) on sample  $S_3$  ( $I_3 = 20$  mA) (Fig. 6). We show experimental results and results fitted through equations (18) and (19).

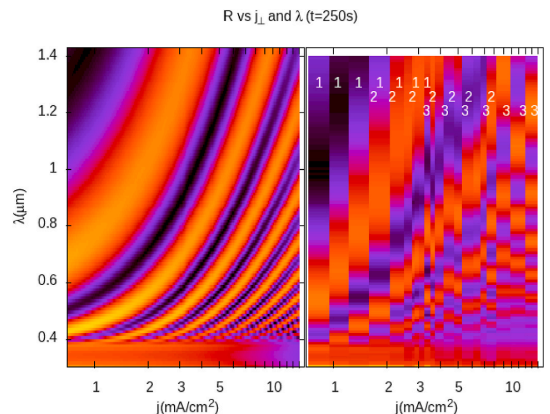


**Fig. 11.** Porosity vs. current density for the three samples  $S_1, S_2, S_3$ . The arrows point to data that correspond to position  $x'_1 = 0.2$  cm (see text). We include a linear fit of the form  $p = mj_{\perp} + b$  with parameters  $m = (0.0122 \pm 0.001) \frac{\text{cm}^2}{\text{mA}}$  and  $b = 0.551 \pm .005$ .

in 2D reciprocal space, and it is made up of a rapidly converging sum of analytical terms, just a few of which need be kept. This allows the characterization of the porosity of a PS layer and the etching rate for different values of the etching current density by making optical measurements on several positions of just a few samples. We illustrated the procedure with three samples on each of which we measured reflectance spectra at eight different positions. Through an optimization procedure, we fitted the porosity and etching rates corresponding to each current density. We used these data to obtain calibration curves that allow the approximate prediction of the properties of porous Si samples prepared with a current density that spans a range of more than one order of magnitude. The small discrepancies we found between our samples and the fit are probably due to our unfortunate choice of reference point for measuring positions, as we used as reference the ill defined edge of the sample, while the important reference for our calculation is the edge of the wall of the electrolytic cell. Nevertheless, these discrepancies are reduced through a rigid shift of the coordinates  $x_n$  used in the analysis. Our calibration curves can be used to design and calculate the optical properties of other systems prepared under similar conditions, such as multilayered GRIN systems from which photonic crystals, micro-cavities



**Fig. 12.** Etching rate vs. current density for three samples  $S_1, S_2, S_3$ . The arrows point to data that correspond to position  $x'_1 = 0.2$  cm (see text). We include a linear fit of the form  $v = mj_{\perp} + b$  to the data with parameters  $m = (0.312 \pm 0.017) (\text{cm}^2 / \text{mA}) (\text{nm} / \text{s})$  and  $b = (0.44 \pm 0.09) \text{nm} / \text{s}$ .



**Fig. 13.** Reflection  $R$  of a PS film as a function of the current density current  $j_{\perp}$  and wavelength  $\lambda$  for an etching time  $t = 250$  s. Theory (left panel) and experiment (right panel, see text). We indicate with the numbers 1, 2, 3 the data corresponding to the corresponding samples  $S_1, S_2$  (shifted, see text) and  $S_3$ .

and sensors with position-dependent properties. This is the subject of ongoing work. As the etching rate for the formation of porous silicon and the resulting porosity are very sensitive to the growth conditions and to the properties of the substrate, such as its doping, there are no universal calibration curves. Thus, it is useful to have a procedure that from just one or a few samples can produce calibration curves that may be employed for other samples grown under similar conditions.

#### CRediT authorship contribution statement

C.A. Ospina-Delacruz: Investigation; Software; Writing - original draft. V. Agarwal: Funding acquisition; Investigation; Supervision; Software; Writing - review & editing. W.L. Mochán: Conceptualization; Funding acquisition; Investigation; Methodology; Supervision; Writing - review & editing.

## Author agreement

All authors have seen and approved the final version of the manuscript being submitted. They warrant that the article is an original work made by them and it is not currently under consideration for publication elsewhere.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgments

CAOD is grateful for a scholarship from CONACyT and to V. Castillo-Gallardo and L.E. Puente Diaz for useful discussions. VA acknowledges support from CONACyT Basic Sciences project A-S1 30393 and from PRODEP, and is grateful to ICF where she spent a sabbatical. WLM acknowledges the support of DGAPA-UNAM under grant IN111119.

## References

- [1] K Pierscionek Barbara, Justyn W. Regini, The gradient index lens of the eye: an opto-biological synchrony, *Prog. Retin. Eye Res.* 31 (4) (2012) 332–349.
- [2] Shumeng Bai, Xueliang Zhang, Xueli Lv, Mengya Zhang, Xiaowei Huang, Yu Shi, Chunhua Lu, Jibin Song, Huanghao Yang, Bioinspired mineral–organic bone adhesives for stable fracture fixation and accelerated bone regeneration, *Adv. Funct. Mater.* 30 (5) (2020) 1908381.
- [3] Wilhelm F. Maier, Stoeve Klaus, Sieg Simone, Combinatorial and high-throughput materials science, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (32) (2007) 6016–6067.
- [4] Shrusdersan Jayaraman, Andrew C. Hillier, Construction and reactivity screening of a surface composition gradient for combinatorial discovery of electro-oxidation catalysts, *J. Comb. Chem.* 6 (1) (2004) 27–31.
- [5] Radislav A. Potyrailo, M Mirsky Vladimir, Combinatorial and high-throughput development of sensing materials: the first 10 years, *Chem. Rev.* 108 (2) (2008) 770–813.
- [6] Stephen E. Fosdick, John A. Crooks, Byoung-Yong Chang, Richard M. Crooks, Two-dimensional bipolar electrochemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (27) (2010) 9226–9227.
- [7] Rajakumari Ramaswamy, Curtis Shannon, Screening the Optical Properties of Ag-Au Alloy Gradients Formed by Bipolar Electrodeposition Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy, *Langmuir* vol. 27, Publisher: American Chemical Society, February 2011, pp. 878–881, 3.
- [8] Sridevi Ramakrishnan, Curtis Shannon, Display of Solid-State Materials Using Bipolar Electrochemistry, *Langmuir* vol. 26, American Chemical Society, Publisher, April 2010, pp. 4602–4606, 7.
- [9] Shinsuke Inagi, Yutaka Ishiguro, Mahito Atobe, Toshio Fuchigami, Bipolar patterning of conducting polymers by electrochemical doping and reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (52) (2010) 10136–10139.
- [10] Chunyan Qin, Zhilian Yue, Yunfeng Chao, Robert J. Forster, Fionn Ó. Maolmhuaidh, Xu-Feng Huang, Stephen Beirne, Gordon G. Wallace, Jun Chen, Bipolar electroactive conducting polymers for wireless cell stimulation, *Applied Materials Today* 21 (2020) 100804.
- [11] Yutaka Ishiguro, Shinsuke Inagi, Toshio Fuchigami, Gradient doping of conducting polymer films by means of bipolar electrochemistry, *Langmuir* 27 (11) (2011) 7158–7162.
- [12] Michael J. Sailor, Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications, John Wiley & Sons, Weinheim, Ger, 2012.
- [13] D Nanda Kumar, Nofar Pinker, Shtenberg Giorgi, Porous Silicon fabry perot interferometer for N-Acetyl- $\beta$ -D-Glucosaminidase biomarker monitoring, *ACS Sens.* 5 (7) (2020) 1969–1976.
- [14] S.-Y. Victor, Lin, Kianoush Motesharei, Keiki-Pua S. Dancil, Michael J. Sailor, M. Reza Ghadiri, A porous silicon-based optical interferometric biosensor, *Science* 278 (5339) (October 1997) 840–843 (Publisher: American Association for the Advancement of Science Section: Report).
- [15] Keiki-Pua S. Dancil, Douglas P. Greiner, Michael J. Sailor, A porous silicon optical biosensor: detection of reversible binding of IgG to a protein A-modified surface, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (34) (September 1999) 7925–7930 (Publisher: American Chemical Society).
- [16] Lizeth Martínez, David Becerra, Vivechana Agarwal, Dual layer ZnO configuration over nanostructured porous Silicon substrate for enhanced memristive switching, *Superlattice. Microst.* 100 (2016) 89–96.
- [17] J Octavio Estevez, Vivechana Agarwal, Porous Silicon photonic crystals, *Handbook of Porous Silicon* (2014) 1–10.
- [18] Rehab Ramadan, Vicente Torres-Costa, Raúl J. Martín-Palma, Fabrication of zinc Oxide and nanostructured porous silicon composite micropatterns on silicon, *Coatings* 10 (6) (2020) 529.
- [19] Fereydoon Namavar, Nader M. Kalkhoran, H. Paul Maruska, Optoelectronic Switching and Display Device with Porous Silicon. US Patent No. US5272355A, December 1993.
- [20] N.G. Galkin, D.T. Yan, Mechanisms of visible electroluminescence in diode structures on the basis of porous silicon: a review, *Optic Spectrosc.* 122 (6) (June 2017) 919–925.
- [21] Gelloz Bernard, Electroluminescence of porous silicon, in: Leigh Canham (Ed.), *Handbook of Porous Silicon*, Springer International Publishing, Cham, 2018, pp. 487–499.
- [22] J.S. Pérez-Huerta, D. Ariza-Flores, R. Castro-García, W.L. Mochán, G.P. Ortiz, V. Agarwal, Reflectivity of 1D photonic crystals: a comparison of computational schemes with experimental results, *Int. J. Mod. Phys. B* 32 (11) (2018) 1850136.
- [23] A. David Ariza-Flores, L.M. Gaggero-Sager, V. Agarwal, White metal-like omnidirectional mirror from porous silicon dielectric multilayers, *Appl. Phys. Lett.* 101 (3) (July 2012), 031119. Publisher: American Institute of Physics.
- [24] M. Ghulinyan, C.J. Oton, Z. Gaburro, P. Bettotti, L. Pavesi, Porous silicon free-standing coupled microcavities, *Appl. Phys. Lett.* 82 (10) (March 2003) 1550–1552 (Publisher: American Institute of Physics).
- [25] P. Girault, P. Auzelot, N. Lorrain, L. Poffo, J. Lemaître, P. Pirasteh, I. Hardy, M. Thual, M. Guendouz, J. Charrier, Porous silicon micro-resonator implemented by standard photolithography process for sensing application, *Opt. Mater.* 72 (October 2017) 596–601.
- [26] Y.L. Khung, G. Barritt, N.H. Voelcker, Using continuous porous Silicon gradients to study the influence of surface topography on the behaviour of neuroblastoma cells, *Exp. Cell Res.* 314 (4) (2008) 789–800.
- [27] Lauren R. Clements, Peng-Yuan Wang, Frances Harding, Wei-Bor Tsai, Helmut Thissen, and Nicolas H Voelcker, Mesenchymal stem cell attachment to peptide density gradients on porous Silicon generated by electrografting, *Phys. Status Solidi* 208 (6) (2011) 1440–1445.
- [28] Leigh Canham, Routes of formation for porous silicon, in: Leigh Canham (Ed.), *Handbook of Porous Silicon*, Springer International Publishing, Cham, 2018, pp. 3–11.
- [29] Boyce E. Collins, K.-P.S. Dancil, Gaurav Abbi, Michael J. Sailor, Determining protein size using an electrochemically machined pore gradient in Silicon, *Adv. Funct. Mater.* 12 (3) (2002) 187–191.
- [30] Yang Li Yang, Peter Kim, Michael J. Sailor, Painting a rainbow on Silicon: a simple method to generate a porous Silicon band filter gradient, *Phys. Status Solidi* 202 (8) (2005) 1616–1618.
- [31] Christian R. Ocler, Neil A. Krueger, Weijun Zhou, Paul V. Braun, Tunable visibly transparent optics derived from porous Silicon, *ACS Photonics* 4 (4) (2017) 909–914.
- [32] Neil A. Krueger, Aaron L. Holsteen, Qiujiu Zhao, Seung-Kyun Kang, Christian R. Ocler, Weijun Zhou, Glennys Mensing, John A. Rogers, Mark L. Brongersma, Paul V. Braun, Electrochemical fabrication of flat, polymer-embedded porous Silicon 1d gradient refractive index microcavities arrays, *Phys. Status Solidi* 215 (13) (2018) 1800088.
- [33] Joanna Wang, Michael J. Sailor, Byoung Yong Chang, Fabrication of a lateral gradient rugate in porous Silicon for a miniature spectrometer application, *ChemElectroChem* 6 (24) (2019) 5967–5972.
- [34] John David Jackson, *Classical Electrodynamics*, second ed. edition, Wiley, New York, NY, 1975.
- [35] P.P. Ewald, The calculation of optical and electrostatic grid potential, *Ann. Phys.* 64 (3) (February 1921) 253–287. Place: Weinheim Publisher: Wiley-V C H Verlag Gmbh WOS:000201909400003.
- [36] M. Belhadj, Alper He, Rm Levy, Molecular-dynamics simulations of water with Ewald summation for the long-range electrostatic interactions, *Chem. Phys. Lett.* 179 (1–2) (April 1991) 13–20. Place: Amsterdam Publisher: Elsevier Science Bv WOS:A1991FH14300003.
- [37] K.E. Schmidt, M.A. Lee, Multipole Ewald sums for the fast multipole method, *J. Stat. Phys.* 89 (1–2) (October 1997) 411–424. Place: New York Publisher: Plenum Publ Corp WOS:A1997YJ02200025.
- [38] A. Grzybowski, E. Gwozdz, A. Brodka, Ewald summation of electrostatic interactions in molecular dynamics of a three-dimensional system with periodicity in two directions, *Phys. Rev. B* 61 (10) (March 2000) 6706–6712. Place: College Pk Publisher: Amer Physical Soc WOS:000085985800038.
- [39] Abdunour Toukmaji, Celeste Sagui, John Board, Tom Darden, Efficient particle-mesh Ewald based approach to fixed and induced dipole interactions, *J. Chem. Phys.* 113 (24) (December 2000) 10913–10927 (Publisher: American Institute of Physics).
- [40] A. Bródka, Ewald summation method with electrostatic layer correction for interactions of point dipoles in slab geometry, *Chem. Phys. Lett.* 400 (1–3) (December 2004) 62–67. Place: Amsterdam Publisher: Elsevier Science Bv WOS: 000225679200013.
- [41] Salvatore Campione, Filippo Capolino, Ewald method for 3D periodic dyadic Green's functions and complex modes in composite materials made of spherical particles under the dual dipole approximation, *Radio Sci.* 47 (September 2012) RSN06. Place: Washington Publisher: Amer Geophysical Union WOS: 000316957000001.
- [42] B.R.A. Nijboer, F.W. De Wette, On the calculation of lattice sums, *Physica* 23 (1) (January 1957) 309–321.
- [43] Bra Nijboer, Fw Dewette, The internal field in dipole lattices, *Physica* 24 (6) (1958) 422–431. Place: Amsterdam Publisher: Elsevier Science Bv WOS: A1958WX86900005.
- [44] F.W. de Wette, G.E. Schacher, Internal field in general dipole lattices, *Phys. Rev.* 137 (1A) (January 1965) A78–A91 (Publisher: American Physical Society).

- [45] R.E. Watson, J.W. Davenport, M.L. Perlman, T.K. Sham, Madelung effects at crystal surfaces: implications for photoemission, *Phys. Rev. B* 24 (4) (August 1981) 1791–1797 (Publisher: American Physical Society).
- [46] J. Grindlay, On the K-dependence of the electrical field in a crystalline slab of oscillating charges, *Can. J. Phys.* 59 (July 1981) 81–120 (Publisher: NRC Research Press Ottawa, Canada).
- [47] Olaf Stenzel, et al., *The Physics of Thin Film Optical Spectra*, Springer, Jena, Ger, 2015.
- [48] Klaus D. Sattler, *Silicon Nanomaterials Sourcebook: Low-Dimensional Structures, Quantum Dots, and Nanowires*, One, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.
- [49] Wolfgang Theiß, Optical properties of porous Silicon, *Surf. Sci. Rep.* 29 (3–4) (1997) 91–192.
- [50] Leandro L. Missoni, Guillermo P. Ortiz, María Luz Martínez Ricci, Victor J. Toranzos, W. Luis Mochán, Rough 1D photonic crystals: a transfer matrix approach, *Opt. Mater.* 109 (November 2020) 110012.



# Bibliografía

- [1] Daniel Gibson, Shyam S Bayya, Vinh Q Nguyen, Jason D Myers, Erin F Fleet, Jas S Sanghera, Jay Vizgaitis, John P Deegan, and Guy Beadie. Diffusion-based gradient index optics for infrared imaging. *Optical Engineering*, 59(11):112604, 2020.
- [2] Barbara K Pierscionek and Justyn W Regini. The gradient index lens of the eye: An opto-biological synchrony. *Progress in retinal and eye research*, 31(4):332–349, 2012.
- [3] Shumeng Bai, Xueliang Zhang, Xueli Lv, Mengya Zhang, Xiaowei Huang, Yu Shi, Chunhua Lu, Jibin Song, and Huanghao Yang. Bioinspired mineral-organic bone adhesives for stable fracture fixation and accelerated bone regeneration. *Advanced Functional Materials*, 30(5):1908381, 2020.
- [4] Wilhelm F Maier, Klaus Stoewe, and Simone Sieg. Combinatorial and high-throughput materials science. *Angewandte chemie international edition*, 46(32):6016–6067, 2007.
- [5] Shrisudersan Jayaraman and Andrew C Hillier. Construction and reactivity screening of a surface composition gradient for combinatorial discovery of electro-oxidation catalysts. *Journal of combinatorial chemistry*, 6(1):27–31, 2004.
- [6] Radislav A Potyrailo and Vladimir M Mirsky. Combinatorial and high-throughput development of sensing materials: The first 10 years. *Chemical Reviews*, 108(2):770–813, 2008.

- [7] Stephen E Fosdick, John A Crooks, Byoung-Yong Chang, and Richard M Crooks. Two-dimensional bipolar electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 132(27):9226–9227, 2010.
- [8] Rajakumari Ramaswamy and Curtis Shannon. Screening the Optical Properties of Ag-Au Alloy Gradients Formed by Bipolar Electrodeposition Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Langmuir*, 27(3):878–881, February 2011. Publisher: American Chemical Society.
- [9] Sridevi Ramakrishnan and Curtis Shannon. Display of Solid-State Materials Using Bipolar Electrochemistry. *Langmuir*, 26(7):4602–4606, April 2010. Publisher: American Chemical Society.
- [10] Shinsuke Inagi, Yutaka Ishiguro, Mahito Atobe, and Toshio Fuchigami. Bipolar patterning of conducting polymers by electrochemical doping and reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(52):10136–10139, 2010.
- [11] Chunyan Qin, Zhilian Yue, Yunfeng Chao, Robert J Forster, Fionn Ó Maolmhuaidh, Xu-Feng Huang, Stephen Beirne, Gordon G Wallace, and Jun Chen. Bipolar electroactive conducting polymers for wireless cell stimulation. *Applied Materials Today*, 21:100804, 2020.
- [12] Yutaka Ishiguro, Shinsuke Inagi, and Toshio Fuchigami. Gradient doping of conducting polymer films by means of bipolar electrochemistry. *Langmuir*, 27(11):7158–7162, 2011.
- [13] Michael J Sailor. *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons, Weinheim, Ger, 2012.
- [14] Leigh Canham. Routes of Formation for Porous Silicon. In Leigh Canham, editor, *Handbook of Porous Silicon*, pages 3–11. Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [15] Boyce E Collins, K-PS Dancil, Gaurav Abbi, and Michael J Sailor. Determining protein size using an electrochemically machined pore gradient in Silicon. *Advanced Functional Materials*, 12(3):187–191, 2002.
- [16] Yang Yang Li, Peter Kim, and Michael J Sailor. Painting a rainbow on Silicon: A simple method to generate a porous Silicon band filter gradient. *physica status solidi (a)*, 202(8):1616–1618, 2005.
- [17] Christian R Ocier, Neil A Krueger, Weijun Zhou, and Paul V Braun. Tunable visibly transparent optics derived from porous Silicon. *ACS Photonics*, 4(4):909–914, 2017.



- [18] Neil A Krueger, Aaron L Holsteen, Qiujie Zhao, Seung-Kyun Kang, Christian R Ocier, Weijun Zhou, Glennys Mensing, John A Rogers, Mark L Brongersma, and Paul V Braun. Electrochemical fabrication of flat, polymer-embedded porous Silicon 1d gradient refractive index microlens arrays. *physica status solidi (a)*, 215(13):1800088, 2018.
- [19] Joanna Wang, Michael J Sailor, and Byoung Yong Chang. Fabrication of a lateral gradient rugate in porous Silicon for a miniature spectrometer application. *ChemElectroChem*, 6(24):5967–5972, 2019.
- [20] YL Khung, G Barritt, and NH Voelcker. Using continuous porous Silicon gradients to study the influence of surface topography on the behaviour of neuroblastoma cells. *Experimental Cell Research*, 314(4):789–800, 2008.
- [21] Qingshan Wei, Richie Nagi, Kayvon Sadeghi, Steve Feng, Eddie Yan, So Jung Ki, Romain Caire, Derek Tseng, and Aydogan Ozcan. Detection and spatial mapping of mercury contamination in water samples using a smart-phone. *ACS Nano*, 8:1121–1129, 2014.
- [22] Qingshan Wei, Hangfei Qi, Wei Luo, Derek Tseng, So Jung Ki, Zhe Wan, Zoltán Gröcs, Laurent A Bentolila, Ting-Ting Wu, Ren Sun, and Aydogan Ozcan. Fluorescent imaging of single nanoparticles and viruses on a smart phone. *ACS Nano*, 7:9147–9155, 2013.
- [23] S. Khatua and M. Orrit. Toward single-molecule microscopy on a smart phone. *ACS Nano*, 10:8340–8343, 2013.
- [24] S. Ayas, A. Cupallari, O. O. Ekiz, Y. Kaya, and A. Dana. Counting molecules with a mobile phone camera using plasmonic enhancement. *ACS Photonics*, 1:17–26, 2014.
- [25] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sens. Actuators, B*, 54:3–15, 1999.
- [26] A. Airoudj, D. Debarnot, B. Beche, and F. Poncin-Epaillard. Design and sensing properties of an integrated optical gas sensor based on a multilayer structure. *Anal. Chem.*, 80:9188–9194, 2008.
- [27] M. El-Sherif, L. Bansal, and J. Yuan. Fiber optic sensors for detection of toxic and biological threats. *Sensors*, 7:3100–3118, 2007.
- [28] B. Timmer, W. Olthuis, and A. Berg. Ammonia sensors and their applications—a review. *Sens. Actuators B Chem.*, 107:666–677, 2005.

- [29] I. Syhan, A. Helwig, T. Becker, G. Muller, I. Elmi, S. Zampolli, M. Padilla, and S. M. Marco. Discontinuously operated metal oxide gas sensors for flexible tag microlab applications. *IEEE Sens. J.*, 8:176–181, 2008.
- [30] S. M. Kanan, O. M. El-Kadri, I. A. Abu-Yousef, and M. C. Kanan. Semi-conducting metal oxide-based sensors for selective gas pollutant detection. *Sensors*, 10:8158–8196, 2009.
- [31] JL Coffe. Porous silicon formation by stain etching. *Properties of Porous Silicon*, 18:223, 1997.
- [32] MG Berger, M Thönissen, C Dieker, L Vescan, H Münder, H Lüth, et al. Formation techniques for porous silicon superlattices. *Thin Solid Films*, 255(1-2):59–62, 1995.
- [33] Volker Lehmann. *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. Wiley VCH, 2002.
- [34] J Octavio Estevez and Vivechana Agarwal. Porous Silicon photonic crystals. *Handbook of Porous Silicon*, pages 1–10, 2014.
- [35] V Lehmann and Ulrich Gösele. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58(8):856–858, 1991.
- [36] Huimin Ouyang, Marc Christophersen, Romain Viard, Benjamin L Miller, and Philippe M Fauchet. Macroporous silicon microcavities for macromolecule detection. *Advanced Functional Materials*, 15(11):1851–1859, 2005.
- [37] L Pavesi. Porous silicon dielectric multilayers and microcavities. *La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999)*, 20(10):1, 1997.
- [38] Saakshi Dhanekar and Swati Jain. Porous silicon biosensor: Current status. *Biosensors and bioelectronics*, 41:54–64, 2013.
- [39] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, NY, 2nd edition, 1975.
- [40] P. P. Ewald. The calculation of optical and electrostatic grid potential. *Annalen Der Physik*, 64(3):253–287, February 1921. Place: Weinheim Publisher: Wiley-V C H Verlag GmbH WOS:000201909400003.
- [41] M. Belhadj, He Alper, and Rm Levy. Molecular-dynamics simulations of water with Ewald summation for the long-range electrostatic interactions. *Chemical Physics Letters*, 179(1-2):13–20, April 1991. Place: Amsterdam Publisher: Elsevier Science Bv WOS:A1991FH14300003.

- [42] K. E. Schmidt and M. A. Lee. Multipole Ewald sums for the fast multipole method. *Journal of Statistical Physics*, 89(1-2):411–424, October 1997. Place: New York Publisher: Plenum Publ Corp WOS:A1997YJ02200025.
- [43] A. Grzybowski, E. Gwozdz, and A. Brodka. Ewald summation of electrostatic interactions in molecular dynamics of a three-dimensional system with periodicity in two directions. *Physical Review B*, 61(10):6706–6712, March 2000. Place: College Pk Publisher: Amer Physical Soc WOS:000085985800038.
- [44] Abdunour Toukmaji, Celeste Sagui, John Board, and Tom Darden. Efficient particle-mesh Ewald based approach to fixed and induced dipolar interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 113(24):10913–10927, December 2000. Publisher: American Institute of Physics.
- [45] A. Bródka. Ewald summation method with electrostatic layer correction for interactions of point dipoles in slab geometry. *Chemical Physics Letters*, 400(1-3):62–67, December 2004. Place: Amsterdam Publisher: Elsevier Science Bv WOS:000225679200013.
- [46] Salvatore Campione and Filippo Capolino. Ewald method for 3D periodic dyadic Green’s functions and complex modes in composite materials made of spherical particles under the dual dipole approximation. *Radio Science*, 47:RS0N06, September 2012. Place: Washington Publisher: Amer Geophysical Union WOS:000316957000001.
- [47] B. R. A. Nijboer and F. W. De Wette. On the calculation of lattice sums. *Physica*, 23(1):309–321, January 1957.
- [48] Bra Nijboer and Fw Dewette. The Internal Field in Dipole Lattices. *Physica*, 24(6):422–431, 1958. Place: Amsterdam Publisher: Elsevier Science Bv WOS:A1958WX86900005.
- [49] F. W. de Wette and G. E. Schacher. Internal Field in General Dipole Lattices. *Physical Review*, 137(1A):A78–A91, January 1965. Publisher: American Physical Society.
- [50] R. E. Watson, J. W. Davenport, M. L. Perlman, and T. K. Sham. Madelung effects at crystal surfaces: Implications for photoemission. *Physical Review B*, 24(4):1791–1797, August 1981. Publisher: American Physical Society.
- [51] J. Grindlay. On the K-dependence of the electrical field in a crystalline slab of oscillating charges. *Canadian Journal of Physics*, July 1981. Publisher: NRC Research Press Ottawa, Canada.

- [52] Olaf Stenzel et al. *The Physics of Thin Film Optical Spectra*. Springer, Jena, Ger, 2015.
- [53] Klaus D Sattler. *Silicon Nanomaterials Sourcebook: Low-Dimensional Structures, Quantum Dots, and Nanowires*, volume One. CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.
- [54] Wolfgang Theiß. Optical properties of porous Silicon. *Surface Science Reports*, 29(3-4):91–192, 1997.
- [55] Leandro L. Missoni, Guillermo P. Ortiz, María Luz Martínez Ricci, Victor J. Toranzos, and W. Luis Mochán. Rough 1D photonic crystals: A transfer matrix approach. *Optical Materials*, 109:110012, November 2020.
- [56] N Sánchez Castro, MA Palomino-Ovando, D Estrada-Wiese, JA del Río, MB de la Mora, R Doti, J Faubert, and JE Lugo. A photonic self-oscillator based on porous silicon. *Open Material Sciences*, 1(open-issue), 2016.
- [57] D Estrada-Wiese and J Antonio del Río. Refractive index evaluation of porous silicon using bragg reflectors. *Revista mexicana de física*, 64(1):72–81, 2018.
- [58] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley Sons, Chichester, England, 1nd ed. edition, 2007.
- [59] Olmes Bisi, Stefano Ossicini, and Lorenzo Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface science reports*, 38(1-3):1–126, 2000.
- [60] E Xifre Perez, J Pallares, T Trifonov, J Ferre Borrull, and LF Marsal. Porous silicon slab waveguides. In *Conference on Electron Devices, 2005 Spanish*, pages 323–326. IEEE, 2005.
- [61] Rolando Pérez-Álvarez and Federico García-Moliner. *Transfer Matrix, Green Function and related techniques: Tools for the study of multilayer heterostructures*. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2004.
- [62] A. David Ariza-Flores, L. M. Gaggero-Sager, and V. Agarwal. White metal-like omnidirectional mirror from porous silicon dielectric multilayers. *Applied Physics Letters*, 101(3):031119, July 2012. Publisher: American Institute of Physics.
- [63] Lauren R Clements, Peng-Yuan Wang, Frances Harding, Wei-Bor Tsai, Helmut Thissen, and Nicolas H Voelcker. Mesenchymal stem cell attachment to peptide density gradients on porous Silicon generated by electrografting. *physica status solidi (a)*, 208(6):1440–1445, 2011.

- [64] Keiki-Pua S. Dancil, Douglas P. Greiner, and Michael J. Sailor. A Porous Silicon Optical Biosensor: Detection of Reversible Binding of IgG to a Protein A-Modified Surface. *Journal of the American Chemical Society*, 121(34):7925–7930, September 1999. Publisher: American Chemical Society.
- [65] N. G. Galkin and D. T. Yan. Mechanisms of visible electroluminescence in diode structures on the basis of porous silicon: A review. *Optics and Spectroscopy*, 122(6):919–925, June 2017.
- [66] Bernard Gelloz. Electroluminescence of Porous Silicon. In Leigh Canham, editor, *Handbook of Porous Silicon*, pages 487–499. Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [67] M. Ghulinyan, C. J. Oton, Z. Gaburro, P. Bettotti, and L. Pavesi. Porous silicon free-standing coupled microcavities. *Applied Physics Letters*, 82(10):1550–1552, March 2003. Publisher: American Institute of Physics.
- [68] P. Girault, P. Azuelos, N. Lorrain, L. Poffo, J. Lemaitre, P. Pirasteh, I. Hardy, M. Thual, M. Guendouz, and J. Charrier. Porous silicon micro-resonator implemented by standard photolithography process for sensing application. *Optical Materials*, 72:596–601, October 2017.
- [69] Claudio Vinegoni, Massimo Cazzanelli, and L Pavesi. Porous silicon microcavities. In *Silicon-based Material and Devices*, pages 123–192. Elsevier, 2001.
- [70] Peter Kratzer and Jörg Neugebauer. The basics of electronic structure theory for periodic systems. *Frontiers in chemistry*, 7:106, 2019.
- [71] Neil A Krueger, Aaron L Holsteen, Seung-Kyun Kang, Christian R Ocier, Weijun Zhou, Glennys Mensing, John A Rogers, Mark L Brongersma, and Paul V Braun. Porous Silicon gradient refractive index micro-optics. *Nano letters*, 16(12):7402–7407, 2016.
- [72] D Nanda Kumar, Nofar Pinker, and Giorgi Shtenberg. Porous Silicon fabry perot interferometer for N-Acetyl- $\beta$ -d-Glucosaminidase biomarker monitoring. *ACS sensors*, 5(7):1969–1976, 2020.
- [73] Victor S.-Y. Lin, Kianoush Motesharei, Keiki-Pua S. Dancil, Michael J. Sailor, and M. Reza Ghadiri. A Porous Silicon-Based Optical Interferometric Biosensor. *Science*, 278(5339):840–843, October 1997. Publisher: American Association for the Advancement of Science Section: Report.
- [74] Lizeth Martínez, David Becerra, and Vivechana Agarwal. Dual layer ZnO configuration over nanostructured porous Silicon substrate for enhanced memristive switching. *Superlattices and Microstructures*, 100:89–96, 2016.

- [75] Fereydoon Namavar, Nader M. Kalkhoran, and H. Paul Maruska. Opto-electronic switching and display device with porous silicon. US Patent No. US5272355A, December 1993.
- [76] JS Pérez-Huerta, D Ariza-Flores, R Castro-García, WL Mochán, GP Ortiz, and V Agarwal. Reflectivity of 1D photonic crystals: A comparison of computational schemes with experimental results. *International Journal of Modern Physics B*, 32(11):1850136, 2018.
- [77] Rehab Ramadan, Vicente Torres-Costa, and Raúl J Martín-Palma. Fabrication of Zinc Oxide and nanostructured porous Silicon composite micropatterns on Silicon. *Coatings*, 10(6):529, 2020.
- [78] Peng-Yuan Wang, Lauren R Clements, Helmut Thissen, Wei-Bor Tsai, and Nicolas H Voelcker. Screening rat mesenchymal stem cell attachment and differentiation on surface chemistries using plasma polymer gradients. *Acta Biomaterialia*, 11:58–67, 2015.
- [79] MB de La Mora, JA Del Río, R Nava, J Tagüeña-Martínez, JA Reyes-Esqueda, A Kavokin, J Faubert, and JE Lugo. Anomalous patterned scattering spectra of one-dimensional porous silicon photonic crystals. *Optics express*, 18(22):22808–22816, 2010.
- [80] Jeffrey M Lauerhaas, Grace M Credo, Julie L Heinrich, and Michael J Sailor. Reversible luminescence quenching of porous si by solvents. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 256, 1991.
- [81] Jeffrey M Lauerhaas and Michael J Sailor. Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon. *Science*, 261(5128):1567–1568, 1993.
- [82] Farid A Harraz. Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202:897–912, 2014.
- [83] Claudia Pacholski. Photonic crystal sensors based on porous silicon. *Sensors*, 13(4):4694–4713, 2013.
- [84] Leigh Canham. *Handbook of porous silicon*. Springer, 2014.
- [85] G Korotchenkov. Thin metal films. handbook of gas sensor materials. integrated analytical systems, 2013.
- [86] Igor A Levitsky. Porous silicon structures as optical gas sensors. *Sensors*, 15(8):19968–19991, 2015.

- [87] Adam P Fraise, Peter A Lambert, and Jean-Yves Maillard. *Russell, Hugo & Ayliffe's principles and practice of disinfection, preservation and sterilization*. John Wiley & Sons, 2008.
- [88] Eric J Lee, James S Ha, and Michael J Sailor. Photoderivatization of the surface of luminescent porous silicon with formic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 117(31):8295–8296, 1995.
- [89] Eric J Lee, James S Ha, and Michael J Sailor. Chemical modification of the porous silicon surface. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 358, 1994.
- [90] Zhuoheng Chen, Richard Sinding-Larsen, and Xinhua Ma. Application of lee retention indices to the confirmation of tentatively identified compounds from gc/ms analysis of environmental samples. In *Ninth Annual Waste Testing and Quality Assurance Symposium, Washington, DC*, 1993.
- [91] A Bsiesy and LT Canham. Properties of porous silicon. *IEEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London*, pages 283–287, 1997.