

Capítulo 7

Sensores fotónicos de silicio poroso

§7.1. Introducción

En el Capítulo 1 se mencionó que además de la luminiscencia, la alta superficie específica —del orden de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ — del silicio poroso —SP— junto con su gran reactividad química causaron gran interés para la fabricación de sensores químicos y biológicos basados en SP. Dado que el material es poroso y que las capas están expuestas a la atmósfera, cualquier agente químico o biológico presente en ella tiene acceso a toda la nanoestructura, de manera tal que el ambiente interno dentro de los poros —en general aire— es sustituido por un medio con diferente índice de refracción, lo que modifica ciertas propiedades del nanocompuesto, como por ejemplo su función dieléctrica efectiva, la capacitancia eléctrica y la luminiscencia, entre otras. El estudio de las propiedades ópticas se focaliza en los cambios debidos a la función dieléctrica efectiva del material. Suponiendo que el SP contiene aire dentro de los poros, los cambios debidos a la incorporación de un contaminante dentro de esos poros, reemplaza el índice de refracción del aire por aquel correspondiente al contaminante. En general, todas las sustancias tienen un índice mayor que el del aire, por lo tanto, dicho cambio de índice produce un aumento en el índice de refracción efectivo de toda la estructura, o lo que es equivalente, un aumento en la función dieléctrica efectiva [1].

Un ejemplo de sensor se puede observar en la Figura 7.1a, donde se presenta el espectro de transmisión de una multicapa de SP depositada sobre un sustrato de vidrio, con configuración de cristal fotónico unidimensional cuya banda fotónica está centrada alrededor de 630 nm. Esta banda prohibida tiene un pico muy agudo en la longitud de onda 750 nm, como se indica con la línea llena vertical. Un pequeño cambio en el espectro producirá un cambio enorme en la transmitancia alrededor de esa longitud de onda. Utilizando un láser de estado sólido de 670 nm alineado con un detector fotovoltaico, se ubica la multicapa de SP entre el láser y el detector. Dado que un cambio en el ángulo de incidencia produce un cambio en el espectro, es posible sintonizar el borde de la banda fotónica con la longitud de onda del láser —línea punteada vertical—. La señal transmitida del reflector de Bragg se midió a través de la corriente de corto circuito del detector. Cuando el sensor se expone a un flujo de vapor de alcohol, se genera un corrimiento hacia mayores longitudes de onda del espectro de transmitancia debido al cambio de índice de refracción. De esta manera, la señal en el detector cambia en presencia del contaminante. En la Figura 7.1b se observa la señal de transmisión adquirida con el detector, cuando se expone la multicapa de SP al flujo de vapor de alcohol por un determinado lapso de tiempo. La transmitancia disminuye cuando el vapor de contaminante alcanza la multicapa, siendo el máximo la condición inicial.

En el Capítulo 6 se presentaron las principales características de las multicapas de SP. A partir de este conocimiento, es posible utilizar el material para aplicaciones de sensado basadas en las propiedades ópticas del silicio poroso como se explicó en el ejemplo anterior. En este capítulo se presentan resultados de aplicaciones de SP como sensor químico y biológico, empleando un sistema simple para la detección de analitos en la atmósfera a partir de una microcavidad de SP nanoestructurado autosostenida fabricada específicamente. El sistema se basa en la medición de los cambios en la transmitancia óptica en función del ángulo de incidencia de un haz de láser para realizar el sensado. Utilizando el formalismo matricial del

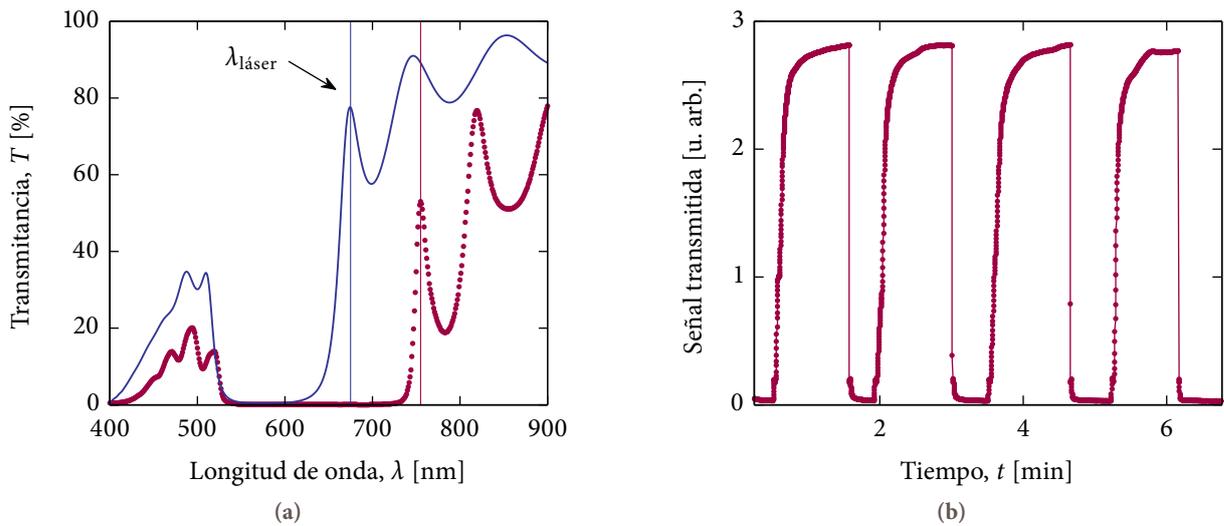


Figura 7.1: (a) En puntos se indica el espectro de transmisión medido de un reflector de Bragg depositado sobre un sustrato de vidrio, centrado en 630 nm. En línea continua se presenta el espectro calculado para un ángulo igual a 45° . Para ese ángulo, se obtiene el máximo de señal transmitida con el láser empleado de 675 nm y es la condición inicial de medición. A medida que se contamina la estructura de SP con vapor de alcohol, se modifica el índice de refracción efectivo y se produce un cambio en la respuesta del dispositivo. (b) Se presenta la respuesta de la multicapa cuando se la expone en forma sucesiva a un flujo de vapor de alcohol.

Capítulo 4 y las teorías de medio efectivo del Capítulo 5 se calculó la condición óptima del sistema para obtener la mayor sensibilidad del sensor. El sistema se probó sobre un área de detección de la película porosa de alrededor de $100 \mu\text{m}^2$ con vapor de isopropanol diluido en un flujo de N_2 . El sistema propuesto prescinde de medios dispersivos —tales como un espectrómetro— y logra detectar cambios en la concentración del vapor de isopropanol de 1 ppm, lo que equivale a cambios en el índice de refracción efectivo de 3×10^{-6} . Por otra parte, la velocidad de respuesta del sensor es muy alta, con un tiempo de respuesta menor a 0.5 s. Por último, se demuestra que el sistema diseñado y construido aquí se puede adaptar fácilmente para detectar cambios de concentración en fases líquidas, empleando la proteína glucosa oxidasa como analito. El dispositivo presentado aquí posee una de las características que debe tener un sensor de SP, que es la sensibilidad. A partir de este diseño, es posible construir otros tipos de sensores, como biosensores, los cuales requieren de tratamientos específicos de la superficie del SP, como se presenta a continuación.

§7.2. Características de un sensor de silicio poroso

Una de las características importantes de los dispositivos utilizados como sensores es la sensibilidad. La figura de mérito que define la sensibilidad de un sensor es el cociente entre el cambio que se produce en la señal del detector utilizado sobre el cambio en alguna propiedad que se mide. En el caso de un sensor óptico construido con una microcavidad de SP, la sensibilidad se puede definir como el cambio de señal respecto del cambio en el índice de refracción efectivo en la multicapa. Definida de esta forma, la sensibilidad máxima se obtiene con una estructura de microcavidad adecuada, midiendo cambios en la respuesta óptica bien agudos —valores grandes de la derivada de la reflectancia en función de la longitud de onda o del ángulo de incidencia—. La sensibilidad de un sensor de microcavidades de SP puede aumentarse con el incremento en el factor de calidad Q definido en el Capítulo 6, ya que cuanto mayor es el Q más aguda es la resonancia de la microcavidad, lo cual permite medir cambios muy pequeños.

La segunda característica de gran relevancia para un sensor o biosensor es la selectividad. La selectividad en sensores basados en SP puede lograrse modificando la superficie del SP incluyendo en las paredes de los poros moléculas que terminen en radicales específicos [2, 3]. Por ejemplo, un método para adherir

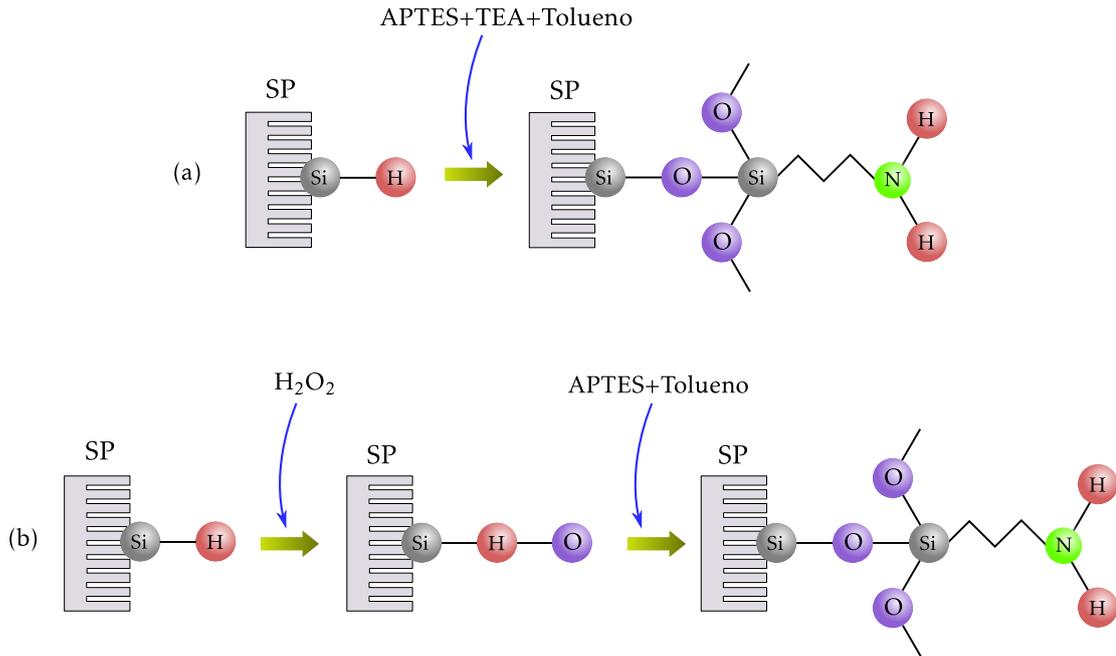


Figura 7.2: Esquema de la funcionalización de la superficie de SP. (a) Método de un paso: se oxida y se silaniza la superficie interna de la capa de SP, con APTES+TEA en solución de tolueno en una sola etapa. (b) Método de dos pasos: se oxida primero la superficie de SP con peróxido de hidrógeno y luego se silaniza con APTES en solución de tolueno. Si bien la terminación del grupo amina es la misma para ambos pasos se comprobó que el método en dos pasos es reversible mientras que el de una etapa no, debido al alto nivel alcalino del TEA que arruina la nanoestructura del SP.

un material específico en las paredes del SP nanoestructurado es la modificación de la superficie por silanización. En la Figura 7.2a puede observarse un esquema donde se tiene, en una primera instancia, la capa de SP recién preparado con los enlaces Si-H resultantes. Luego, se incubó esta capa en una solución de (3-Aminopropil)trióxidosilano —APTES— más Trietilamina —TEA— diluidos en tolueno, con el objetivo de reemplazar los enlaces Si-H por enlaces más estables como los Si-O. Además, como resultado de la incubación, se logran fijar grupos amina —NH₂— como posibles receptores de moléculas específicas. Otro tipo de modificación de superficies es posible oxidando el SP en primera instancia con peróxido de hidrógeno —H₂O₂—, y luego silanizar con una solución de APTES diluido en tolueno. Este segundo método —Figura 7.2b— resulta más conveniente debido a que el alto nivel alcalino del TEA tiende a arruinar las nanoestructuras de SP.

En la Figura 7.3 se pueden observar los espectros infrarrojos de absorción de capas de SP antes y luego de su modificación con el método de una etapa esquematizado en la Figura 7.2a. En el espectro correspondiente a la capa no modificada, se observan los modos vibracionales correspondientes a enlaces Si-H [2]. Por otro lado, en el espectro de absorción de la capa modificada se pueden ver los picos característicos de los modos de estiramiento —modos *stretching*— correspondientes a enlaces Si-O-Si —① en la Figura 7.3— y Si-O-H —② en la Figura 7.3—. Además, en el espectro de la capa modificada se observan los modos de flexión —modos *bending*— de la amina NH₂ —③ en la Figura 7.3—, y la desaparición de los modos de estiramiento correspondientes a los enlaces Si-H —④ en la Figura 7.3— y C-H —⑤ en la Figura 7.3—, como consecuencia de la incorporación de aminosilanos.

En la Figura 7.4 se presentan los espectros de reflectancia medidos de una microcavidad de SP antes y después de funcionalizar con el método de silanización de una sola etapa [2, 3]. Puede observarse que toda la estructura del espectro de reflexión se ve desplazado hacia mayores longitudes de onda como consecuencia del aumento del índice de refracción efectivo, desde la condición inicial de no funcionalizada a la condición final de funcionalizada. El aumento se debe a que el material dentro de los poros —originalmente aire— se reemplaza por otro con mayor índice de refracción, y como consecuencia el índice de toda la nanoestructura

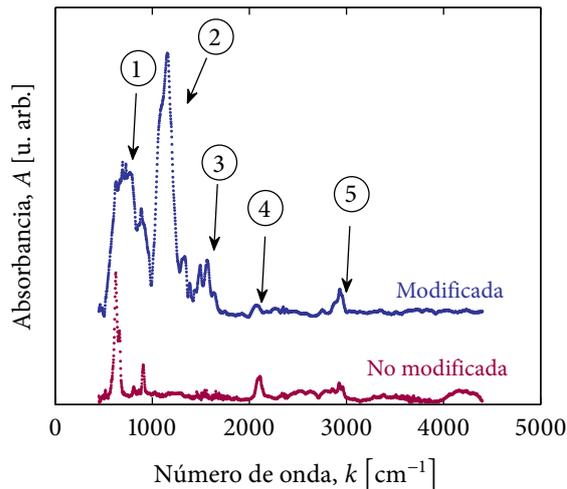


Figura 7.3: Espectro de absorción FTIR de una capa de SP antes y después de modificar su superficie. El patrón de interferencia se sustrajo como línea de base. El espectro de la capa modificada se desplazó hacia arriba por una constante para mejor interpretación. Espectro no modificado: se ven los modos de vibración correspondientes a enlaces Si-H [2]. Espectro modificado: se aprecian los picos de los modos de estiramiento de enlaces Si-O-Si —①— y Si-O-H —②—; modos de flexión correspondientes a amina NH₂ —③—, y la desaparición de los modos de estiramiento de enlaces Si-H —④— y C-H —⑤—, debido a la incorporación de aminosilanos.

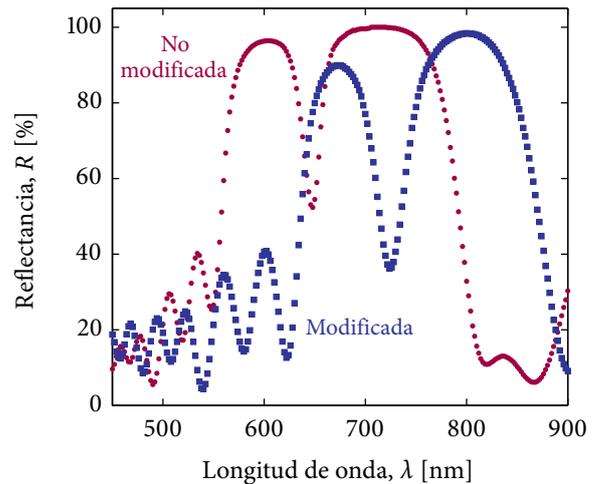


Figura 7.4: Espectros de reflectancia medidos de una microcavidad de SP antes —puntos llenos— y después —cuadros llenos— de la silanización con el método de un paso, donde se oxida y silaniza con APTES+TEA en solución de tolueno la superficie de SP. Puede observarse que el espectro ya funcionalizado se corre hacia mayores longitudes de onda como consecuencia del aumento del índice de refracción efectivo. La sensibilidad está dada por la resonancia de la microcavidad, mientras que la selectividad se logra con la modificación de la superficie con reactivos específicos.

completa, vista como un medio efectivo, aumenta. En general, todo el espectro mantiene su forma, lo cual representa una ventaja para la utilización de estos dispositivos como sensores, e indica que la modificación no produce un deterioro importante en la estructura de la multicapa. Este caso es un ejemplo del uso de un dispositivo fotónico de SP como sensor óptico utilizando un espectrómetro. Existen numerosas aplicaciones de utilización de capas simples y multicapas de SP utilizadas en sensores eléctricos y ópticos [1, 4, 5].

Estos resultados fueron publicados en el libro de la conferencia internacional *Euroensors XXII* realizada en Dresden, Alemania (2008) [2], y en la *Revista del 8vo. Congreso de Metalurgia y Materiales (CONAMET-SAM 2008)* [3].

Otro ejemplo de uso de este tipo de sensor es el que puede conseguirse inmovilizando segmentos apropiados de cadenas de ADN de un virus —el Dengue, por ejemplo— o bacterias en la red porosa. Dado que el ADN es muy específico y solamente se liga con su complementario, los cambios espectrales mencionados se presentarán solamente en presencia de este ADN, lo que constituye una herramienta de diagnóstico muy específica.

Las fiabilidad y características de un sensor basado en las propiedades ópticas de microcavidades SP dependen fuertemente del factor de calidad Q de las microcavidades. Este factor afecta en forma directa la sensibilidad de un sensor que utiliza microcavidades ópticas de SP, al igual que los factores externos del ambiente tienen un efecto importante en la eficiencia de este tipo de sensores. Debido a esto, el factor Q desempeña un rol crucial en la confiabilidad de las microcavidades de SP utilizadas como sensores. Más aun, debe existir un compromiso entre la eficiencia de operación del dispositivo y la sensibilidad a las condiciones ambientales. Por un lado, cuanto mayor sea el factor de calidad de las microcavidades, menor es el cambio de índice de refracción que se necesita para detectar una modificación en el sistema; sin embargo, la sensibilidad de operación también aumenta para cambios pequeños en las condiciones ambiente para incrementos de Q .

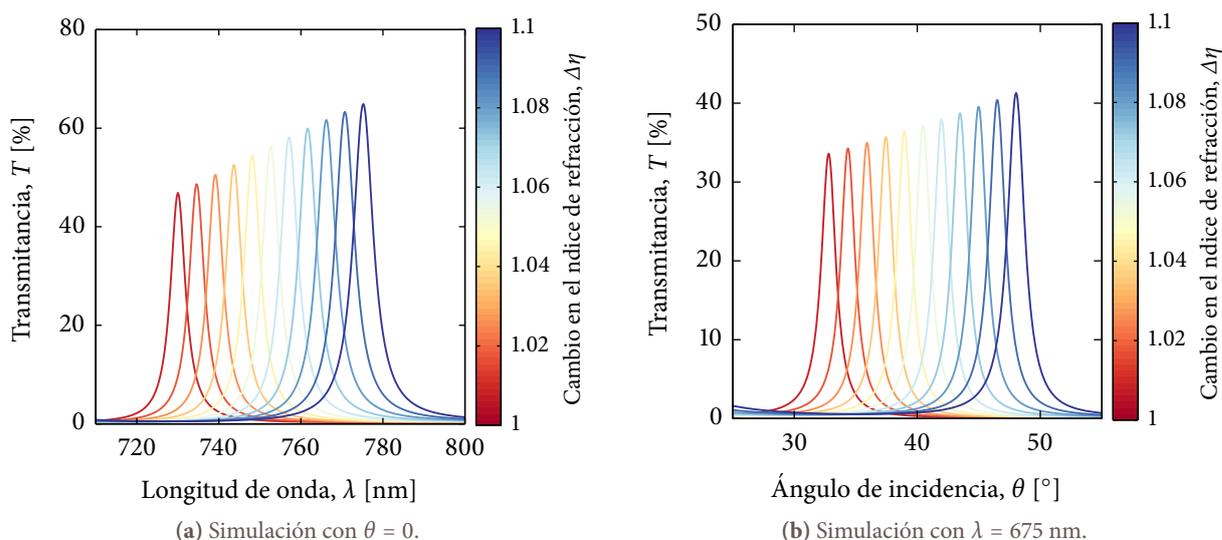


Figura 7.5: Espectros de transmitancia calculados, resueltos en longitud de onda (a) y en función del ángulo de incidencia (b), de una microcavidad de SP alternando capas de $\lambda_c/4$ de espesor óptico con distinta porosidad, para $\lambda_c = 730$ nm. Puede verse que el pico de transmisión se desplaza hacia el rojo en el caso de longitudes de onda (a) y hacia mayores ángulos (b) cuando se incrementa el índice de refracción dentro de los poros, suponiendo aire como sustancia inicial.

§7.3. Sensor fotónico de silicio poroso para especies gaseosas

Hasta la actualidad se han presentado varios trabajos que utilizan estructuras simples y multicapas de SP como sensores ópticos y eléctricos. Rocchia y otros [6] y De Stefano y otros [7] desarrollaron microcavidades ópticas y midieron cambios en la cavidad resonante del espectro de reflexión debidos a la interacción con analitos externos. Liu y otros [8] utilizaron una técnica de alta sensibilidad interferométrica midiendo la intensidad de interferencia de la polarización, para detectar la variación relativa de la interferencia de la polarización, de manera de cuantificar la concentración de vapores de solventes. Los dispositivos eléctricos diseñados por Baratto y otros [9] y Pancheri y otros [10] se basan en monitorear los cambios en la conductividad de capas simples de SP debidos a la interacción del monóxido de carbono —CO— y el dióxido de nitrógeno —NO₂—, respectivamente. Los dispositivos ópticos mencionados poseen un recuperación rápida desde el estado con contaminante, al inicial, —alrededor de 2 s en el mejor caso [7]—, sin embargo, los límites de detección son relativamente bajos. Por otro lado, los sensores eléctricos resultan muy sensibles a pequeños cambios en el ambiente —12 ppb [10]— pero los tiempos de respuestas que requieren son excesivamente largos, mayor a 10 min.

Priorizando la simpleza y la velocidad de detección, se propuso un dispositivo innovador de detección de contaminantes o analitos, para detectar cambios en la respuesta óptica de una microcavidad autosostenida de SP debidos a la penetración de algún analito dentro de los poros, basados en los cambios angulares del pico de transmitancia para una longitud de onda específica [11, 12]. Como analito de prueba en este trabajo se utilizó vapor de alcohol isopropílico —AIP—.

Anteriormente se mencionó que cuando un analito externo —por ejemplo, un solvente— penetra la estructura del SP, la función dieléctrica efectiva de la estructura aumenta y produce un cambio hacia mayores longitudes de onda en la repuesta óptica del dispositivo [1]. Este cambio en el espectro de energía puede ser detectado además, resolviendo el espectro de transmitancia como función del ángulo de incidencia utilizando luz monocromática. En este contexto, hay una resonancia resuelta en ángulo, y el incremento en la función dieléctrica efectiva produce un cambio hacia mayores ángulos. En la Figura 7.5a se muestran espectros de transmitancia de una microcavidad de SP simulada alternando capas de $\lambda_c/4$ de espesor óptico con distinta porosidad, para diferentes concentraciones de analito. Los cambios en la concentración del analito se representan mediante los cambios en el índice de refracción dentro de los poros. En la

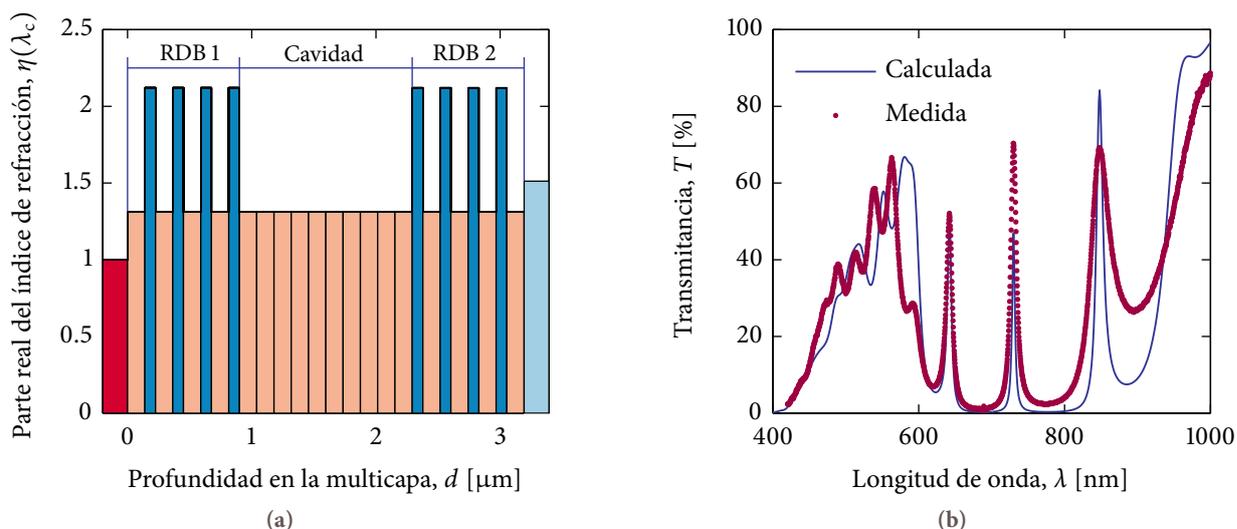


Figura 7.6: (a) Perfil de índices de refracción para una longitud de onda λ_c , en función del espesor físico de las capas. Todas las capas poseen un espesor óptico igual a $\lambda_c/4$. Los valores de índices de refracción se obtuvieron con la regla de mezcla de LLL. Las capas de mayor índice de refracción corresponden a las de menor porosidad y viceversa. La luz atraviesa el primer medio —aire— con índice de refracción casi 1, luego el primer reflector de Bragg —RDB 1—, atraviesa el defecto central de la cavidad, ingresa al segundo espejo —RDB 2— y finalmente llega al último medio que es el sustrato de vidrio con índice igual a 1.5. (b) Espectros de transmitancia medido —puntos— de la multicapa fabricada y calculado —línea— con los parámetros elegidos, para un ángulo de incidencia de 8° . El factor de calidad del espectro medido es $Q = 81$.

Figura. 7.5b se muestran los mismos cálculos pero resolviendo la transmisión en función del ángulo de incidencia. Como puede apreciarse, los espectros calculados tanto en función de la longitud de onda como del ángulo de incidencia se desplazan hacia el rojo —mayores longitudes de onda— y hacia mayores ángulos, respectivamente, al aumentar el índice de refracción dentro de los poros —o en forma equivalente, el índice de refracción efectivo—. En este cálculo se utiliza el modelo de medio efectivo de Looyenga-Landau-Lifshitz.

Las ventajas de este método de medición incluyen el uso de un simple detector de posición, un láser como componentes principales, y el empleo de un área muy pequeña necesaria para utilizar el dispositivo como sensor. Otra característica prominente de este dispositivo, junto con su alta sensibilidad de detección, son su respuesta temporal —la cual está dentro del orden del medio segundo— y la robustez frente a las variaciones de la intensidad del láser. Además, no presenta partes móviles.

§§7.3.1. Aspectos experimentales

§§§7.3.1.1. Fabricación de silicio poroso

Se fabricó una microcavidad de SP con una de sus resonancias centrada en $\lambda_c = 730$ nm alternando capas de alta — p_A — y baja porosidad — p_B —. La configuración de las capas corresponde a un cristal fotónico con 16 capas alternadas en la secuencia $p_A p_B$, y un defecto en el medio compuesto por 10 capas p_A , resultando una estructura simétrica alrededor del defecto. Todas las capas tienen un espesor óptico de $\lambda_c/4$. El perfil de la parte real de los índices de refracción para λ_c se puede observar en la Figura 7.6a en función de los espesores físicos de cada capa.

La microcavidad se preparó por anodización electroquímica de una oblea de Si-c dopada tipo p con boro, y resistividad 1 a 4 $m\Omega \cdot cm$, en una solución de HF(50%):EtOH(abs.) 1:2 (v:v). Luego del crecimiento de la microcavidad, se aplicó una densidad de corriente de electropulido para remover la multicapa porosa del sustrato de Si-c y transferirla a un sustrato de vidrio. Para obtener capas con porosidades de $p_A = 86\%$ y $p_B = 54\%$, se utilizaron densidades de corriente con valores $J_A = 128$ $mA \cdot cm^{-2}$ y $J_B = 12.4$ $mA \cdot cm^{-2}$, respectivamente. Los espesores físicos de cada capa son $d_B = 139$ nm y $d_A = 86$ nm, respectivamente, mientras que los índices de refracción efectivos a λ_c —para la microcavidad expuesta al aire— resultan con

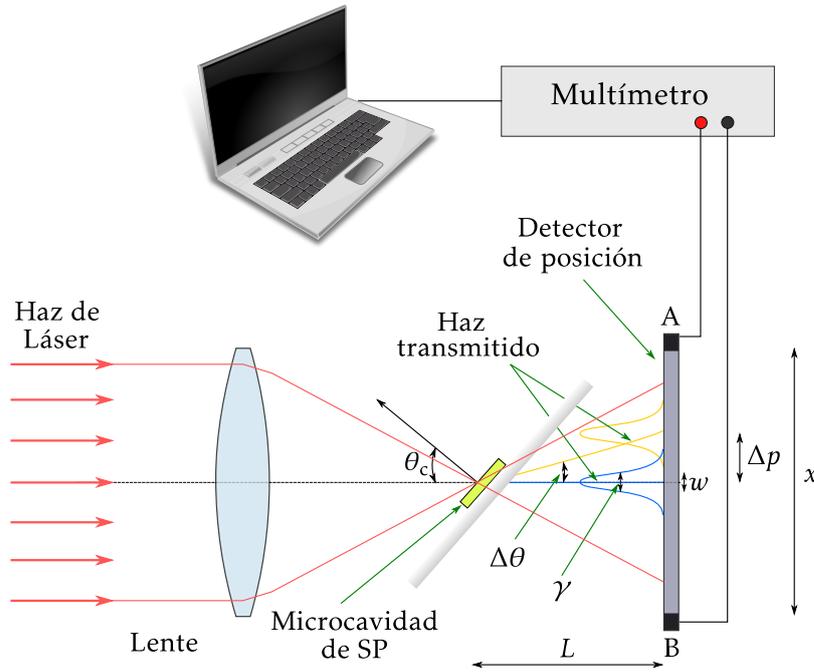


Figura 7.7: Sistema usado para medir los cambios angulares en la respuesta óptica de la microcavidad. Se focaliza un haz de láser sobre la microcavidad de SP depositada sobre vidrio, de manera tal de explorar un rango de ángulos de incidencia. La microcavidad se diseñó para producir un pico de transmisión agudo a un ángulo θ_c cuando se utiliza una longitud de onda particular en aire —sin analito presente—. La presencia de un analito externo cambia la posición angular del pico en $\Delta\theta$. Estos cambios se pueden medir empleando un simple detector de posición.

valores $\eta_A = 1.31$ y $\eta_B = 2.12$ empleando la expresión de medio efectivo de LLL.

En la Figura 7.6b se pueden observar los espectros de transmitancia de la microcavidad calculados y medidos con los parámetros elegidos, a un ángulo de incidencia de 8° . El espectro experimental fue medido con un espectrómetro Ocean Optics HR4000, mientras que el espectro teórico fue calculado utilizando un método de matrices de transferencia —ver Capítulo 4— y la teoría de medio efectivo de LLL —ver Capítulo 5— para el modelado del índice de refracción en función de la porosidad. En esta figura se observa la aparición de más de una resonancia dentro de la banda fotónica, como consecuencia del alto valor de espesor óptico del defecto—ver Capítulo 6—. El factor de calidad Q , definido por la Ecuación (6.4), del espectro de transmisión medido resulta ser 81, mientras que el mismo parámetro para el espectro calculado es 181. La diferencia radica en que el ancho del pico de transmisión para el espectro calculado es más agudo que el medido, para $\lambda_c = 730$ nm. Se debe tener en cuenta que el método de cálculo no contempla ninguna restricción debido a rugosidad en las interfases de las capas, por lo tanto, el Q de la medición en general será menor que aquel de la multicapa calculada.

§§7.3.1.2. Sistema óptico de medición y calibrado del sensor

En la Figura 7.7 se muestra el sistema utilizado para medir los cambios angulares en la respuesta óptica de transmisión de la microcavidad de SP. Un haz de láser monocromático, con 5 mW de potencia y 675 nm de longitud de onda, se focalizó sobre la microcavidad fabricada y transferida al sustrato de vidrio de forma tal de que produzca un abanico con un rango determinado de ángulos de incidencia. El área iluminada es de $100 \mu\text{m}^2$ aproximadamente. La microcavidad de SP se diseñó con la intención de que se produzca un pico de transmisión agudo en θ_c cuando la longitud de onda de la resonancia principal sea $\lambda_c = 730$ nm, mayor que la correspondiente al láser, $\lambda_{\text{láser}} < \lambda_c$. Se ubicó un detector de posición —PIN-LSC/30D— a 40 cm de la microcavidad para sensar la luz transmitida a través de la multicapa de SP. Como se mencionó en la Sección §3.8.4, el pico de luz transmitido produce dos señales eléctricas A y B al incidir en el sensor de posición; la diferencia entre estas señales depende de la posición y de la intensidad

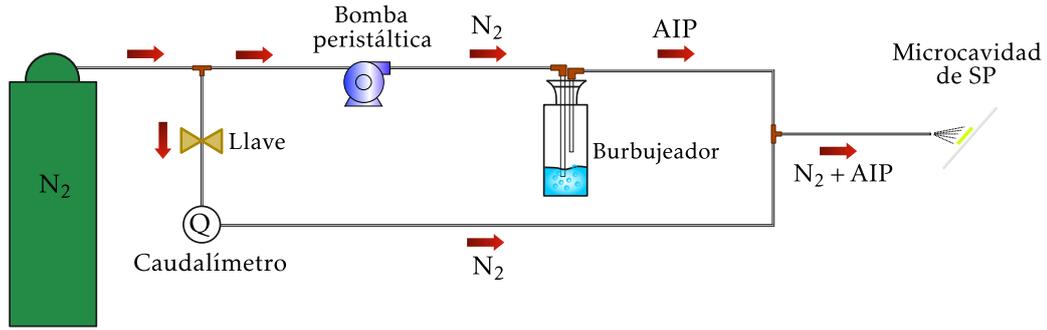


Figura 7.8: Esquema del sistema de cañerías con el que se produjo la contaminación controlada con vapor de alcohol isopropílico —AIP—. Se hizo circular flujo de N₂ constante. La inyección de vapor de AIP se logró utilizando una bomba peristáltica accionada por un motor paso a paso. Controlando la velocidad del motor por computadora se regularon en forma precisa los distintos caudales de AIP inyectados sobre la multicapa porosa.

de la luz incidente sobre el detector, mientras que la suma de estas señales eléctricas son función sólo de la intensidad. De esta manera, la señal S definida como el cociente $(A - B)/(A + B)$ depende sólo de la posición del pico en el detector, con lo cual el sistema de medición es independiente a las variaciones de intensidad del láser.

En la Figura 7.8 se presenta el sistema de conexión de cañerías con el que se produjo la contaminación controlada con vapor de alcohol isopropílico —AIP— como analito externo. Se hizo circular un flujo de nitrógeno —N₂— constante directamente sobre la multicapa, mientras que con un segundo flujo se inyectaron distintas cantidades de AIP haciendo burbujear N₂ en alcohol isopropílico líquido. La inyección se logró utilizando una bomba peristáltica accionada por un motor paso a paso. Controlando la velocidad del motor por computadora se cuantificaron en forma precisa los distintos caudales de AIP utilizados para contaminar la multicapa porosa. La calibración de los caudales se realizó usando un caudalímetro de burbuja.

§7.3.2. Análisis de sensibilidad

De acuerdo al esquema óptico de la Figura 7.7 se realizó un análisis de sensibilidad para determinar el mejor diseño de una microcavidad de SP, de manera tal de maximizar la sensibilidad del sistema de medición para su aplicación como sensor de gases y vapores. La respuesta óptica de la microcavidad se estudió variando los siguientes parámetros: índice de refracción dentro de los poros, espesor óptico del defecto, longitud de onda central y número de capas del reflector de Bragg.

Se define la sensibilidad β del sistema como el cambio ΔS producido en la señal por un cambio Δc en la concentración del analito dentro de los poros; esto es, la derivada de la señal respecto de la concentración de contaminante. En el contexto de los cálculos realizados, los cambios Δc de concentración del gas contaminante dentro de los poros se describen como un cambio en el índice de refracción $\Delta \eta$ en los poros.

La señal del detector de posición es proporcional a la posición media del patrón de luz incidente pesada por su intensidad, lo que es equivalente a decir que la señal es proporcional a la posición del centroide del punto de luz definido en el detector. Si la luz incidente tiene un perfil simétrico, entonces la señal es proporcional a la posición central del pico transmitido. Esto último se cumple siempre que el pico esté contenido dentro del área de detección —el ancho del pico w sobre el detector de posición debe ser menor o igual al tamaño del detector x , ver Figura 7.7—. Cuando el analito ingresa dentro de los poros, el pico de transmisión se desplaza desde la posición inicial de donde se encuentra, una cantidad Δp en el detector. Este desplazamiento Δp en el detector representa un cambio en la posición angular del pico una cantidad $\Delta \theta$. El desplazamiento de la posición del pico sobre el detector Δp se puede calcular como

$$\Delta p = 2L \tan\left(\frac{\Delta \theta}{2}\right) \sim L \Delta \theta,$$

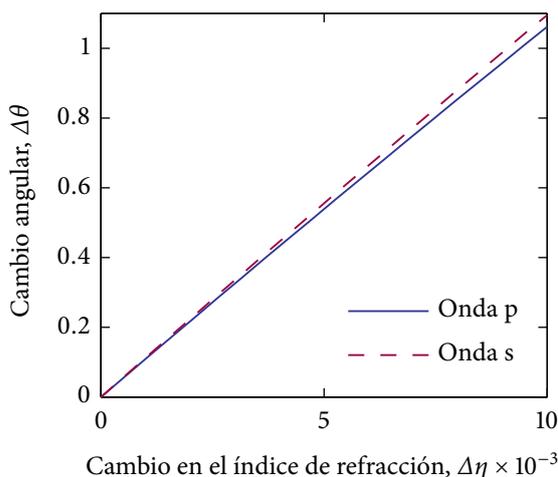


Figura 7.9: Señal del detector como función del cambio de índice de refracción en los poros. Esta figura se calculó utilizando parámetros similares a los descritos en la Figura 7.6b, usando $\lambda_c = 730$ nm, iluminado con luz de 675 nm, lo que produjo un $\theta_c \sim 32^\circ$, con el detector de posición de tamaño $x = 3$ cm, ubicado a $L = 40$ cm de la microcavidad.

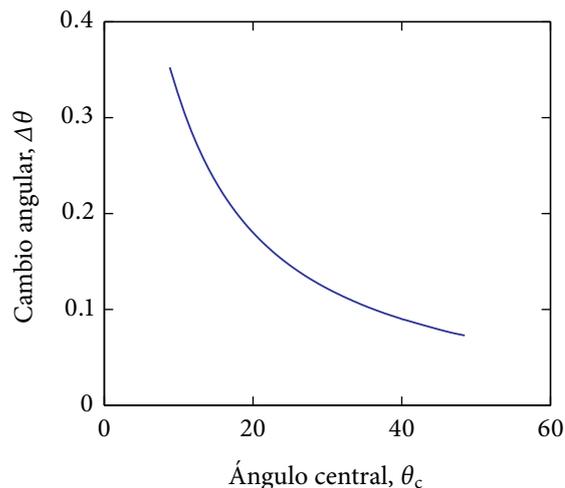


Figura 7.10: Cálculo del cambio angular respecto del ángulo central θ_c usando los mismos valores que para la Figura 7.9, para diferentes valores de λ_c , de manera tal de probar un determinado rango de ángulos. El $\Delta\theta$ se produjo con un cambio de 10^{-3} en el índice de refracción dentro de los poros. No existe diferencia entre la onda p y la onda s.

donde L es la distancia desde el detector de posición hasta la microcavidad, y $\Delta\theta$ es el cambio angular del pico que resulta por el cambio en el índice de refracción debido al ingreso del analito dentro de los poros. La señal del detector de posición ΔS es proporcional al desplazamiento del pico Δp , por lo tanto, un incremento en la distancia L producirá un aumento en ΔS . Sin embargo, valores grandes de L provocarán también un incremento en el ancho del pico w sobre el detector. Es por ello, que la distancia óptima $L_{\text{óptimo}}$ es aquel valor de L que satisfaga la condición $w \leq x$. El ancho del pico w se puede expresar en función del ancho angular γ de la siguiente manera:

$$w = 2L \tan\left(\frac{\gamma}{2}\right) \sim L\gamma.$$

De acuerdo a esta última expresión, el ancho angular del pico debe ser aproximadamente igual al tamaño del detector: $L_{\text{óptimo}} \sim x/\gamma$. Finalmente, el cambio de señal ΔS en el detector, ubicado en la posición óptima resulta proporcional al cambio angular del pico $\Delta\theta$ e inversamente proporcional al ancho angular γ del pico. Luego, la sensibilidad queda determinada por la siguiente relación:

$$\beta \equiv \frac{\Delta S}{\Delta\eta} \propto \frac{\Delta\theta}{\gamma \Delta\eta}. \quad (71)$$

En la Figura 7.9 puede observarse la señal esperada del detector como función del cambio del índice de refracción dentro de los poros. Estos cálculos se realizaron para una microcavidad similar a la descrita en la Figura 7.6b, centrando la estructura en una longitud de onda $\lambda_c = 730$ nm, iluminada con un láser de 675 nm, resultando un ángulo central $\theta_c \sim 32^\circ$. La longitud del detector es de $x = 3$ cm, y se ubicó a una distancia $L = 40$ cm de la microcavidad. Como puede observarse de la Figura 7.9, el cambio angular se incrementa cuanto mayor es el cambio del índice de refracción efectivo. Para valores de cambios de concentración pequeños del analito dentro de los poros, el dispositivo presenta una respuesta lineal. Además, se deduce de esta figura que no existen diferencias significativas para los cambios angulares entre los picos transmitidos utilizando una onda con polarización p y una onda s.

La Figura 7.10 muestra la dependencia del cambio angular en función del ángulo central θ_c . Para este cálculo, se utilizaron valores similares a aquellos de la Figura 7.9, para distintas longitudes de onda centrales λ_c , de manera de explorar varios valores de θ_c , que pueden obtenerse girando la microcavidad. Este $\Delta\theta$ es

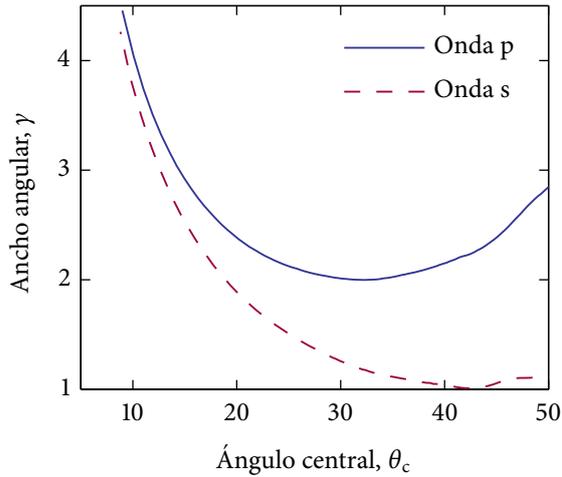


Figura 7.11: Ancho angular γ del pico transmitido en función de θ_c . El cálculo se realizó para la misma microcavidad que la Figura 7.9.

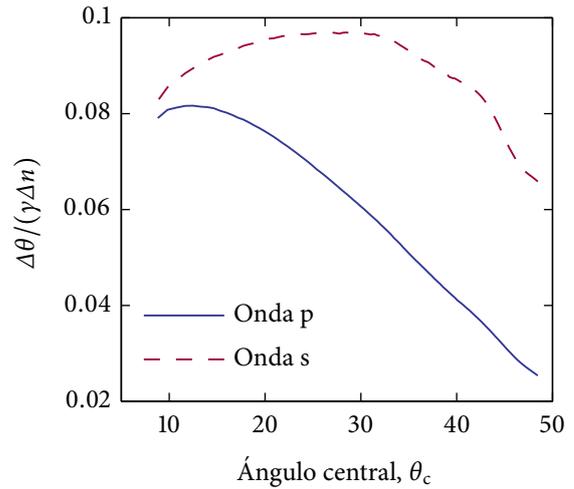


Figura 7.12: Cantidad proporcional a la sensibilidad —definida por la Ecuación (7.1)— como función de θ_c obtenida de las Figuras 7.10 y 7.11.

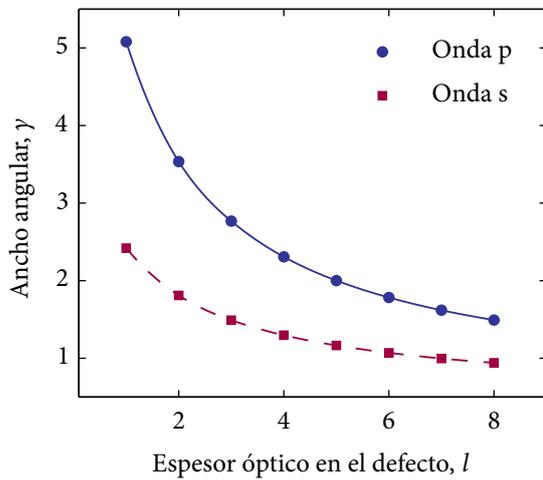


Figura 7.13: Variación del ancho angular en función del espesor óptico en el defecto del cristal fotónico. Los valores elegidos para este cálculo son: un cambio de índice de refracción de 10^{-3} , $\lambda_c = 730$ nm, $\lambda_{\text{láser}} = 675$ nm —resultando un $\theta_c \sim 30^\circ$ —, y un espejo de Bragg de 8 períodos.

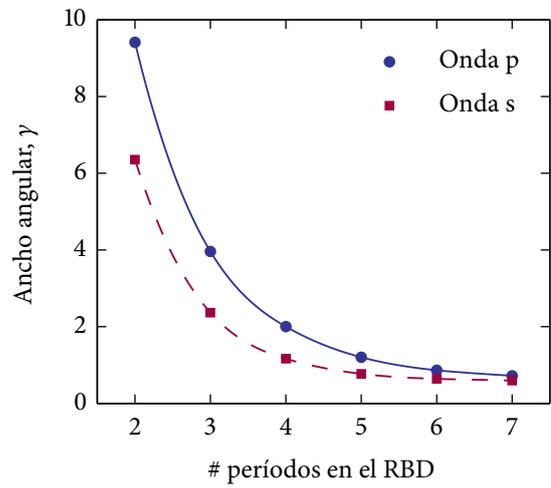


Figura 7.14: Variación del ancho angular como función del número de períodos en el cristal fotónico. Los cálculos se realizaron con los siguientes valores: un cambio de índice de refracción de 10^{-3} , $\lambda_c = 730$ nm, $\lambda_{\text{láser}} = 675$ nm —resultando un $\theta_c \sim 30^\circ$ —, y un espesor óptico de la cavidad de $l = 5\lambda_c/2$.

producido por un cambio de 10^{-3} en el índice de refracción dentro de los poros. Los resultados para la onda p y la onda s son iguales.

Para el mismo caso de la Figura 7.10, se calculó el ancho angular γ del pico transmitido como función del valor θ_c . Los resultados se muestran en la Figura 7.11, donde puede verse que la onda tipo s posee anchos menores que el caso de la onda p, para todo el rango de valores de θ_c explorados.

De las Figuras 7.10 y 7.11 es posible obtener la relación $\Delta\theta/(\gamma\Delta n)$, la cual es proporcional a la sensibilidad del sensor —Ecuación (7.1)—. Los resultados de los cálculos se presentan en la Figura 7.12. De esta figura se puede ver que para valores pequeños de θ_c , un incremento en $\Delta\theta$ se compensa con un aumento en el ancho angular γ . Sin embargo, existe una condición óptima para $\theta_c \sim 30^\circ$, en donde la onda tipo s presenta un máximo de la relación.

Las Figuras 7.13 y 7.14 muestran la variación de γ con los parámetros más característicos de la microcavidad. En la Figura 7.13 se puede observar la variación respecto del cambio en el valor del espesor óptico

en el defecto de la microcavidad — l —, mientras que en la Figura 7.14 se presenta la dependencia con el número de períodos para distintos reflectores de Bragg —RBD—. Estos cálculos se realizaron simulando un cambio de índice de refracción de 10^{-3} , una longitud de onda central $\lambda_c = 730$ nm e iluminando con un láser de $\lambda_{\text{láser}} = 675$ nm —resultando un $\theta_c \sim 30^\circ$ —. Además, en la Figura 7.14 se usó una secuencia de capas correspondiente a un reflector Bragg de 8 períodos, mientras que en la Figura 7.14 se fijó un espesor óptico en el defecto de $l = 5\lambda_c/2$.

De acuerdo a la Ecuación (7.1) y a las Figuras 7.13 y 7.14 es conveniente diseñar microcavidades con valores altos, tanto de l como de número de períodos en los RBD. Sin embargo, debido a que la reflexión y la absorción aumentan con un incremento en estos parámetros —como se mencionó en el Capítulo 6—, la transmitancia del pico disminuye rápidamente deteriorando el límite de detección del dispositivo. Por otra parte, es necesario considerar los requerimientos mecánicos de la multicapa para grandes valores de l , de forma tal de prevenir el colapso de la nanoestructura producidos por su inestabilidad mecánica. Experimentalmente se comprobó que para valores de $l \geq 6$ la estructura se torna extremadamente frágil.

Luego de este análisis de sensibilidad se decidió diseñar y fabricar la microcavidad de SP descrita en la Sección §7.3.1, formada por espejos de Bragg de cuatro períodos, alternando capas de espesores ópticos iguales a $\lambda_c/4$ de alta y baja porosidad, con una cavidad central compuesta por 10 capas —espesor óptico equivalente a $5\lambda_c/2$ — de alta porosidad, centrando la estructura en una longitud de onda $\lambda_c = 730$ nm que resulta en un ángulo central θ_c de aproximadamente 30° usando un láser de 675 nm. Además, de acuerdo a las últimas dos figuras de este análisis se decidió utilizar el láser polarizado tipo s.

§7.3.3. Resultados

Utilizando el sistema óptico propuesto, se inyectó un flujo de N_2 puro y se ubicó la microcavidad de SP a un ángulo de incidencia para el cual la transmisión de luz a través de la película porosa es máxima, y el detector de posición se centró en el pico de transmisión. Dispuesto de esta manera el sistema, se midió la señal del detector de posición variando la concentración de vapor de AIP en flujo de N_2 .

La respuesta del detector cuando la mezcla de N_2 /AIP penetra dentro de los poros de la microcavidad de SP puede observarse en la Figura 7.15, en función de la concentración de alcohol. En esta figura pueden distinguirse dos series de medidas —círculos y cuadrados llenos— realizadas para distintos caudales de nitrógeno en la mezcla. Se utilizaron caudales de $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 para las mediciones mostradas en círculos, y $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 para las medidas que corresponden a los cuadrados. Estos dos conjuntos de mediciones coinciden alrededor de los 20 ppm, con lo cual queda en evidencia que la respuesta óptica del dispositivo es independiente del caudal del gas de arrastre que se utilice para transportar el contaminante hacia la multicapa porosa. El ruido se calculó como la desviación estándar de la señal para un período de 100 s. De acuerdo al valor del nivel de ruido S_σ obtenido, el límite de detección L_D del sistema resulta [13]:

$$L_D = \frac{\text{Resolución del sensor}}{\text{Sensibilidad}} \approx \frac{S_\sigma}{\beta I} = \frac{S_\sigma \gamma \Delta \eta}{\Delta \theta I} \sim 1 \text{ [ppm]},$$

donde I es proporcional a la transmitancia máxima. El valor de L_D se observa en la Figura 7.15b para comparación con la señal.

La pendiente del gráfico de la Figura 7.15a para bajas concentraciones es muy cercana a 1, con lo cual la respuesta óptica del dispositivo es lineal.

Para obtener una relación entre la concentración de analito y el cambio en el índice de refracción de la mezcla gaseosa se midió la señal del detector de posición cuando la microcavidad de SP es expuesta a dos gases diferentes conocidos. Se utilizaron N_2 y helio —He— como gases de referencia para el calibrado debido al alto contraste entre sus índices de refracción, 1.000282 y 1.000035 —a 675 nm—, respectivamente [14]. El valor medido de la diferencia entre las señales fue de 0.033, que es equivalente a un cambio de 90 ppm en la concentración de analito —Figura 7.15—. Suponiendo una relación lineal se estima que 1 ppm corresponde a un cambio de índice de refracción de la mezcla de gases de 3×10^{-6} .

Otra característica importante que se determinó fue la respuesta temporal del dispositivo. Para ello, se midió la señal del detector cuando se establece un cambio repentino —rápido— de concentración

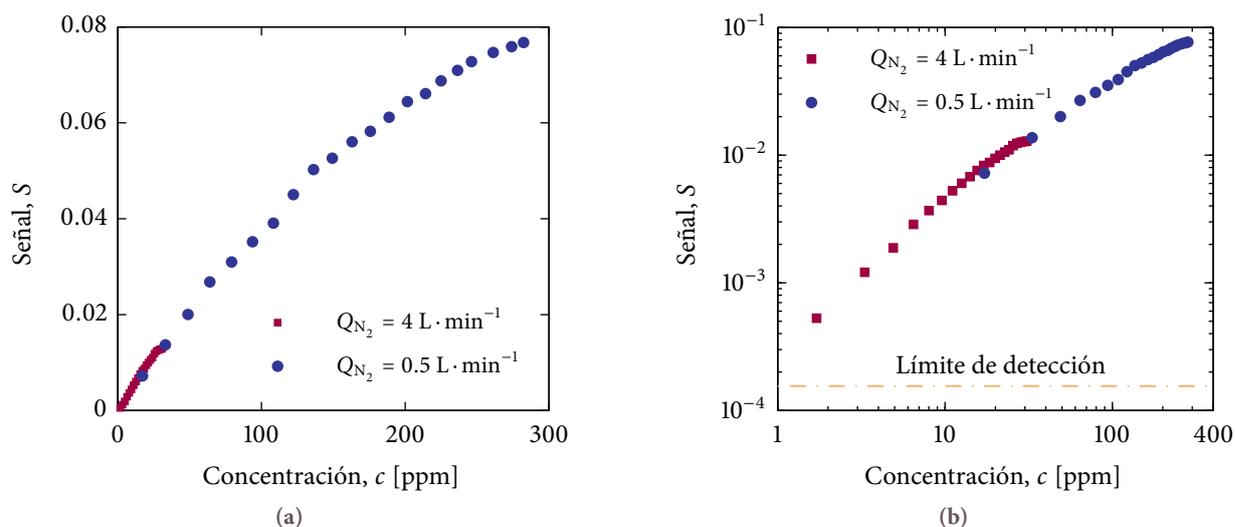


Figura 7.15: Respuesta del detector cuando la microcavidad de SP es expuesta a un flujo de nitrógeno mezclado con una cantidad controlada de vapor de AIP. Dado que la pendiente en (a) para bajas concentraciones es aproximadamente 1, la respuesta del sensor en ese rango es lineal. El límite de detección se incluye en la figura (b) con escala logarítmica para comparación. Pueden distinguirse los círculos y los cuadrados en la figura, que corresponden a dos series de mediciones con diferentes caudales de nitrógeno.

en el analito. El experimento consistió en utilizar dos tubos: en un de ellos se hizo fluir nitrógeno puro, mientras que por el otro se circuló una mezcla de vapor de AIP saturado en nitrógeno puro. Ambos tubos se enfrentaron en forma alternada al área activa del sensor, uno a la vez. Se enfrentó primero el tubo con flujo de N₂ puro y, a un tiempo dado, se cambió de tubo y se enfrentó el que contenía el analito, produciendo el cambio de señal. Los resultados se muestran en la Figura 7.16. En esta figura se puede ver que los tiempos característicos de subida y bajada de la señal —correspondientes al cambio de tubos frente a la microcavidad— son menores que 0.5 s. Dado que el tiempo utilizado para alternar los tubos es del mismo orden que ese medio segundo, este valor de tiempo provee un valor límite máximo para la respuesta temporal del sensor. Este resultado es importante debido a que mejora sustancialmente la velocidad de respuesta reportada en la literatura [7, 10].

Las fluctuaciones de menor frecuencia —la más lentas— debidas a variaciones en la temperatura pueden incrementar el valor del límite de detección. Las variaciones de temperatura en la microcavidad de SP pueden afectar la posición del pico de transmisión. Teniendo en cuenta el coeficiente de expansión del Si, y la dependencia del índice de refracción del Si y del aire con la temperatura, usando el método matricial del Capítulo 4 y la teoría de medio efectivo de Looyenga del Capítulo 5, es posible estimar el cambio esperado para un cambio en la temperatura de la microcavidad. Se estima que un cambio en 1 °C es equivalente a un cambio en la concentración de 1.5 ppm.

Estos resultados fueron presentados en la 7ma. conferencia internacional *Porous Semiconductors Science and Technology* realizada en Valencia, España (2010), y en la 94ta. *Reunión Nacional de Física* organizada en Rosario, Argentina (2009). Los resultados fueron publicados en los *Anales AFA* 21:234-237 (2009) [12], y en *Sensors and Actuators B: Chemical* 149(1):189–193 (2010) [11]. Por otro lado, se presentó el trabajo para su registro como patente nacional por parte del CONICET [15].

§7.4. Sensor fotónico de silicio poroso para especies líquidas

El sistema planteado y desarrollado en la sección anterior no es exclusivo para detectar especies en fase gaseosa. Es posible adaptarlo para sensar especies en fase líquida, de manera tal de que el sistema, además de ser altamente sensible a pequeños cambios, también sea selectivo en cuanto a las especies químicas al

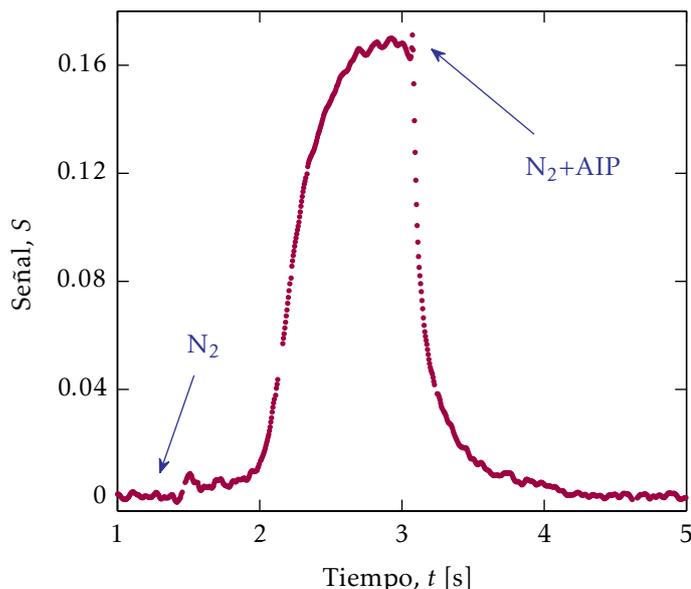


Figura 7.16: Respuesta temporal medida del detector debida a un cambio repentino en la concentración de analito. Los tiempos de subida y de bajada de la señal son menores que 0.5 s. El nivel de señal base está medido con N_2 , y la contaminación con una mezcla de N_2 y vapor de isopropanol —AIP—. Dado que estos tiempos son similares al tiempo invertido en realizar el cambio de concentración con el experimento así planteado, estos 0.5 segundos establecen un límite superior para el tiempo de respuesta del sensor.

momento de la detección. En esta sección se presentan resultados de detección de proteínas utilizando microcavidades ópticas de SP.

En la Figura 7.17 se puede observar el esquema de un sistema empleado para la detección de cambios en la composición de un medio líquido utilizando una microcavidad de SP. Este diseño ha sido adaptado del esquema de la Figura 7.6, donde las diferencias más significativas residen en el uso de una pequeña celda con un volumen interior de aproximadamente 2.5 mL. Esta celda está especialmente construida para facilitar su montaje sobre un sistema rotatorio, que permite girar el soporte donde se ubica la microcavidad, y además, que las mediciones puedan llevarse a cabo en función del ángulo de incidencia. Para el caso de analitos líquidos, la transmisión de luz monocromática a través de la microcavidad de SP se mide con un fotodetector —en lugar de un detector de posición— el cual tiene adaptado un convertor de corriente-voltaje. Puede observarse en la Figura 7.17 que el flujo de líquidos se controla con una bomba peristáltica. La bomba conduce el líquido a analizar a través de las cañerías hasta la celda donde se encuentra la microcavidad. Si se llena todo el volumen de la celda, existe una cañería de escape que conduce a los desechos, por la cual se desplaza el líquido en caso de que la bomba siga en funcionamiento. Esta cañería también permite renovar el líquido que se encuentra dentro de la celda.

Anteriormente se mencionó que un cambio en el espectro de transmisión de una microcavidad de SP se puede resolver en ángulos de incidencia. Utilizando este concepto, una vez montada la microcavidad sobre el soporte, se procede a localizar algún pico de transmisión de la microcavidad dentro de un rango apropiado de ángulos. Los datos registrados son la transmitancia en función del ángulo de incidencia. Para obtener la señal procesada, se utiliza una figura de mérito similar a la Ecuación (7.1), y está dada por el centro de masa del pico de transmisión. El centro de masa se ve afectado de acuerdo a la composición del líquido que se encuentre en la celda. Esta figura de mérito no es exhaustiva, sin embargo, para este caso el centro de masa resulta ser muy robusto teniendo en cuenta las características asimétricas de las curvas de transmisión. Debe tenerse en cuenta que si la intensidad del pico cambia de una medición a la siguiente, el centro de masa puede no resultar un buen concepto de señal.

Las primeras pruebas consistieron en determinar si el contaminante se adhiere a las paredes de los poros. Para ello, se construyó una microcavidad de SP idéntica a la descrita en la Sección §7.3.1, la cual fue

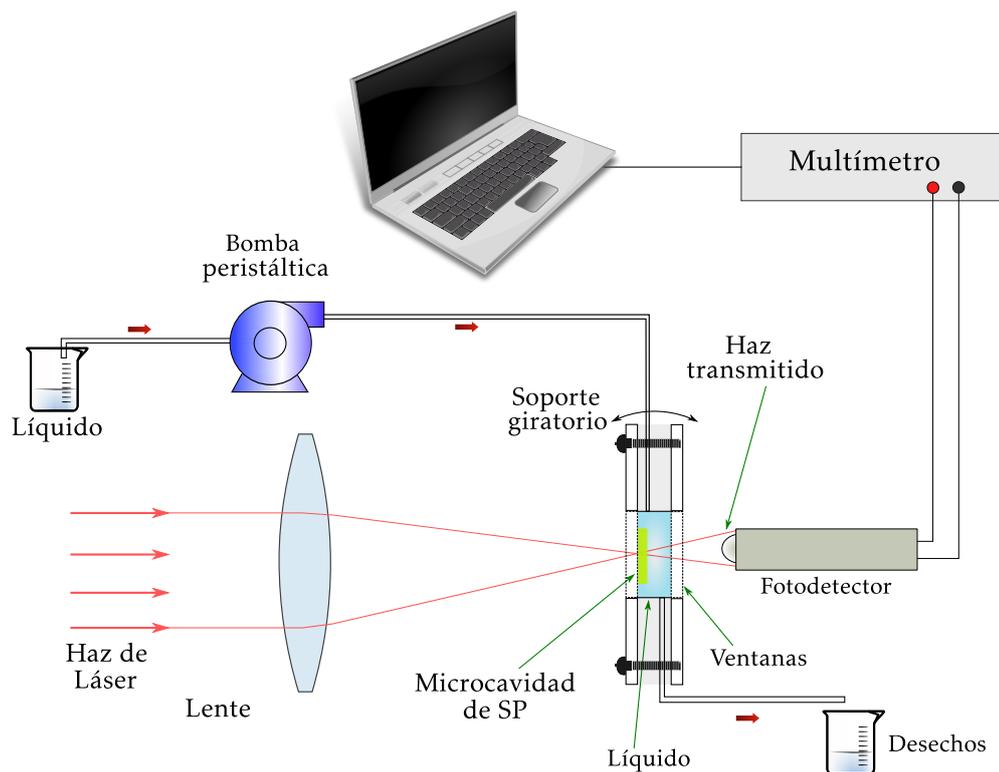


Figura 7.17: Esquema del sistema usado para medir los cambios angulares en la respuesta óptica de una microcavidad de SP, cuando se la contamina con analitos líquidos. Se focaliza un haz de láser sobre la microcavidad de SP depositada sobre vidrio, de manera tal de explorar un rango de ángulos de incidencia. La transmisión del haz se registra con un fotodetector ubicado al final del sistema óptico. El flujo de líquido se controla a través de una bomba peristáltica que conduce el líquido a través de las cañerías hasta la celda.

posteriormente oxidada a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 40 min. Debido a que el SP recién preparado contiene abundante concentración de H en la superficie interna, el material es hidrofóbico. En el proceso de oxidación de las capas porosas, el hidrógeno es reemplazado por el oxígeno [16], logrando cambiar el carácter hidrofóbico a hidrofílico, y permitiendo una mejor penetración del líquido dentro de los poros [17].

En la Figura 7.18a se presenta la transmisión para distintos líquidos en la celda en función del ángulo de incidencia. En la barra de colores se indican los ciclos de medición —número de transmitancias medidas para el rango de ángulos de incidencia elegido—. Puede observarse que los picos de transmisión son relativamente asimétricos, aunque mantienen la intensidad de la señal del fotodetector. La señal cambia para los distintos ciclos de medición, debido al ingreso de un líquido con diferente composición. En la Figura 7.18b se muestran los resultados de la medición, donde se reportan los datos de las señales procesadas en función del tiempo. Los cambios de transmisión en función del ángulo de incidencia que se reportan en la figura fueron producidos por el ingreso de la proteína glucosa oxidasa como contaminante, disuelta en una solución reguladora —*buffer*— de acetato de sodio —AcNa—. La solución reguladora —SR— se utiliza para mantener el pH adecuado, inhibiendo la desnaturalización de la proteína debido a cambios de pH. La SR utilizada es AcNa 50 mM, con un pH = 4; mientras que la glucosa oxidasa empleada como proteína, posee una concentración de $1.6\text{ }\mu\text{M}$.

Se aprecia más claramente en la Figura 7.18b que la medición comienza con la SR durante los primeros 10 min. A partir de ese instante se inyecta la proteína durante los 75 min siguientes. El cambio de señal producido aquí —alrededor de 0.15— se debe al cambio de índice de refracción dentro de los poros que genera el ingreso de la proteína junto con la SR. A partir del minuto 85 se circula SR nuevamente, hasta los 120 min. Se debe notar que la señal no repite el valor inicial de la SR. Este cambio puede atribuirse a que una parte de la proteína que ingresó anteriormente quedó adherida a las paredes de los poros. En los

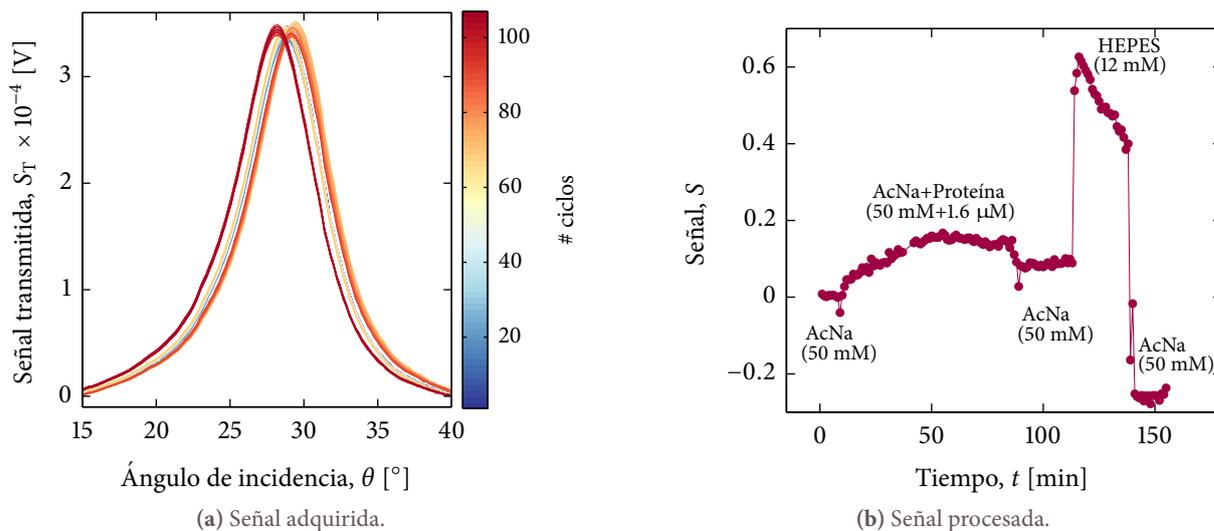


Figura 7.18: (a) Transmitancia de una microcavidad de SP en función del ángulo de incidencia, medida con un fotodetector, e iluminando con un láser de $\lambda_{\text{láser}} = 675 \text{ nm}$. (b) Señal integrada del fotodetector en función de los distintos líquidos utilizados para probar la adherencia de la proteína glucosa oxidasa dentro de los poros. La proteína está diluida en solución reguladora —SR— de AcNa —pH = 4— para mantener el pH. En el segundo ingreso de la proteína queda evidenciada la adherencia de esta en las paredes de los poros. Cambiando el pH con una SR diferente —HEPES, pH = 7.8— se logra remover la proteína.

20 min posteriores la SR de AcNa se cambia por otra solución reguladora diferente, con pH = 7.8. Esta nueva SR, denominada HEPES se inyectó con una concentración 0.12 M, y tiene como función remover la proteína adherida a las paredes de los poros, sólo por el efecto de cambio de pH. Finalmente, se inyecta SR de AcNa durante los 15 min finales.

Partiendo de una señal base dada por el índice de refracción del AcNa, se ve que la proteína ingresa dentro de los poros, produciendo un cambio de señal de 0.15. Este cambio se logra con una concentración de 1.6 μM de glucosa oxidasa, que representa la detección de un cambio en el índice de refracción de 0.07. Este valor de detección está dentro del rango de los valores obtenidos en la bibliografía [18, 19], donde se utilizan dispositivos más complicados para el sensado, empleado lámparas de luz blanca con un espectrómetro para la detección del cambio del índice de refracción a través del cambio en el espectro de reflectancia de la microcavidad.

El valor de la señal cuando se limpia con AcNa en el minuto 85, indica que la proteína queda adherida a la nanoestructura porosa, dado que es mayor que el valor inicial producido por el AcNa. El alto índice de refracción del HEPES produce un cambio de señal muy grande. Se observa que a medida que transcurre el tiempo, esta señal comienza a disminuir. Este efecto puede asociarse a una posible disolución de la multicapa porosa, debido al carácter alcalino del HEPES. En el último lapso, el cambio de HEPES a AcNa evidencia la modificación de la superficie de la microcavidad, puesto que la señal es muy diferente de la original correspondiente a la solución reguladora AcNa. Incluso se reporta que el ingreso de la proteína ensancha el tamaño de los poros [18].

§7.5. Conclusiones

Se desarrolló un nuevo método para medir cambios en la respuesta óptica de una microcavidad de SP usando el cambio angular del pico de transmisión debido a la presencia de alcohol isopropílico como analito dentro de los poros de la nanoestructura. Se optimizaron los parámetros ópticos más importantes de la microcavidad para obtener la máxima sensibilidad con el sistema diseñado.

Se mostró que la respuesta óptica del dispositivo es casi lineal en un amplio rango de concentraciones de analito, y, además, que la señal no depende de las variaciones del flujo del gas de arrastre. La respuesta

en tiempo del sensor es muy rápida, por debajo de los 0.5 s.

El límite de detección del dispositivo óptico es de 1 ppm de alcohol isopropílico. Para medir valores por debajo de este valor, es necesario controlar la temperatura si se desean obtener mediciones confiables. Se estima que la detección de un cambio de concentración de 1 ppm es equivalente al medir un cambio en el índice de refracción de 3×10^{-6} respecto del vacío.

Otra característica notable del sistema presentado es que se logró focalizar el haz del láser sobre un área muy pequeña de la microcavidad de SP, de alrededor de los $100 \mu\text{m}^2$, lo cual hace posible la fabricación de sensores de gas basados en la fotónica del SP de tamaños muy pequeños.

Por último, se mostró que el sistema planteado como sensor de gas es fácilmente adaptable para detectar cambios en la concentración de líquidos. Se reportaron resultados de sensado de especies en fase líquida utilizando la proteína glucosa oxidasa, en soluciones reguladoras de AcNa y HEPES. Se demostró que la proteína queda adherida a las paredes de los poros luego de tiempos relativamente largos, mayores a 50 min. Por otra parte, se vio que el uso de HEPES puede deteriorar la estructura de la multicapa de SP debido al carácter alcalino de esta SR.

Hasta aquí el sistema presentado es muy sensible a cambios en el índice de refracción de cualquier especie gaseosa. A partir de este diseño, y demostrada su flexibilidad y aptitud para aplicaciones en tecnologías de sensado, es posible construir plataformas basadas en silicio poroso nanoestructurado para la detección de especies específicas con el tratamiento adecuado de la superficie, como se mencionó en este capítulo.

Referencias — 7

- [1] H. Ouyang, M. Archer, and P. M. Fauchet. Porous silicon electrical and optical biosensors - principles and applications. In D. L. Andrews and Z. Gaburro, editors, *Frontiers in surface nanophotonics*, volume 133, chapter 3. Springer Science, New York, 2007.
- [2] G. Priano, L. N. Acquaroli, L. C. Lasave, F. Battaglini, R. D. Arce, and R. R. Koropecski. Sensors based in rationally structured porous silicon. *Euroensors XXII. ISBN: 978-3-00-025217-4. Dresden, Germany*, pages 1515–1518, 2008.
- [3] L. N. Acquaroli, L. C. Lasave, R. R. Koropecski, R. D. Arce, G. Priano, and F. Battaglini. Estudio por FTIR de especies químicas en multicapas de silicio poroso nanoestructurado. *Revista del 8vo. Congreso de Metalurgia y Materiales (CONAMET-SAM)*, 2008.
- [4] V. Kochergin and H. Föll. *Porous semiconductors - Optical properties and applications*. Springer-Verlag, London, 2009.
- [5] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi. Porous silicon - A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38:1–126, 2000. doi:10.1016/S0167-5729(99)00012-6.
- [6] M. Rocchia, A. M. Rossi, and G. Zeppa. Determination of ethanol content in wine through a porous silicon oxide microcavity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(1):89 – 93, 2007. doi:10.1016/j.snb.2006.07.025.
- [7] L. De Stefano, L. Moretti, I. Rendina, and A. M. Rossi. Time-resolved sensing of chemical species in porous silicon optical microcavity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100(1-2):168 – 172, 2004. New materials and Technologies in Sensor Applications, Proceedings of the European Materials Research Society 2003 - Symposium N. doi:10.1016/j.snb.2003.12.044.
- [8] R. Liu, T. A. Schmedake, Y. Y. Li, M. J. Sailor, and Y. Fainman. Novel porous silicon vapor sensor based on polarization interferometry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 87(1):58 – 62, 2002. doi:10.1016/S0925-4005(02)00217-4.
- [9] C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, G. Di Francia, F. De Filippo, V. La Ferrara, L. Quercia, and L. Lancellotti. Gas detection with a porous silicon based sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 65(1-3):257 – 259, 2000. doi:10.1016/S0925-4005(99)00297-X.
- [10] L. Pancheri, C. J. Oton, Z. Gaburro, G. Soncini, and L. Pavesi. Very sensitive porous silicon NO₂ sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 89(3):237 – 239, 2003. doi:10.1016/S0925-4005(02)00471-9.
- [11] L. N. Acquaroli, R. Urteaga, and R. R. Koropecski. Innovative design for optical porous silicon gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 149(1):189 – 193, 2010. doi:10.1016/j.snb.2010.05.065.
- [12] L. N. Acquaroli, R. Urteaga, and R. R. Koropecski. Desarrollo de un sensor de especies químicas en fase vapor basado en propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado. *Anales AFA*, 21:234–237, 2009.
- [13] I. M. White and X. Fan. On the performance quantification of resonant refractive index sensors. *Optics Express*, 16(2):1020–1028, 2008. doi:10.1364/OE.16.001020.
- [14] M. Wakaki, K. Kudo, and T. Shibuya. *Physical properties and data of optical materials*. CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [15] L. N. Acquaroli, R. Urteaga, and R. R. Koropecski. Patente argentina en trámite: Aparato para el sentido de analitos químicos o biológicos, métodos para el calibrado del mismo y usos de dicho aparato. Titulares: CONICET - UNL. Fecha de solicitud 09/11/2009. Número de solicitud: 20110101507. Numero de publicación: 11072526. Fecha publicación: 02/05/2011.
- [16] L. N. Acquaroli, A. Brondino, J. A. Schmidt, R. D. Arce, and R. R. Koropecski. Infrared study of the oxidation of porous silicon: evidence of surface modes. *Physica Status Solidi (c)*, 6(7):1546, 2009. doi:10.1002/pssc.200881001.
- [17] T. Tamura and S. Adachi. Photo-oxidation effects of light-emitting porous Si. *Journal of Applied Physics*, 105(11):113518, 2009. doi:10.1063/1.3140677.
- [18] G. Palestino, R. Legros, V. Agarwal, E. Pérez, and C. Gergely. Functionalization of nanostructured porous silicon microcavities for glucose oxidase detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(1):27 – 34, 2008. doi:10.1016/j.snb.2008.07.013.
- [19] G. Palestino, V. Agarwal, R. Aulombard, E. Pérez, and C. Gergely. Biosensing and protein fluorescence enhancement by functionalized porous silicon devices. *Langmuir*, 24(23):13765–13771, 2008. doi:10.1021/la8015707.

Capítulo 8

Sintonización térmica de estructuras fotónicas de silicio poroso

§8.1. Introducción

En el Capítulo 6 se presentaron las principales propiedades de las multicapas de silicio poroso —SP—, y en el Capítulo 7 se mostró la potencialidad de las microcavidades de SP para aplicaciones como sensores fotónicos. Así como las propiedades ópticas de las microcavidades cambian de acuerdo al material que se encuentre dentro de los poros, la posibilidad de modificar las propiedades intrínsecas del silicio cristalino —Si-c— en las nanoestructuras remanentes de las películas delgadas, también ofrece un abanico de posibilidades para posibles aplicaciones como sensor. En particular, el cambio en la temperatura de una microcavidad de SP produce un cambio en las propiedades ópticas del material, como por ejemplo, el índice de refracción de cada compuesto, y el coeficiente de expansión térmica del Si-c. La modificación de estos parámetros afectan el espesor óptico de cada una de las capas que componen la multicapa, permitiendo la sintonización de la respuesta óptica de la estructura fotónica.

En este capítulo se presentan resultados de la sintonización térmica de la respuesta óptica microcavidades de SP autosostenidas, y se discute el potencial uso como sensor. El rango de temperatura de operación, junto con la sensibilidad del sensor, se pueden ajustar fabricando una estructura de multicapas adecuada.

§8.2. Principio de funcionamiento

La respuesta óptica de las multicapas de SP se modifican de acuerdo lo hacen sus propiedades ópticas. En este caso, se estudió la sintonización térmica de las resonancias que presentan las microcavidades de silicio poroso en el espectro visible. Aplicando un voltaje sobre una microcavidad se produce una corriente eléctrica que por efecto Joule calienta la estructura. Al aumentar la temperatura por el calentamiento, se modifica el coeficiente de expansión térmica del silicio nanoestructurado y como consecuencia también se produce una variación del índice de refracción efectivo del nanocompuesto. Este cambio en el índice de refracción provoca un corrimiento en longitudes de onda de las resonancias de la microcavidad. En la Figura 8.1 se pueden observar cálculos que permiten inferir la modificación que sufren los espectros reflectancia de una microcavidad de SP cuando se cambia la temperatura. Estos cálculos se realizaron empleando la teoría de matrices del Capítulo 4, junto con la teoría de medio efectivo de Looyenga-Landau-Lifshitz presentada en el Capítulo 5. Para considerar el efecto de la temperatura se tuvieron en cuenta la dependencia con la temperatura del índice de refracción del aire — $\eta_{\text{aire}}(P, T)$ — [1], y la variación del índice de refracción del silicio con la temperatura:

$$\eta_{\text{aire}}(P, T) = 1 + \frac{P [4.91518 \times 10^{-7} + P (2.95402 \times 10^{-15} - 4.77755 \times 10^{-17} T)]}{(173.3 - \lambda^2) (1 + 0.003661 T)}$$

$$N_{\text{Si}}(T) = N_{\text{Si}} \left[1 + \left(\frac{\Delta N}{\Delta T} \right) \left(\frac{1}{N} \right) \Delta T \right],$$

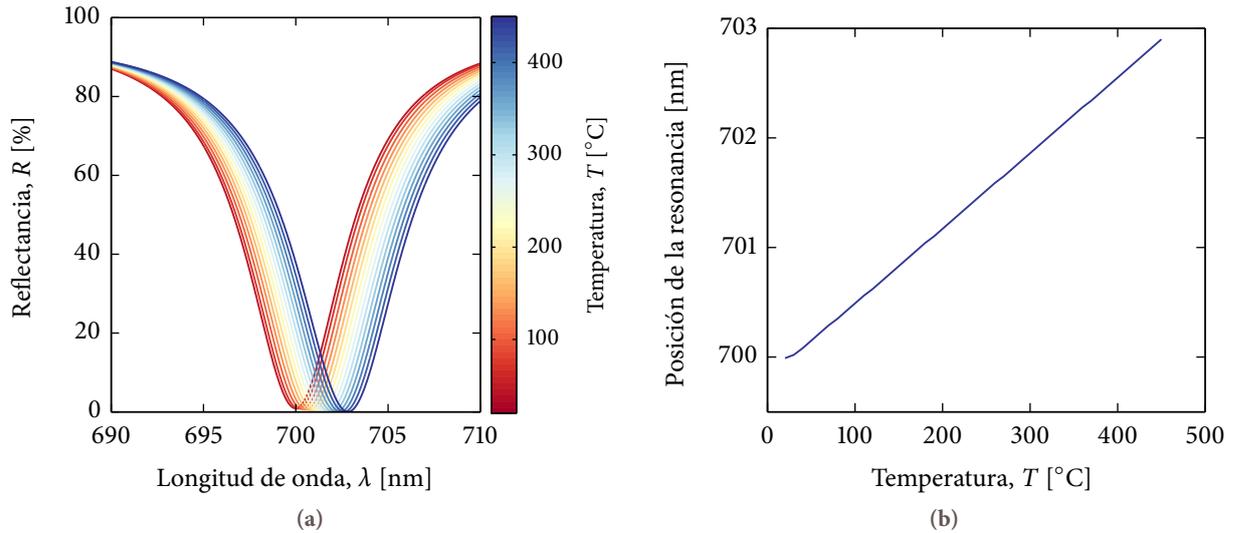


Figura 8.1: (a) Corrimiento del espectro de reflectancia de una microcavidad de SP cuando se modifica su temperatura. Cuando se aumenta la temperatura de la multicapa, el espesor óptico de cada capa dentro de la microcavidad se modifica por efecto de la expansión térmica de la estructura del silicio remanente, del aire dentro de los poros, y al cambio del índice de refracción efectivo. Estos cálculos se realizaron utilizando un método de matrices de transferencia óptica, y la teoría de medio efectivo de Looyenga-Landau-Lifshitz para modelar el índice de refracción efectivo del silicio poroso en cada capa. (b) Posición de la resonancia —mínima reflexión en la Figura (a)— al modificarse la temperatura.

donde P es la presión en unidades de Pa, T la temperatura en unidades de $^{\circ}\text{C}$, λ la longitud de onda en unidades de nm, y $(\Delta N/\Delta T)(1/N) = 7.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [2]. El espesor físico d de cada capa se modifica de acuerdo a cómo se expanda el silicio por aumento de la temperatura. Con la inclusión del coeficiente de expansión térmica del silicio $\alpha_{\text{Si}}(T) = 2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2], el espesor se cambia de la siguiente manera:

$$d(T) = d [1 + \alpha_{\text{Si}}(T) \Delta T].$$

Luego, el cálculo de las propiedades ópticas efectivas del SP se ven afectadas por la temperatura a través de la dependencia de las propiedades de cada material que lo compone. De la Figura 8.1 se puede observar que el espectro de reflectancia se corre hacia mayores longitudes de onda, y que el corrimiento de la resonancia central es lineal con la temperatura, de acuerdo a la Figura 8.1b.

§8.3. Aspectos experimentales

§§8.3.1. Fabricación de microcavidades de silicio poroso

Se fabricaron tres microcavidades de silicio poroso crecidas a partir del anodizado electroquímico de silicio dopado tipo p con boro. Todas las multicapas se removieron del sustrato de Si-c original mediante el proceso de electropulido y se transfirieron sobre un portaobjeto de vidrio de 3 mm de espesor —MC1—, un cubreobjeto de vidrio de 150 μm de espesor —MC2—, y la última multicapa se depositó sobre un sustrato transparente con un hueco pasante en el centro de manera tal que la microcavidad quede sostenida sólo sobre los bordes —MC3—. La MC1 y MC2 tienen una estructura de capas $4p_A p_B - 2p_A - 4p_B p_A$, mientras que la MC3 se fabricó con una estructura diferente $4p_A p_B - 2p_A - 4p_B p_A - 42p_B - 1p_A$. La configuración de las estructuras de multicapas se pueden observar en la Figura 8.2. En el caso de la MC3 la estructura fabricada contiene una capa gruesa de porosidad relativamente baja al final, de manera que haga de soporte para la microcavidad, previniendo un colapso mecánico de la multicapa.

En la Figura 8.3 se muestra el espectro de reflectancia de una microcavidad —la resonancia ocurre alrededor de 700 nm—. En el Capítulo 7 se explicó que un cambio en longitudes de onda se puede detectar también como un cambio en la respuesta óptica resuelta en ángulo de incidencia, utilizando un láser

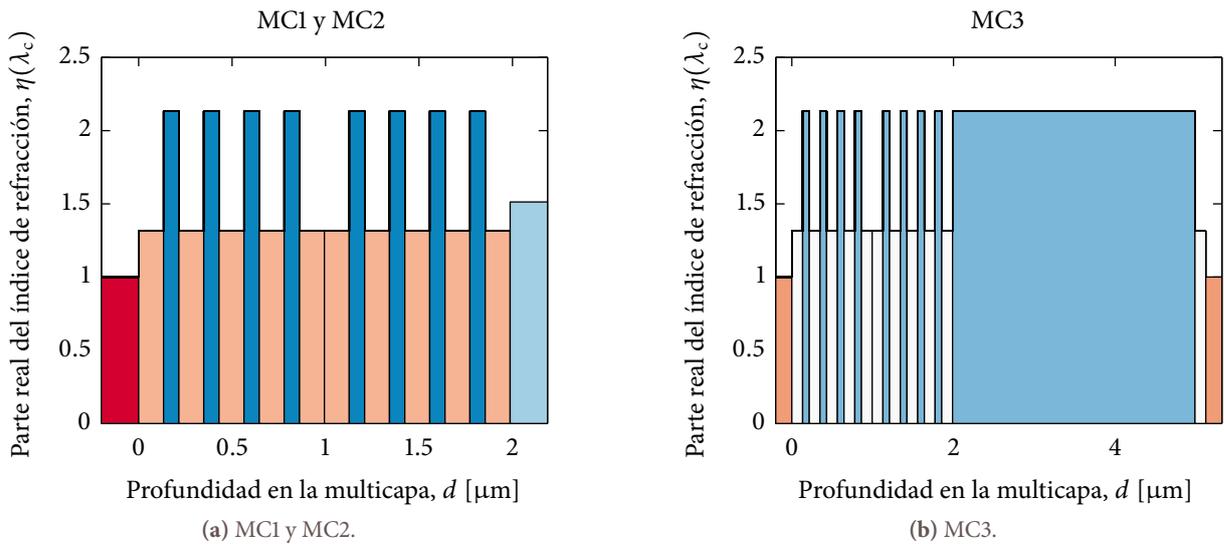


Figura 8.2: Perfiles de índices de refracción en función de la profundidad dentro de las microcavidades ópticas. (a) MC1 y MC2: estas multicapas se depositaron sobre sustratos de vidrio de diferentes espesores: la MC1 sobre un portaobjeto de 1 mm de espesor, mientras que la MC2 sobre un cubreobjeto de 150 μm . (b) MC3: esta multicapa se depositó sobre un sustrato con un orificio, de manera tal que la zona donde se ilumina la muestra no quede en contacto con otras superficies. De esta forma, la multicapa es autosostenida. La última capa gruesa de baja porosidad se utilizó para darle estabilidad mecánica a la microcavidad.

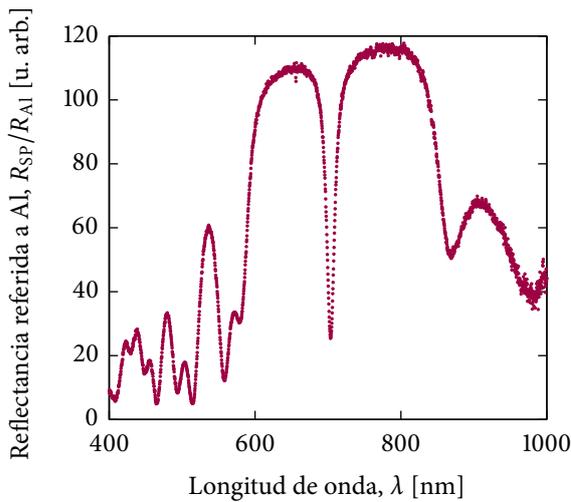


Figura 8.3: Espectro de reflectancia medido de la MC1 medido con un espectrómetro. La resonancia ocurre a una longitud de onda alrededor de 700 nm.

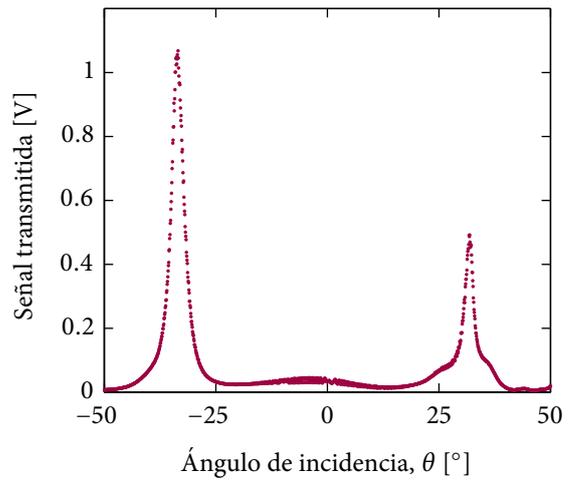


Figura 8.4: Transmisión de la MC3 medida sobre una parte de la muestra sin contacto de Al. En este caso se utilizó un láser de He-Ne polarizado tipo p montado en un soporte giratorio.

monocromático. En la Figura 8.4 se observa la transmisión en función del ángulo medida utilizando un láser monocromático de longitud de onda 675 nm polarizado tipo p. Por lo tanto, posicionando la multicapa en un valor de ángulo de incidencia de 33°, se fija una posición inicial y pudiendo detectarse grandes cambios en la reflexión con un pequeño cambio en el índice de refracción efectivo.

Para construir los contactos eléctricos, en los sustratos sobre los que se depositaron las MC1 y MC2 se evaporó aluminio —Al—. De acuerdo a la configuración fotónica de cada estructura —Figura 8.2— la evaporación se realizó de diferentes maneras. A la MC3 se le evaporó Al encima utilizando una máscara, una vez depositada la multicapa sobre el sustrato agujereado, en cambio las microcavidades MC1 y MC2 se depositaron sobre un sustrato con una máscara de Al ya evaporado sobre el sustrato. En el detalle de la Figura 8.5 se muestra un esquema de la disposición de los contactos y las muestras. Luego de depositadas

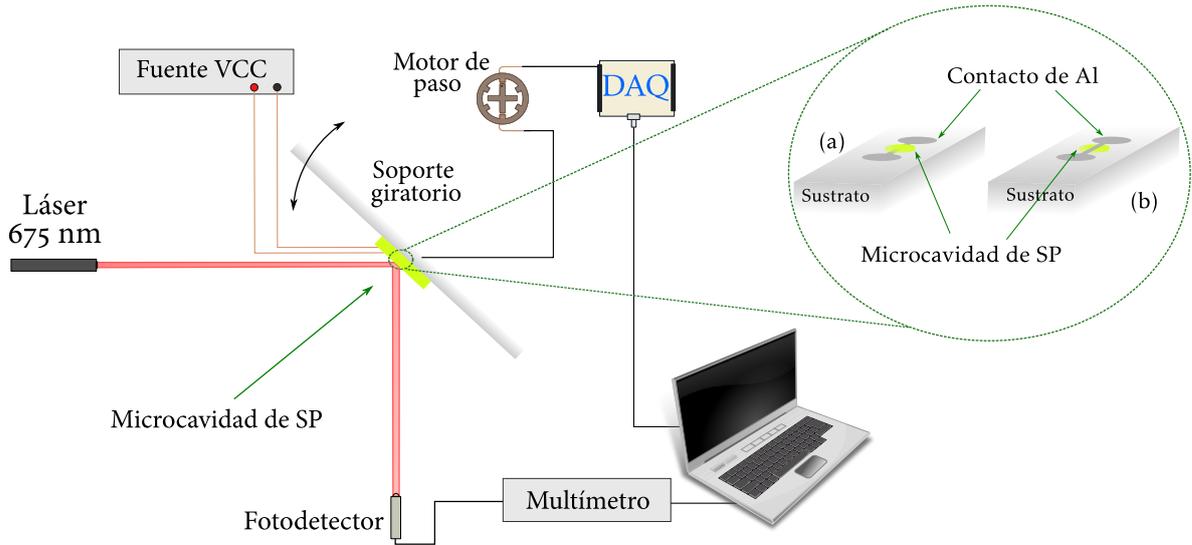


Figura 8.5: Esquema del sistema de medición de reflectancia de las microcavidades de SP. Se hace incidir un haz de láser sobre la microcavidad depositada en el sustrato de vidrio con contacto de aluminio. Aplicando un voltaje constante, la multicapa se calienta por efecto Joule, modificando el índice de refracción. Los cambios de índice producen un cambio en la señal de reflexión que son registrados por un multímetro. El soporte giratorio es útil para rotar la microcavidad en el punto inicial y sintonizar la resonancia central en forma adecuada a la longitud de onda del láser empleado. En el detalle se observa la disposición de las microcavidades en los sustratos. Las MC1 y MC2 se depositaron sobre un contacto de Al (a), mientras que la MC3 se depositó sobre el sustrato y luego se evaporó Al encima (b).

las microcavidades sobre los respectivos sustratos transparentes se midieron las resistencias de cada una, obteniéndose valores de 300Ω para la MC1, 5.8Ω para la MC2, y 22Ω para la MC3.

§§8.3.2. Sistemas de medición

La respuesta temporal de las microcavidades se midió aplicando distintos voltajes sobre las mismas. En cada caso se registra la señal reflejada, utilizando el sistema que se observa en la Figura 8.5. Un haz de láser monocromático incide sobre la muestra colocada sobre un soporte giratorio. La luz reflejada se colecta con un fotodetector conectado al multímetro. Debido a que la longitud de onda del láser —675 nm— es menor que a la que ocurren las resonancias de las microcavidades fabricadas, se montaron las multicapas en un dispositivo giratorio de forma tal que se pueda sintonizar la longitud de onda de la resonancia con la del láser para el ángulo incidente que corresponde. De esta forma, la condición inicial de medición para las multicapas fabricadas aquí, es ubicarlas en un ángulo de 33° , según la Figura 8.4, ya que todas fueron diseñadas para contener una resonancia dentro de la banda fotónica, en una longitud de onda de 700 nm.

Por otro lado, se realizaron mediciones de la relajación térmica de las microcavidades de SP en frecuencia, empleando un sistema como el que se esquematiza en la Figura 8.6. En primer lugar, se hace incidir un haz monocromático de He-Ne —cuya longitud de onda es de 632.8 nm— sobre la parte trasera de una microcavidad. La intensidad de luz reflejada se mide utilizando un fotodetector conectado a un amplificador *lock-in*. Empleando un generador de funciones sincronizado con el *lock-in* se aplican voltajes de 200 mV para distintas frecuencias sobre los contactos depositados en las multicapas de SP. La señal del *lock-in* se registra mediante una computadora.

§8.4. Resultados y discusión

§§8.4.1. Tiempos de respuesta térmica

En las Figuras 8.7 se presentan las respuestas térmicas temporales de las multicapas aplicando distintos valores de voltajes, medidas por reflexión utilizando el sistema de la Figura 8.5. Los cambios en la señal

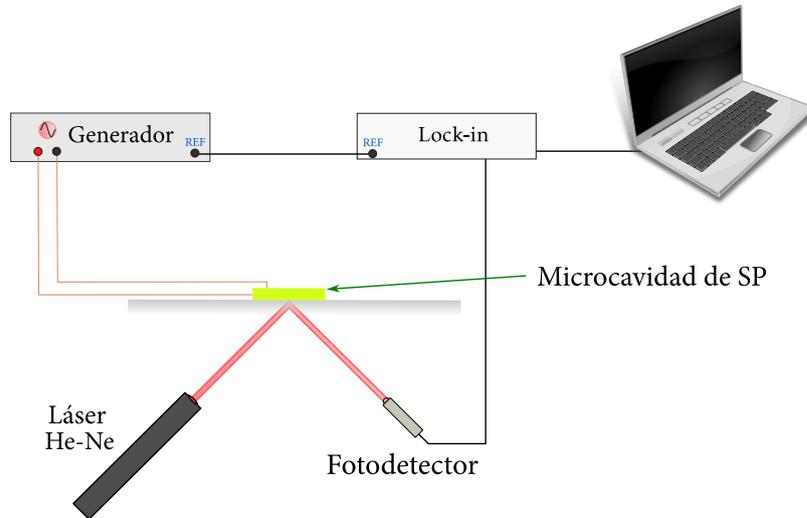


Figura 8.6: Esquema experimental del sistema de medición para la respuesta térmica de las microcavidades en función de la frecuencia. Se focaliza un haz de láser de He-Ne —632.8 nm— sobre la parte posterior del sustrato transparente. Con un fotodetector se registra una señal que es proporcional a la intensidad de luz reflejada por la microcavidad, y se la mide con un amplificador *lock-in*. Un generador de funciones se utiliza para aplicar voltajes a distintas frecuencias sobre los contactos de la microcavidad. El generador se sincroniza con el *lock-in*.

se deben al corrimiento de la resonancia de la microcavidad como consecuencia del calentamiento de la estructura al aplicarle un determinado voltaje. En el caso de la MC1 la respuesta térmica se midió para voltajes entre 16 V y 25 V. A la MC1 se le aplicaron 25 V de voltaje máximo alcanzando una potencia de 2.5 W.

En las Figuras 8.7 se observan los ajustes de las respuestas térmicas de las MC1, MC2, y MC3, respectivamente, cuando se aplican voltajes entre 0.6 y 0.7 V. De los ajustes de las respuestas temporales se obtuvieron los tiempos característicos τ_m de 5 s para la MC1, 3.13 s para la MC2 y 0.046 s para la MC3. La diferencia de tiempos entre la MC1 y MC2 frente a la MC3 se podría atribuir a que la MC3 no tiene sustrato por lo que el tiempo de relajación sería menor. En general, la respuesta térmica es más rápida cuanto menor es el espesor del sustrato donde están sostenidas las multicapas.

Para corroborar la dependencia del tiempo de respuesta de las microcavidades ópticas de SP con los sustratos, se planearon dos modelos. El primero consistió, en resolver la ecuación de transferencia de calor con el método de elementos finitos [3] teniendo en cuenta la geometría de la configuración de la multicapa junto con el sustrato y el contacto de aluminio depositado. Se utilizó un coeficiente de transferencia térmica en ambas superficies de $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ y se incluyeron pérdidas por radiación al ambiente considerando una emisividad de 0.5. Los cálculos se realizaron empleando una potencia aplicada al calefactor de 1 W, y una temperatura base de 273.15 K. Con los resultados de estos cálculos se ajustaron las respuestas temporales de los mismos, las cuales predicen un comportamiento similar al medido de la velocidad de respuesta temporal con los espesores de los sustratos empleados en cada caso: $\tau_t = 5.6 \text{ s}$ para la MC1, $\tau_t = 1.06 \text{ s}$ para la MC2, y $\tau_t = 39 \text{ ms}$ para la MC3. Comparando los tiempos característicos medidos τ_m con los tiempos teóricos τ_t obtenidos en cada ajuste se observa que el modelo propuesto representa muy bien las condiciones de los experimentos.

En la otra propuesta más sencilla, se propuso un modelo unidimensional más sencillo, que supone que los coeficientes de conductividad térmica de los materiales involucrados son muy grandes. En la Figura 8.8 se puede observar el sistema de capas con las variables que representan a cada material. En este sistema se debe resolver la ecuación del calor en una dimensión [4]

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = Q,$$

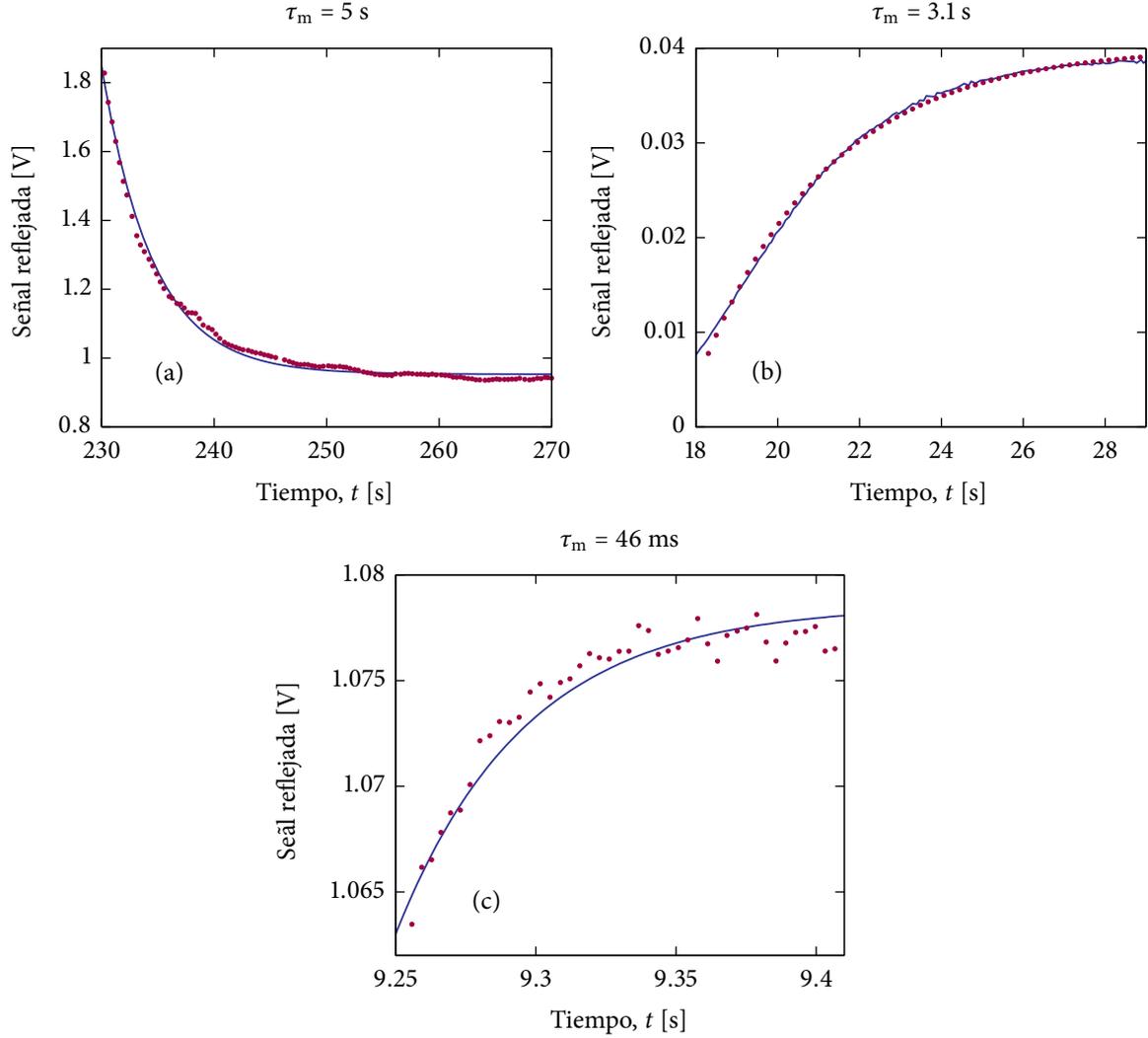


Figura 8.7: Respuesta térmica temporal cuando se le aplican distintos voltajes a las multicapas, medidas con el sistema de la Figura 8.5. Se presentan los ajustes exponenciales de primer orden correspondientes en líneas llenas: (a) para la MC1 depositada en sustrato de 1 mm de vidrio; (b) para la MC2 depositada en sustrato de 150 μm de vidrio; (c) para la MC3 sin sustrato. En el título de cada figura, se puede observar el tiempo obtenido con el ajuste exponencial para cada caso.

donde C_p es la capacidad calorífica a presión constante, ρ la densidad, k el coeficiente de conductividad térmica de cada material, y Q es el calor generado en la capa de SP al aplicar un voltaje. Si se supone una aproximación en la cual los coeficientes de conductividad térmica de cada material son muy grandes —o tienden a infinito—, entonces la temperatura es prácticamente la misma en todo el sistema. De esta manera, la ecuación anterior resulta de la siguiente forma:

$$(m_{\text{SP}} C_{p,\text{SP}} + \underbrace{m_{\text{Al}} C_{p,\text{Al}} + m_{\text{v}} C_{p,\text{v}}}_{\sim 0}) \frac{\partial T}{\partial t} = Q_e - Q_s,$$

donde m indica las masas del silicio poroso, aluminio —despreciable frente a las restantes— y vidrio, respectivamente, y C_p denota las respectivas capacidades caloríficas de estos materiales. El calor generado o de entrada al sistema Q_e es igual a la potencia eléctrica entregada con la fuente de voltaje $Q = VI$ —donde V es el voltaje aplicado e I la corriente consumida—, mientras que el calor de salida Q_s se pierde mediante la condición $h(T - T_\infty)$. Agrupando la suma de todas las masas por las capacidades caloríficas en la variable

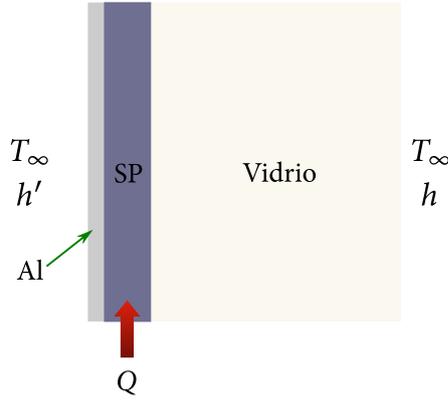


Figura 8.8: Esquema del sistema considerado para resolver el transitorio. Los materiales involucrados son el aluminio del contacto eléctrico, la microcavidad del SP, y el vidrio donde se deposita la multicapa. En el caso de la MC3, el vidrio se reemplaza por aire. Las variables h y h' son los coeficientes de transferencia de calor de los materiales en los extremos del sistema unidimensional, y T_∞ es la temperatura de equilibrio.

M_T , la expresión anterior queda:

$$M_T \frac{\partial T}{\partial t} = Q - h(T - T_\infty). \quad (8.1)$$

La solución de la ecuación (8.1) tiene la siguiente forma:

$$T(t) = \frac{Q + h T_\infty}{h} + C \exp\left(-\frac{h t}{M_T}\right).$$

Considerando que a un tiempo inicial $t = 0$, la temperatura tiene el valor de equilibrio $T = T_\infty$, la constante $C = -Q/h$. Por lo tanto, la expresión anterior finalmente queda expresada como sigue:

$$T(t) = T_\infty + \frac{Q}{h} \left[1 - \exp\left(-\frac{h t}{M_T}\right) \right]. \quad (8.2)$$

La ecuación (8.2) expresa claramente que el tiempo de respuesta térmica τ del sistema esquematizado en la Figura 8.8 depende linealmente del producto de la masa por la capacidad calorífica de cada material, $\tau = M_T/h$. En la Figura 8.9 se puede observar una comparación de los tiempos de respuesta medidos para la MC1, MC2 y MC3, junto con los cálculos obtenidos de los dos modelos discutidos aquí: método de elementos finitos —MEF—, y modelo lineal. Se puede ver que el tiempo de respuesta aumenta linealmente con el espesor del sustrato, hipótesis que se confirma a partir de los resultados medidos para cada caso. Esto estaría indicando que la velocidad de respuesta es inversamente proporcional al espesor del sustrato donde se depositan las microcavidades. Una explicación sencilla de este fenómeno se debe principalmente a que al aplicar un voltaje sobre la microcavidad, en efecto todo el sistema —microcavidad más sustrato— es el que aumenta su temperatura hasta alcanzar el equilibrio, por lo tanto, cuanto mayor sea el espesor del sustrato, mayor será el tiempo de relajación térmica.

Estos resultados se presentaron en la 95ta. *Reunión Nacional de Física* realizada en la ciudad de Malargüe, Argentina, 2010.

§§8.4.2. Respuesta en frecuencia

Junto con las mediciones de la señal reflejada de las microcavidades al aplicarles un voltaje, también se realizaron experimentos de respuestas térmica en función de la frecuencia del voltaje aplicado, empleando la configuración experimental que se observa en la Figura 8.6.

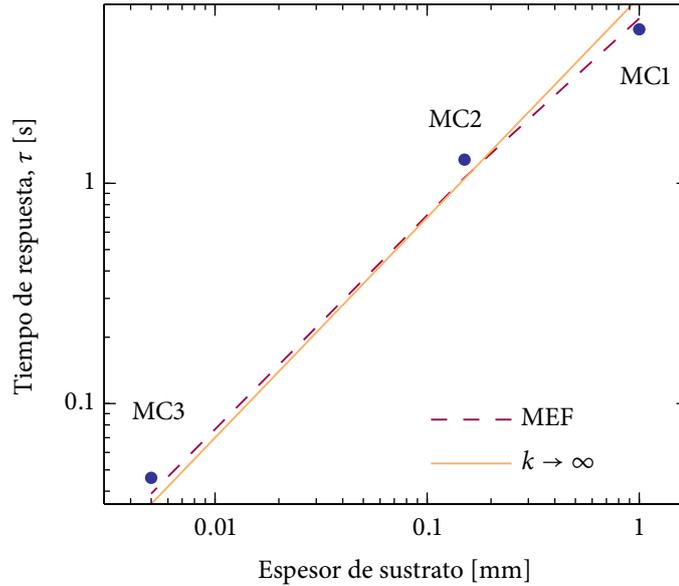


Figura 8.9: Tiempos de relajación térmica medidos —puntos— y calculados —líneas— para los distintos espesores de sustratos utilizados. Los cálculos se realizaron resolviendo la ecuación de transferencia de calor con el método de elementos finitos —MEF—, teniendo en cuenta la geometría de la configuración de cada multicapa, el sustrato utilizado en cada caso y el depósito de Al. Se utilizó un coeficiente de transferencia térmica en ambas superficies de $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ y se incluyeron pérdidas por radiación al ambiente considerando una emisividad de 0.5. Se empleó una potencia eléctrica de 1 W. La línea amarilla resulta del cálculo utilizando un modelo más sencillo, considerando que la conductividad térmica de la multicapa es muy grande, $\tau = M_T/h$.

En las Figuras 8.10a y 8.10b se pueden observar la amplitud y la fase de la respuesta en frecuencia de una microcavidad de SP similar a la MC1, depositada sobre un portaobjetos de vidrio de 1 mm de espesor, con contactos de aluminio evaporados. Se puede ver de la Figura 8.10a que existe una frecuencia de corte alrededor de 10 kHz. Teniendo en cuenta el tiempo de relajación de la MC1 medido con la señal reflejada, la frecuencia de corte no se corresponde para el tipo de sustrato utilizado. Se mencionó que todo el sistema, SP mas sustrato, debe relajarse hacia el equilibrio, aunque probablemente lo haga a diferente velocidad, debido a los materiales involucrados. Es posible que la amplitud y la fase para el rango de frecuencias medidas no sea suficiente. Para ello, se midió nuevamente la respuesta en frecuencia, tomando un rango de frecuencias más bajas.

Las medidas de amplitud y fase para un rango de frecuencia mayor que abarca hasta 1 Hz se pueden observar en las Figuras 8.10c y 8.10d. Explorando a frecuencias más bajas se puede observar en estas nuevas mediciones que la amplitud presenta dos frecuencias de corte, una alrededor de 100 Hz y la otra un poco más allá de 10 kHz. Estas dos frecuencias podrían indicar que la relajación ocurre justamente a dos velocidades determinadas por las propiedades de cada material en el sistema. A partir de los datos de cada material, habría que realizar algún cálculo que permita determinar si efectivamente las frecuencias de cortes se corresponden con algún material en el sistema, y cuál frecuencia corresponde a cada uno. Por otra parte, habría que completar el conjunto de mediciones y verificar si alguna de las frecuencias se relaciona con los tiempos obtenidos de las medidas de reflexión para cada tipo de sustrato utilizado.

§§8.4.3. Sensor fotónico de temperatura

Como se observa en la Figura 8.1, se necesita de un gran cambio en la temperatura para modificar la posición de la resonancia en una microcavidad de SP. Sin embargo, en la literatura [5] se encuentran dispositivos basados en microcavidades ópticas de SP, que sintonizan la resonancia de la misma aplicando un voltaje e introduciendo dentro de los poros algún material que reemplace al aire, y permita un mayor cambio con la temperatura. En este caso [5], los autores llenan los poros con cristal líquido el cual se

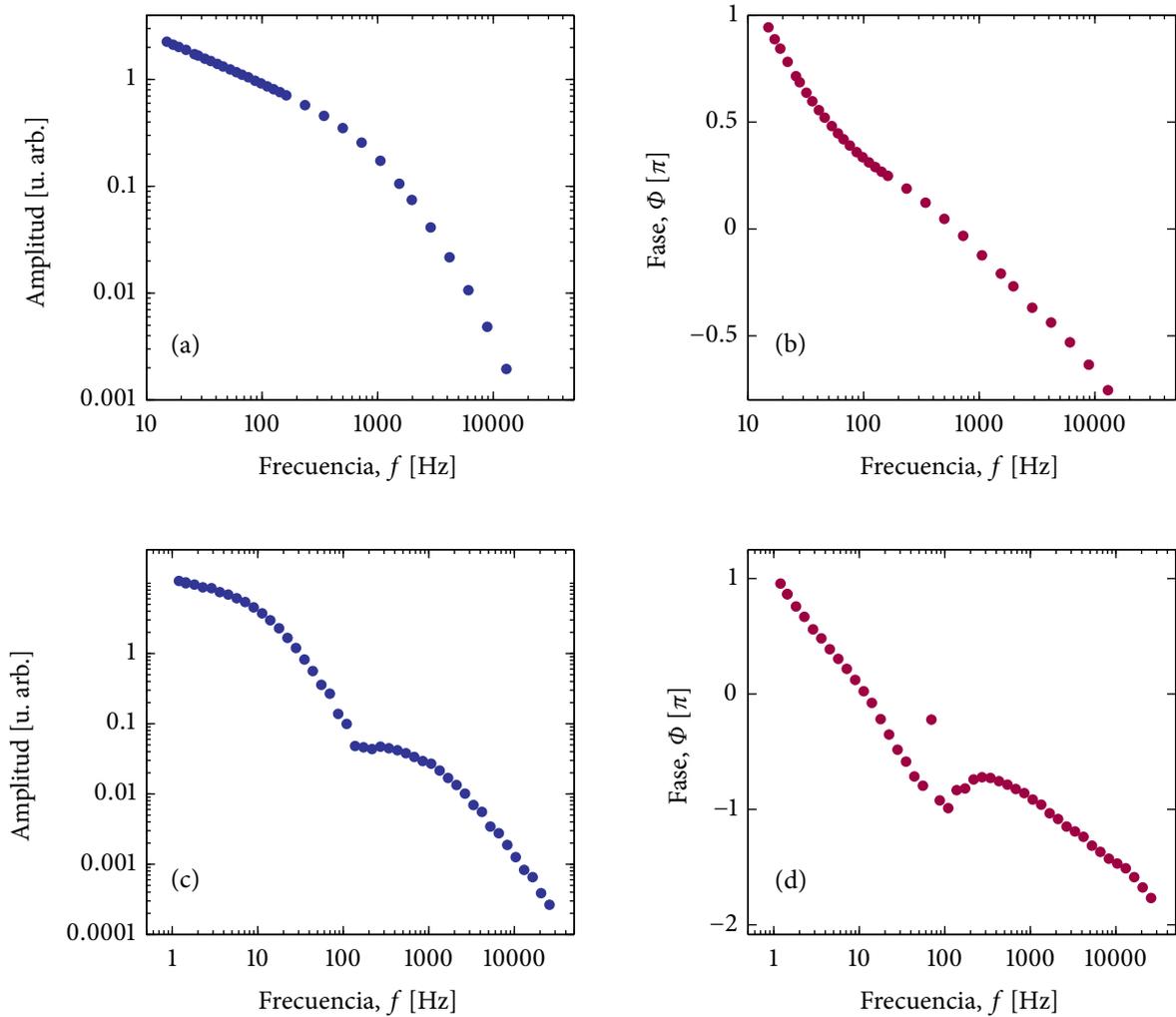


Figura 8.10: Respuesta térmica medidas para dos rangos de frecuencias. (a)-(c) Amplitudes y (b)-(d) fases medidas cuando se aplica un voltaje de 200 mV para diferentes frecuencias, sobre una microcavidad de SP transferida a un portaobjetos de 1 mm de espesor, con contactos de aluminio evaporados.

calienta y cambia sus propiedades ópticas. Una de las desventajas de incluir materiales opacos dentro del SP es que el contraste de SP decrece, y por lo tanto, también lo hace el desempeño del factor de calidad, con que el desempeño de la microcavidad como sensor puede resultar afectado —Capítulo 6—.

En la Figura 8.11a se puede observar la reflectancia de una microcavidad de SP similar a la MCI, en un ambiente con vapor de etanol cuando se aplica una rampa de voltajes como se observa en la Figura 8.11b sobre los contactos. En este caso, la contaminación con alcohol se realizó dejando la microcavidad en una cámara cerrada con un reservorio de etanol líquido sin contacto con la multicapa, de manera que sólo el vapor de etanol pueda alcanzar los poros. Se puede observar que el corrimiento de la longitud de onda es mucho mayor que en el caso que no había algún contaminante en la atmósfera —Figura 8.1—. Se puede observar que, por ejemplo, la longitud de onda de la resonancia en 700 nm, se modifica de acuerdo al ingreso del alcohol en los poros. Sin embargo, este corrimiento es demasiado grande, por lo tanto, es posible que el vapor de alcohol haya condensado dentro de los poros de la microcavidad. A los 5 min se nota que el corrimiento debido a la condensación es de casi 150 nm, para la resonancia inicial de 700 nm. Cuando se le aplica la rampa de voltajes, se calienta todo el sistema y el alcohol se evapora. Este efecto queda en evidencia observando el corrimiento hacia menores longitudes de onda de la resonancia en análisis. Incluso se ve que la resonancia cae nuevamente en 700 nm, indicando que la verdadera condición inicial está dada con los poros llenos de vapor de alcohol. Una vez que la rampa de voltajes finaliza, la

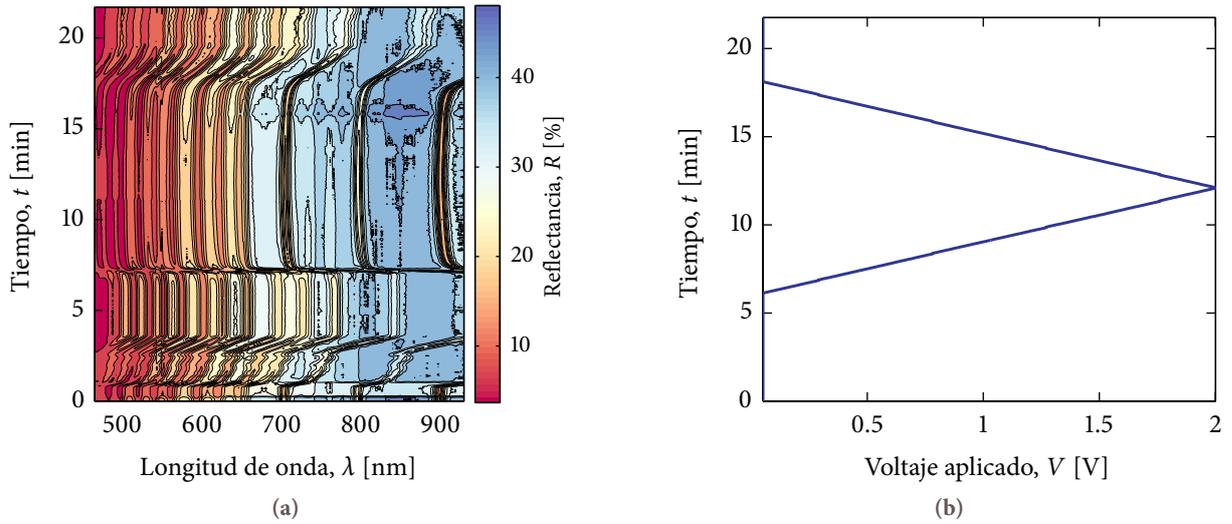


Figura 8.11: (a) Corrimiento de la resonancia de una microcavidad de SP en atmósfera de vapor de etanol cuando se aplica un voltaje en los contactos evaporados sobre la multicapa. (b) Rampa de voltaje aplicada sobre la microcavidad para producir el corrimiento en longitudes de onda de la resonancia central.

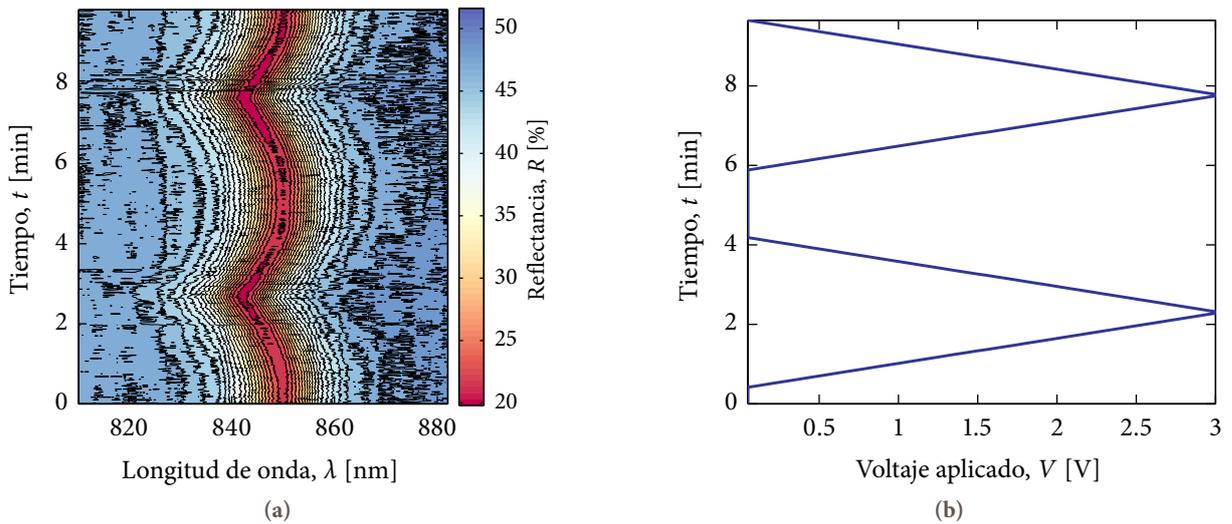


Figura 8.12: (a) Corrimiento de la resonancia de una microcavidad de SP sumergida en etanol líquido, aplicando un voltaje en los contactos evaporados sobre la multicapa. (b) Rampa de voltaje aplicada sobre la microcavidad para producir el corrimiento en longitudes de onda de la resonancia.

condensación vuelve a ocurrir, aunque con una velocidad mucho menor que la evaporación. Si bien el proceso puede ser reversible, el tiempo que requiere pasar de un estado gaseoso a líquido es relativamente alto.

Para obtener alguna información respecto del corrimiento se realizaron mediciones de reflectancia sumergiendo otra multicapa de SP en una celda llena con etanol líquido, y aplicando una rampa de voltaje sobre los contactos. En la Figura 8.12a se puede observar el corrimiento de una de las resonancias cuando se aplica la rampa de voltaje. Como puede observarse, ahora la resonancia estará corrida inicialmente debido al líquido dentro de los poros. Cuando se aplica la rampa de voltajes, la resonancia se desplaza hacia menores longitudes de onda como consecuencia de la evaporación. Sin embargo, el corrimiento es menor que en el caso de la Figura 8.11a. Esto indica que el cambio de fase y de índice de refracción que se obtiene cuando se inunda la multicapa es menor que cuando se produce la condensación de vapor.

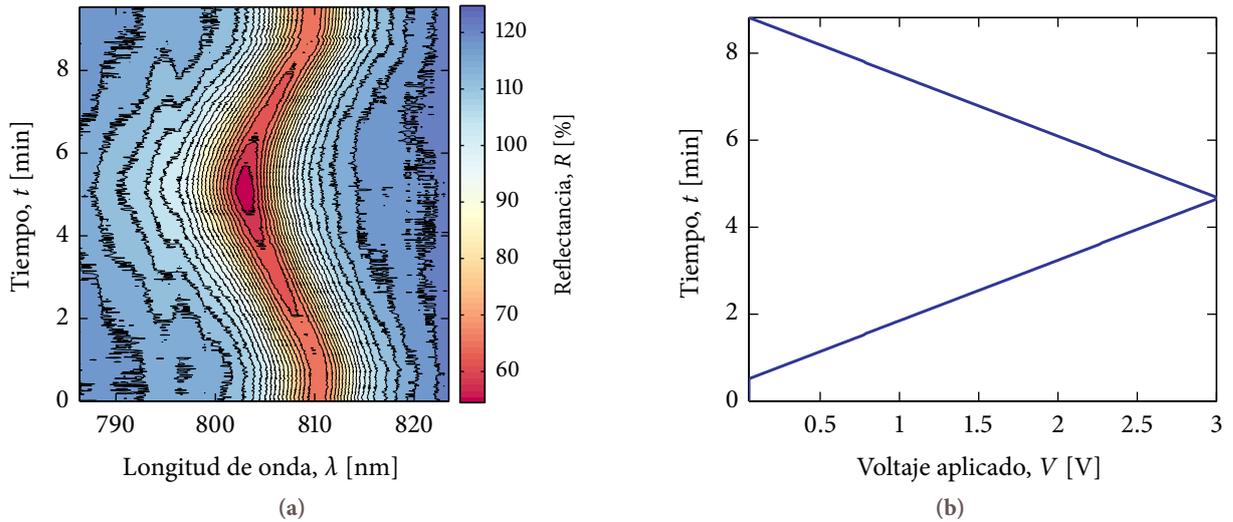


Figura 8.13: (a) Corrimiento de la resonancia de una microcavidad de SP sumergida en etanol líquido, aplicando un voltaje en los contactos evaporados sobre la multicapa. (b) Rampa de voltaje aplicada sobre la microcavidad para producir el corrimiento en longitudes de onda de la resonancia.

Por otro lado, se realizaron mediciones contaminando la microcavidad con una pequeña cantidad de vapor de etanol —una concentración considerablemente más baja que en las Figuras 8.11a y 8.12a—. Se inyectó un flujo de vapor de etanol saturado en nitrógeno sobre la multicapa de SP, y se aplicó una rampa de voltaje. En la Figura 8.13a se puede observar la respuesta óptica de una microcavidad cuando se expone a un flujo de vapor de alcohol etílico, al aplicarle una rampa de voltajes presentada en la Figura 8.13b. Aquí se observa que el corrimiento menor que en los dos casos anteriores. Es posible que la cantidad de alcohol no sea suficiente para producir un cambio considerable.

La contaminación de la multicapa realizada en forma no controlada para la medición de la Figura 8.11a, aporta información un poco confusa en función de cómo cambia la posición de la resonancia con la presencia de etanol. Por otra parte, las dos últimas mediciones, una con etanol líquido dentro en contacto con la microcavidad, y la otra exponiendo la multicapa de SP a un flujo de vapor de alcohol son comparables, y establecen que el cambio es mayor cuando el analito dentro de los poros cambia de fase, produciendo un mayor cambio en el índice de refracción. El voltaje aplicado produce una forma particular en el movimiento de la microcavidad cuyo desplazamiento depende del voltaje total aplicado. Se debe tener en cuenta que los tiempos de respuesta para el empleo de estos sistemas como sensores son relativamente grandes, aunque pueden competir con aquellos casos de sensores eléctricos [6].

§8.5. Conclusiones

Se analizó la sintonización térmica de microcavidades de silicio poroso depositadas sobre diferentes espesores de vidrio. Se encontró que en el rango de temperaturas de trabajo —aproximadamente unos 400 °C— el corrimiento de la resonancia es lineal con la temperatura. Se encontró que la velocidad de respuesta del sistema está limitada por la masa térmica del conjunto multicapa más sustrato. Para la multicapa autosostenida se obtuvo un tiempo de respuesta de aproximadamente 40 ms, como mejor escenario para posibles usos como sensor.

Se discutió el uso de las microcavidades como sensores fotónicos, aumentando la sensibilidad de detección al incorporarles analitos dentro de los poros. Se demostró que los cambios de fases asociados al cambio de temperatura cuando se aplica un voltaje sobre los contactos de la microcavidad inducen corrimientos muy grandes en la posición de la resonancia en longitudes de onda. Además, el proceso muestra indicios de ser reversible al cambio de fase. Estas características favorecen la aplicación de la

estructuras fotónicas basadas en SP como sensores.

Como desventaja, cabe mencionarse el tiempo de respuesta relativamente grande que, además, depende del sustrato en el que se deposite la multicapa de SP.

Los experimentos discutidos en este capítulo merecen ser estudiados con mayor profundidad, ya que es importante al momento de optar por la fabricación de dispositivos fotónicos basados en películas delgadas de silicio poroso.

Referencias — 8

- [1] Bengt Edlén. The refractive index of air. *Metrologia*, 2(2):71, 1966. doi:10.1088/0026-1394/2/2/002.
- [2] M. Wakaki, K. Kudo, and T. Shibuya. *Physical properties and data of optical materials*. CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [3] H. Baaser. *Development and Application of the Finite Element Method based on MATLAB*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [4] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of heat in solids*. Oxford University Press, London, 2nd edition, 1959.
- [5] S. Weiss, H. Ouyang, J. Zhang, and P. Fauchet. Electrical and thermal modulation of silicon photonic bandgap microcavities containing liquid crystals. *Optics Express*, 13(4):1090–1097, Feb 2005. doi:10.1364/OPEX.13.001090.
- [6] L. Pancheri, C. J. Oton, Z. Gaburro, G. Soncini, and L. Pavesi. Very sensitive porous silicon NO₂ sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 89(3):237 – 239, 2003. doi:10.1016/S0925-4005(02)00471-9.