

# Capítulo 9

## Sensor óptico de fluidos con silicio poroso

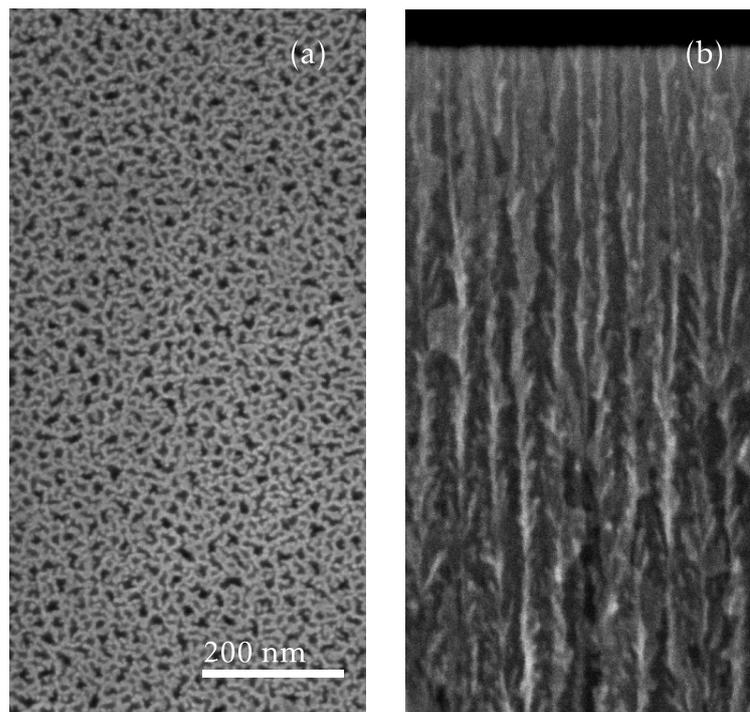
### §9.1. Introducción

Los materiales porosos nanoestructurados poseen funcionalidades muy interesantes, aptas para utilizarse en análisis de fenómenos elementales, y en aplicaciones novedosas tales como el sensado biológico [1] y químico [2]. En particular, dado que el radio de poro es comparable con el tamaño molecular de las biomoléculas —por ejemplo, ADN, proteínas—, las membranas de silicio son de interés en aplicaciones de nanofluídica que involucran la tecnología de laboratorio en un dispositivo —*lab-on-a-chip*— [3–5].

El llenado espontáneo de nanocanales impulsado por fuerzas capilares es una estrategia muy atractiva para transportar fluidos prescindiendo del uso de bombas externas. Es por esto, que el entendimiento y el control de la dinámica de fluidos es de extrema importancia. De hecho, aunque el flujo de llenado de capilares es un tópico conocido desde hace muchos años, existe un interés renovado sobre el tema, principalmente debido al advenimiento de dispositivos nanofluídicos [6–11]. En trabajos previos, el empleo de técnicas ópticas para medir la imbibición capilar se resume en el análisis de fotografías de microscopios [12], y en la miniaturización de interferómetros de Fabry-Pérot [13, 14]. Estos métodos son muy apropiados para el análisis de un solo nanocanal específicamente fabricado, en una configuración de vista lateral.

En este capítulo se describe el estudio por métodos ópticos del flujo capilar de varios fluidos dentro de membranas de silicio poroso —SP— nanoestructurado, con configuración de películas delgadas simples, no en multicapas. La dinámica de llenado se mide por interferometría, a partir del uso de las propiedades ópticas inherentes al silicio poroso —tamaño de poros menores a la longitud de onda incidente—. La técnica propuesta es muy simple de implementar y conduce a resultados reproducibles. Se propone un modelo de dinámica de fluidos para el proceso de llenado de los poros, incluyendo las principales características de las matrices porosas como la tortuosidad, y el radio hidráulico medio. Los datos del modelo se validaron para diferentes presiones del ambiente, morfologías de las capas porosas, y propiedades de los fluidos. Se encuentra que el modelo reproduce fielmente los datos experimentales de acuerdo a las diferentes condiciones. El radio de poro coincide cuantitativamente con la información obtenida de las imágenes de espectroscopia de barrido electrónico. Por lo tanto, esta técnica puede ser utilizada como sensor nanofluídico para determinar las propiedades de los fluidos como la viscosidad y la tensión superficial, a partir de una pequeña muestra del fluido. Más aún, en forma recíproca, el método completo puede aplicarse para caracterizar las propiedades de la matriz porosa utilizando un fluido con propiedades físicas conocidas.

La descripción cuantitativa de la dinámica de llenado es también un objetivo dentro de este contexto. Los cálculos del modelo propuesto se llevan a cabo en el marco de la hidrodinámica clásica, donde los conceptos fundados por Lucas [15] y Washburn [16] fueron modificados, a fin de incluir las principales características de la matriz porosa —tortuosidad y radio hidráulico medio— y la presión del aire atrapado dentro del nanocanal —se estudian capas porosas simples sobre sustratos de vidrio, donde los canales están cerrados debido al contacto con el sustrato—.



**Figura 9.1:** Imágenes SEM que muestran la morfología de una capa de SP fabricada con  $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ : (a) vista superior, (b) vista de corte lateral. La escala es la misma para ambas imágenes.

## §9.2. Aspectos experimentales

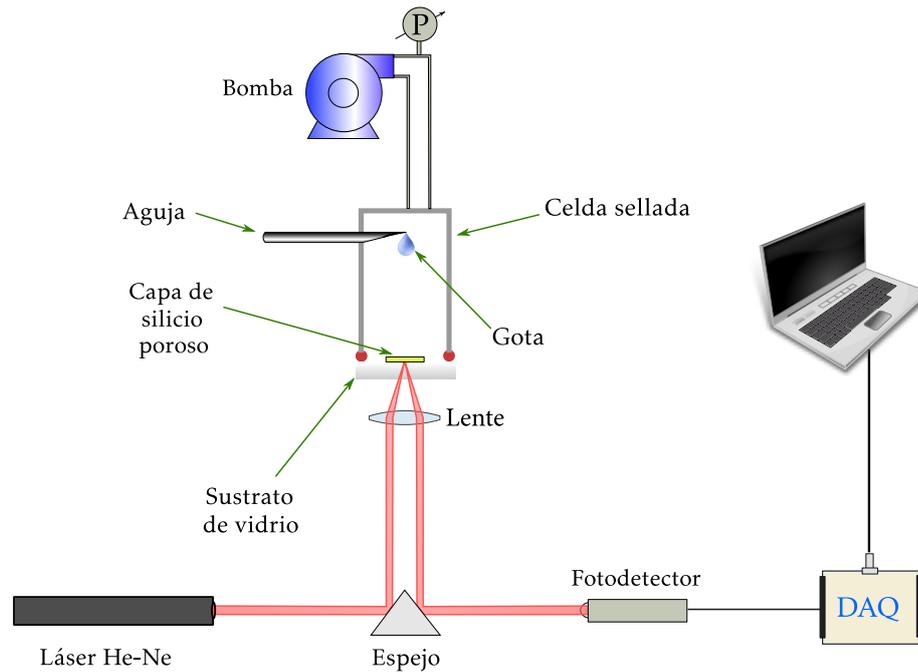
### §§9.2.1. Preparación de silicio poroso

El método de preparación del SP es similar al descrito en el Capítulo 3. Las capas de SP se fabricaron mediante el anodizado electroquímico de obleas de silicio dopadas tipo p con boro, de resistividad 1 a  $4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ , en una solución de  $\text{HF}(50\%):\text{EtOH}$ , en proporciones 1:2 en volumen. Se fabricaron capas con densidad de corrientes constantes, dentro del rango de 5 a  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Luego de la fabricación, se empleó una densidad de corriente de electropulido, para remover las capas porosas del sustrato original de silicio cristalino —Si-c—, y transferirlas a un sustrato de vidrio de 1 mm de espesor.

Los valores de los espesores de las capas porosas preparadas están en el rango de 9 a  $15 \mu\text{m}$ . Estos valores se midieron con un microscopio óptico sobre la parte lateral de las capas clivadas —ver Tabla 9.1—. La caracterización de la morfología interna de las capas se efectuó mediante microscopía de barrido electrónico —SEM—. En la Figura 9.1 se pueden observar dos imágenes SEM de una misma capa porosa, en vistas superior y en corte lateral. En la Figura 9.1a se observa que la formación de poros es aleatoria sobre la superficie, mientras que de la Figura 9.1b se aprecia la estructura rugosa de nanocanales con aspecto tubular en profundidad, generados por el proceso de anodizado. Las porosidades de las capas se determinaron con el método descrito en el Capítulo 5, obteniéndose valores que oscilan entre 55 % y 75 %, con tamaños de poros entre 5 y 50 nm, respectivamente. Los tamaños de los poros de algunas de las capas analizadas en este capítulo también se pueden observar en la Figura 5.1 del Capítulo 5. Por otra parte, los espesores se midieron tanto con estimaron a partir de las fotografías de las capas obtenidas con un microscopio óptico, y además con el microscopio de barrido electrónico.

### §§9.2.2. Sistema de medición

En la Figura 9.2 se puede observar el esquema del sistema utilizado para medir la reflexión de la luz desde las capas de SP durante la imbibición de líquido por llenado capilar. Una haz de láser de helio-neón —He-Ne, con longitud de onda  $632.8 \text{ nm}$ — se focaliza sobre la capa porosa desde la parte posterior, incidiendo



**Figura 9.2:** Diagrama esquemático de la configuración experimental. Una gota de líquido cae sobre una película de SP, y el fluido penetra la matriz porosa por efecto de las fuerzas capilares. La evolución de la reflectancia se mide desde la parte trasera de la capa —el láser incide primero en el sustrato de vidrio— a 48 kHz. La presión del aire dentro de la cámara se controla con una bomba peristáltica.

primero en el sustrato de vidrio, de manera de obtener la respuesta temporal de la reflectancia [17].

Se deja caer una gota de líquido desde una aguja ubicada por encima de la película de SP. La gota cae y alcanza la película porosa. Un instante después, el fluido comienza a penetrar a través de la red porosa, impulsado por fuerzas capilares, comprimiendo el aire que se encuentra dentro de los poros. La luz reflejada desde la capa de SP se colecta con un fotodetector que produce una señal proporcional a la intensidad de luz reflejada. La respuesta temporal se mide utilizando un sistema de adquisición digital. Los datos se registran a una velocidad de 48 kHz mediante una placa de adquisición —DAQ— de 14 bit controlada por computadora. Puede observarse en la Figura 9.2 que la película de SP se encuentra ubicada en una cámara sellada, que permite controlar la presión del gas empleando una bomba peristáltica en un rango entre 0.1 y 2.5 atm —valor absoluto—.

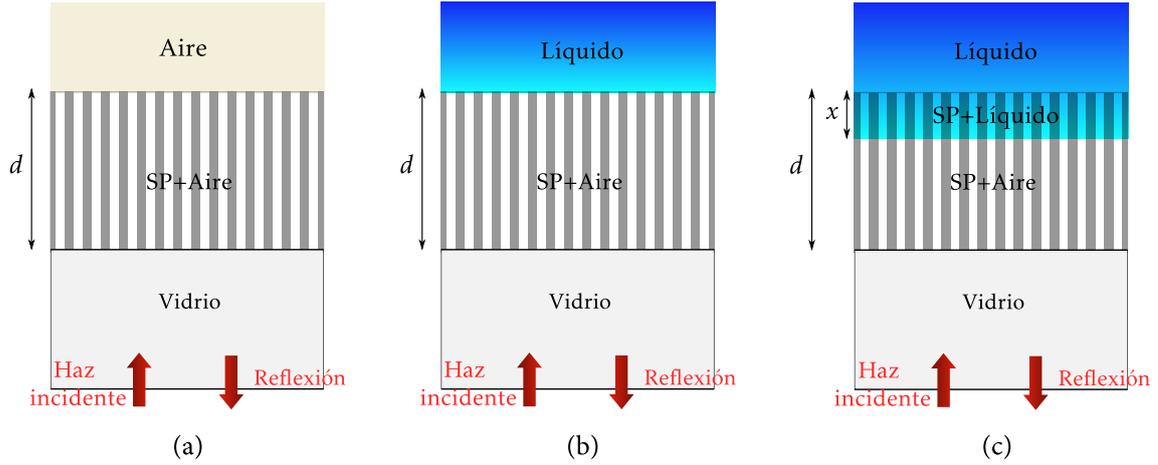
### §9.3. Modelos teóricos

En esta sección se describen los modelos que relacionan la reflectancia medida con la posición del frente de avance del fluido dentro de la capa porosa, y el modelo fluidodinámico que describe la posición del frente en el tiempo.

#### §§9.3.1. Variación de la reflectancia con el flujo de imbibición

Dado que la longitud de onda  $\lambda$  de la luz incidente utilizada para medir la reflexión es mucho mayor que el tamaño medio de poro, el índice de refracción del SP se puede calcular a partir de las teorías de medio efectivo descritas en el Capítulo 5. A medida que el líquido penetra dentro de la capa porosa, los poros se llenan con fluido y el índice de refracción efectivo se incrementa.

En la Figura 9.3a se presenta el esquema ideal de las capas al momento inicial del experimento, es decir, cuando el líquido todavía no fue liberado de la aguja. Aquí se ve que la luz primero incide primero en el sustrato de vidrio —con índice de refracción  $\eta_1$ —, donde se apoya la capa porosa —con índice de refracción  $\eta_2$ — y se produce el fenómeno de capilaridad. El aire —con índice de refracción  $\eta_{\text{aire}}$ — dentro



**Figura 9.3:** Esquema ideal de la configuración dieléctrica pensada para el fenómeno de capilaridad, junto con sus respectivos índices de refracción  $\eta$ . (a) Instante inicial antes de que caiga la gota de líquido sobre la capa de SP. (b) La gota se deja caer sobre la capa porosa, y el aire es reemplazado por el líquido correspondiente en el último medio del esquema dieléctrico. (c) Ingreso del líquido dentro de la capa de SP por fuerzas capilares. La capa porosa — $\eta_2 = 1.97$ — está fija en el sustrato de vidrio — $\eta_1 = 1.5$ —. El líquido — $\eta_4 = 1.37$ — se infiltra dentro de la matriz porosa produciendo un incremento en el índice de refracción efectivo — $\eta_3 = 2.25$ —. Los valores indicados corresponden a isopropanol en una capa de 60 % de porosidad, iluminada con luz monocromática de longitud de onda  $\lambda = 632.8$  nm. En el detalle se presentan los parámetros involucrados en el modelo fluidodinámico.

de los poros se encuentra a una determinada presión dentro de la celda, y también conforma el último medio en este instante inicial de tiempo. Cuando la gota se libera de la aguja, cae sobre capa porosa y el aire en el último medio es reemplazado por el líquido correspondiente —en este caso isopropanol con índice de refracción  $\eta_{\text{líquido}}$ —, como se ve en la Figura 9.3b. Un instante después de que el líquido cae sobre la capa porosa, comienza a ingresar dentro de esta debido a la fuerza capilar ejercida en los poros, donde la capa porosa cambia su espesor óptico debido al ingreso del líquido en función del tiempo como esquematiza la Figura 9.3c. La luz incidente se refleja en todas las interfases planas definidas por las capas de SP+Aire y SP+Líquido — $\eta_1/\eta_2$ ,  $\eta_2/\eta_3$ , y  $\eta_3/\eta_4$ —, y la intensidad total se debe calcular como la suma de todas las contribuciones. Los medios incidente —vidrio— y saliente —líquido— son considerados medios semiinfinitos.

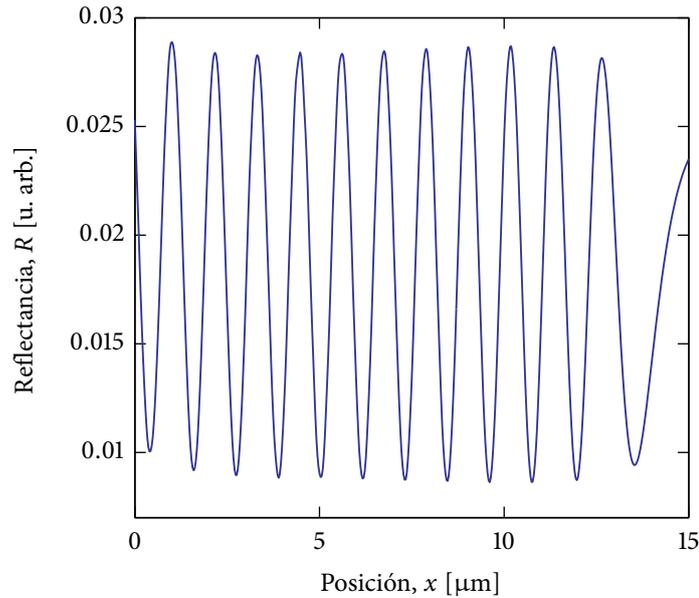
En este sistema, existen tres interfases que contribuyen a la reflexión de la luz. De acuerdo a la teoría de Fresnel, a mayor contraste de índices de refracción en una interfase, mayor es el coeficiente de reflexión [18]. Por lo tanto, en la Figura 9.3c, el coeficiente de reflexión de Fresnel en la interfase entre el SP+Aire y el SP+Líquido —interfase móvil, definida por los medios con índices de refracción  $\eta_2/\eta_3$ — es al menos cuatro veces menor que las dos restantes. Más aun, es de esperar que la interfase móvil no sea perfectamente plana, de manera tal que la reflectancia sería incluso mucho menor. Con un simple cálculo se estima que una rugosidad de 100 nm produce una reducción de la intensidad reflejada de un orden de magnitud [18]. De acuerdo a estas consideraciones, la reflectancia estará dominada por la interferencia de los haces reflejados en las dos interfases fijas,  $\eta_1/\eta_2$  y  $\eta_3/\eta_4$ .

El camino óptico  $d_{\text{ópt}}$  de la capa porosa de espesor  $d$  con líquido infiltrado una distancia  $x$  se puede calcular como

$$d_{\text{ópt}} = \eta_2 (d - x) + \eta_3 x.$$

Dado que el haz reflejado en la interfase  $\eta_3/\eta_4$  atraviesa la capa porosa dos veces, y teniendo en cuenta el cambio de fase en la interfase  $\eta_1/\eta_2$  como consecuencia de que la luz atraviesa una interfase desde un índice menor a uno mayor, el cambio de fase total estará dado por

$$\Delta\phi = \pi + \frac{4\pi d_{\text{ópt}}}{\lambda}.$$



**Figura 9.4:** Cálculo de la reflectancia en función de la posición del líquido dentro de la capa porosa. Cada extremo de reflexión ocurre cada vez que  $\Delta x = 570$  nm, que equivale a un número entero de veces  $\lambda/4$ , donde  $\lambda = 632.8$  nm.

Cuando el cambio de fase  $\Delta\phi$  sea múltiplo de  $2\pi$ , la interferencia será constructiva; mientras que cuando  $\Delta\phi$  sea múltiplo impar de  $\pi$ , se producirá interferencia destructiva. Por lo tanto, a medida que  $x$  se incrementa, la reflectancia tendrá un extremo siempre que el cambio de fase sea múltiplo de  $\pi$ , es decir, cuando el camino óptico  $d_{\text{opt}}$  sea múltiplo de  $\lambda/4$ . De esta forma, es posible relacionar la variación de la reflectancia desde un extremo al siguiente, con un incremento en la posición de infiltración  $\Delta x$  del líquido, con la siguiente relación:

$$\Delta x = \frac{\lambda}{4(\eta_3 - \eta_2)}.$$

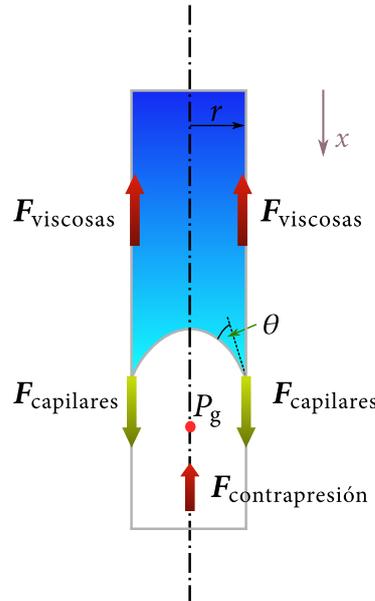
Con los valores de índices de refracción del ejemplo de la Figura 9.3, se estima que la reflectancia tendrá dos extremos consecutivos, siempre que el alcohol isopropílico penetre una distancia de 570 nm dentro de la matriz porosa. En la Figura 9.4 se puede observar una simulación de la respuesta óptica que se espera durante el proceso de llenado, en función de la posición. Entre cada extremo de reflexión existe una separación equivalente a  $\lambda/4$ , donde  $\lambda = 632.8$  nm corresponde a la longitud de onda del láser de He-Ne. Los cálculos se realizaron para una capa porosa de 15  $\mu\text{m}$  de espesor y 60 % de porosidad, empleando alcohol isopropílico.

Otra contribución a la reflectancia total no contemplada aquí es aquella producida por la primera interfase definida entre el aire y el sustrato de vidrio —no mostrada en la Figura 9.3—. Sin embargo, debido a que el espesor del vidrio utilizado como sustrato es grueso —1 mm—, y no es perfectamente plano, la reflexión de esta interfase contribuye a la reflectancia total con un valor constante, un 4 % del haz incidente aproximadamente.

### §§9.3.2. Modelo fluidodinámico en un capilar

El llenado capilar se describe en el marco de la mecánica de fluidos del continuo. El flujo se establece en la dirección  $x$ , como se observa en la Figura 9.5, y se supone que la temperatura es constante en todo el dominio del flujo. Para una interpretación más clara, en primera instancia se considera el llenado de un solo capilar cilíndrico ideal de radio  $r$  y longitud  $d$ , cerrado al final.

La fuerza impulsora en el proceso de llenado es la presión de Laplace debida a la tensión superficial  $\sigma$  del líquido, con la cual se forma un menisco en la interfase gas/líquido, formando un ángulo de contacto  $\theta$



**Figura 9.5:** Esquema del tubo capilar considerado para el modelo fluidodinámico. En la interfase líquido/gas se forma un menisco que por fuerzas capilares hace ingresar el líquido en la capa porosa. Por otra parte, las fuerzas viscosas y la de contrapresión del gas atrapado en los poros se oponen al fenómeno de capilaridad. El tubo posee un radio  $r$ ; además, el menisco forma un ángulo de contacto  $\theta$  definido por la interfase líquido/gas, y  $P_g$  es la presión dentro de los poros y de la celda de la Figura 9.2.

con la pared de tubo capilar. La resistencia hidráulica del fluido está dada por el flujo Poiseuille, válido para fluidos newtonianos incompresibles con viscosidad  $\mu$ . Se supone además, que el flujo está totalmente desarrollado, lo cual se alcanza fácilmente en capilares con una relación de aspecto muy grande  $-d/r \gg 1-$ .

Aunque la resistencia hidráulica del aire es despreciable, la compresión del aire atrapado en los canales cerrados causan una resistencia adicional. Si se considera un gas ideal bajo condiciones isotérmicas, la contrapresión que genera este gas se puede escribir como sigue,

$$P_g = \frac{P_0 x}{(d - x)},$$

donde  $P_0$  es la presión dentro de la celda que sella el sistema de medición.

En estado estacionario, se plantea el balance de las fuerzas capilares, viscosas y del aire atrapado:

$$0 = F_{\text{capilares}} + F_{\text{viscosas}} + F_{\text{contrapresion}}.$$

Desarrollando cada término de fuerzas, se llega a la siguiente expresión:

$$0 = 2r\sigma \cos\theta - 8\mu x \frac{dx}{dt} - \frac{P_0 r^2 x}{(d - x)}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{8\mu x} \left[ 2r\sigma \cos\theta - \frac{P_0 r^2 x}{(d - x)} \right] \quad (9.1)$$

donde  $v = dx/dt$  es la velocidad media del fluido en el capilar [9, 10]. En el comienzo del proceso, cuando  $x \ll d$ , el modelo coincide con la ecuación clásica de Lucas-Washburn [15, 16] para el llenado capilar de canales abiertos. Sin embargo, la Ecuación (9.1) predice que la velocidad del fluido se anula cuando la presión del aire atrapado iguala la presión de Laplace.

Los resultados de este enfoque para la dinámica de fluidos de mili y microcanales es ampliamente aceptada. Si bien se espera que las hipótesis del continuo colapsen cuando los fluidos se confinan dentro de

espacios que contienen algunas pocas moléculas, varios estudios demuestran la validez de esta perspectiva en nanocanales micromaquinados con alturas menores a 10 nm [6, 7, 13].

Se debe notar que la Ecuación (9.1) describe, en realidad, un estado cuasiestacionario. Supone que, a un dado tiempo, el perfil de velocidad se relaja hacia un flujo Poiseuille en forma instantánea. Este planteo es preciso si el tiempo característico  $t_c = \rho r^2 / \mu$  es suficientemente pequeño — $\rho$  es la densidad del fluido—. En los experimentos reportados aquí,  $r$  tiene un valor de 10 nm aproximadamente, y por lo tanto,  $t_c$  está en el orden de los  $10^{-10}$  s, el cual representa un valor mucho menor que la resolución temporal de las mediciones [17].

Por otro lado, la expresión (9.1) considera que el ángulo de contacto  $\theta$  preserva el valor de equilibrio cuando el líquido fluye. Se ha reportado en la literatura un incremento en el ángulo de contacto con la velocidad del fluido —ángulo de contacto dinámico— [19]. Para las velocidades del fluido de estos experimentos — $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ —, se encuentra que el incremento de  $\theta$ , por encima del valor estático de  $0^\circ$ , es menor que  $5^\circ$ , por lo tanto, el error en el factor  $\cos \theta$  es menor del 1%.

Otra hipótesis en este análisis es que se descarta la absorción del gas comprimido en el líquido, siendo el tiempo de difusión alrededor de dos ordenes de magnitud mayor que el tiempo de llenado [9].

Resultados de dinámica molecular predicen una capa molecular de premojado que se propaga dentro del capilar siguiendo la ley de Lucas-Washburn, moviéndose a una velocidad mayor que el frente del menisco —al menos en la primera etapa del llenado— [20]. La potencial influencia del efecto de premojado se desprecia en la dinámica capilar del presente modelo.

Finalmente, vale la pena mencionar que la contribución de la presión hidrostática es apropiadamente eliminada en este modelo, teniendo en cuenta que la relación entre las fuerzas gravitacionales y las capilares —el denominado número de Bond— es muy pequeña:  $\rho g d r / \sigma \sim 10^{-9}$ , donde  $g$  es la aceleración de la gravedad. Asimismo, este valor asegura que el menisco es hemisférico, con un radio de curvatura constante igual a  $r / (\cos \theta)$ .

### §§9.3.3. Modelo fluidodinámico en un conjunto de capilares

La Ecuación (9.1) contiene las principales características acerca de la dinámica de llenado de un capilar; no obstante, es insuficiente para describir el llenado de las películas de SP, donde una cierta distribución de tamaños de poros y formas está presente. Otro efecto importante es que los ejes de los poros no están alineados en la dirección del flujo.

Para incluir todos estos efectos, en una primera aproximación, se considera un conjunto de capilares paralelos, los cuales poseen una misma longitud efectiva  $d_{\text{ef}}$  pero diferentes perímetros  $\mathcal{P}$  y áreas transversales  $A$  [17]. Para esto, se recurre a los conceptos de radio hidráulico  $r_h = 2A/\mathcal{P}$  [21], y de tortuosidad  $\tau = d_{\text{ef}}/d$ , los cuales tienen en cuenta la orientación local de los segmentos capilares. Bajo estas condiciones, la velocidad  $dx/dt$  del frente de avance —interfase  $\eta_2/\eta_3$  en la Figura 9.3— se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{8\mu\tau^2x} \left[ 2\langle r_h \rangle \sigma \cos \theta - \frac{P_0 \langle r_h^2 \rangle x}{(d-x)} \right], \quad (9.2)$$

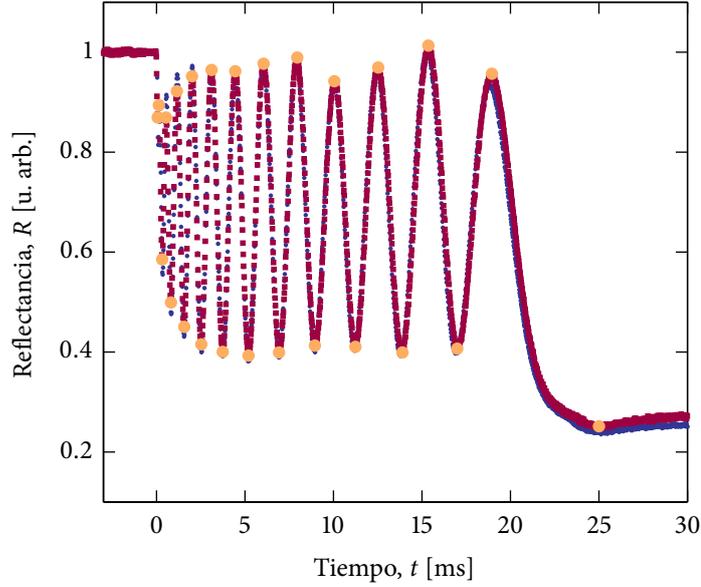
donde  $\langle r_h \rangle$  y  $\langle r_h^2 \rangle$  son los radios hidráulicos, promedio y cuadrado promedio, respectivamente, pesados con el área. En el Apéndice A9 se detalla la justificación del uso de los promedios pesados con el área.

Introduciendo las variables adimensionales  $x^* = x/d$ , y  $t^* = t/t_{\text{llen}}$ , la Ecuación (9.2) se reescribe como sigue:

$$2 \frac{dx^*}{dt^*} = \frac{1}{x^*} - \frac{\alpha}{(1-x^*)}, \quad (9.3)$$

donde  $t_{\text{llen}}$  es un tiempo característico de llenado, definido por la expresión

$$t_{\text{llen}} = \frac{2\mu\tau^2d^2}{\langle r_h \rangle \sigma \cos \theta}, \quad (9.4)$$



**Figura 9.6:** Reflectancia normalizada medida durante la imbibición de una capa de SP —15  $\mu\text{m}$  de espesor, fabricada usando una densidad de corriente de  $13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ —, con isopropanol a temperatura ambiente y presión de 1 atm. Se presentan dos mediciones diferentes para mostrar la repetitividad del experimento. Los extremos de la reflectancia marcados con puntos más grandes, indican los datos de la curva usados para obtener la evolución temporal de la fracción de llenado.

y  $\alpha$  —adimensional— es proporcional a la relación entre la presión ambiente y la presión de Laplace:

$$\alpha = \frac{\langle r_h^2 \rangle P_0}{2 \langle r_h \rangle \sigma \cos \theta}. \quad (9.5)$$

La integración analítica de la expresión (9.3) conduce a la siguiente función implícita:

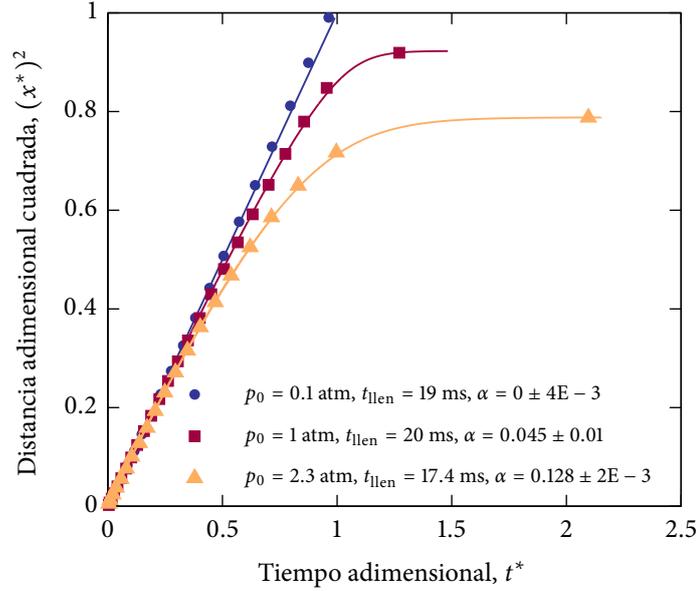
$$t^*(x^*) = \frac{(x^*)^2}{(1+\alpha)} - \frac{2\alpha x^*}{(1+\alpha)^2} - \frac{2\alpha}{(1+\alpha)^3} \ln[1 - (1+\alpha)x^*]. \quad (9.6)$$

De esta expresión se puede observar que en el límite cuando  $\alpha \rightarrow 0$ , la posición  $x^* \rightarrow \sqrt{t^*}$ . Esto es, cuando no hay gas atrapado en los canales de acuerdo a la Ecuación 9.5, se recupera la bien conocida solución de Lucas-Washburn [15, 16]. Por otra parte, para valores arbitrarios de  $\alpha$ ,  $x^* \rightarrow 1/(1+\alpha)$  cuando  $t^* \rightarrow \infty$ , indicando que la distancia máxima de llenado está controlada por la relación de las presiones ambiente y de Laplace.

#### §9.4. Resultados y discusión

En la Figura 9.6 se pueden observar dos mediciones de la reflectancia normalizada registradas a presión atmosférica durante la imbibición de una película de SP con alcohol isopropílico [17]. Se aprecia de esta figura que la reflectancia presenta oscilaciones características de un patrón de interferencia, cuya frecuencia de oscilación disminuye hasta alcanzar un nuevo valor estacionario. La frecuencia de oscilación se puede interpretar utilizando el balance de fuerzas, planteado anteriormente. Al inicio del proceso de llenado, las fuerzas capilares son dominantes frente a fuerzas viscosas y de contrapresión, con lo cual el líquido entra a una velocidad considerable. Sin embargo, a medida que el líquido recorre más superficie, la viscosidad comienza a tener mayor influencia en el proceso, disminuyendo el esfuerzo capilar. Finalmente, a medida que el líquido se acerca al final de la capa, la presión del gas también contrarresta la fuerza capilar. En consecuencia, las oscilaciones son cada vez menos frecuentes a medida que se van llenando los poros.

La repetitividad del experimento queda en evidencia con las dos mediciones adquiridas bajo las mismas condiciones. Más aun, el experimento es independiente de la altura desde donde se libera la gota para que



**Figura 9.7:** Fracción de llenado de una capa de SP fabricada utilizando una densidad de corriente de  $13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  con isopropanol, en función del tiempo. Los símbolos denotan los extremos de la reflectancia temporal —mostrados en la Figura 9.6—, a diferentes presiones. Las líneas representan la predicción del modelo con el ajuste de los parámetros para cada presión. Se incluyen las presiones y los parámetros ajustados en cada situación.

impacte sobre la capa de SP. Se probaron distintas alturas —de hasta 5 cm— desde donde se deja caer la gota, y no se registraron diferencias significativas.

La fracción de llenado de las capas porosas se obtiene a partir de los extremos de reflectancia indicados con puntos más grandes en la Figura 9.6. De acuerdo al modelo detallado anteriormente, entre dos extremos medidos de reflectancia, el líquido avanza una distancia determinada dentro de la película de SP. Por lo tanto, es posible transformar estos puntos en una lista de tiempo-posición —( $t, x$ )— para la interfase móvil del líquido. Para analizar los resultados con el modelo que describe la Ecuación 9.6, los datos deben ser normalizados a fin de obtener el conjunto de valores adimensionales ( $t^*, x^*$ ). En el presente modelo óptico la distancia de imbibición  $x$  es proporcional al número de extremos  $\mathcal{N}$  medidos en un tiempo  $t$ , mientras que la distancia de imbibición total  $d/(1 + \alpha)$  es proporcional al número total de extremos  $\mathcal{N}_T$ . Teniendo en cuenta esto, se puede calcular la distancia adimensional como

$$x^* = \frac{x}{d} = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_T(1 + \alpha)}.$$

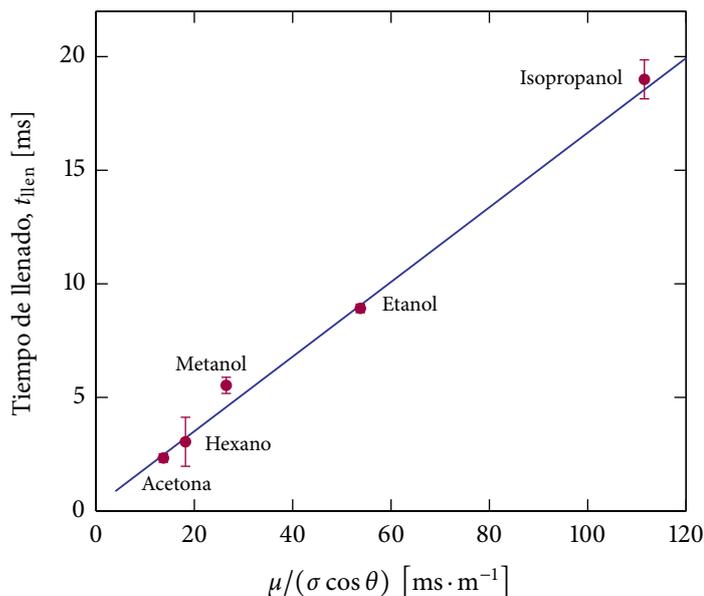
De esta forma, los parámetros de ajuste en el modelo son  $t_{llen}$ ,  $\alpha$ , y  $\mathcal{N}_T$ .

#### §§9.4.1. Efecto de la presión del sistema

Los resultados del llenado capilar en capas de silicio poroso para diferentes presiones se pueden ver en la Figura 9.7.

En el límite de tiempos pequeños, la posición de llenado muestra una evolución lineal, independiente de la presión del gas, y coincide con el régimen de Lucas-Washburn — $x^* \propto \sqrt{t^*}$ —. A medida que la fracción de llenado se acerca a la unidad, la presión del gas dentro de los capilares se vuelve importante. El valor máximo de la fracción de llenado en el límite  $t^* \rightarrow \infty$ , es  $x^* \rightarrow 1/(1 + \alpha)$ , y sólo depende del valor de  $\alpha$ , que es proporcional a la presión ambiente —Ecuación (9.5)—. Puede observarse que los valores de  $\alpha$  en la Figura 9.7 son consistentes con los valores de presión medidas [17].

El tiempo característico  $t_{llen}$  es, en principio, independiente de la presión del gas de acuerdo a la Ecuación (9.4). En consecuencia, los valores de  $t_{llen}$  mostrados en la Figura 9.7 deberían ser similares para todas las mediciones, dado que los experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones



**Figura 9.8:** Tiempo de llenado en función de la inversa del factor de penetratividad  $\mu/(\sigma \cos \theta)$  para diferentes líquidos. La capa porosa utilizada para estas mediciones tiene un espesor de  $15 \mu\text{m}$  y se fabricó utilizando una densidad de corriente de  $13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . En línea llena se incluye el ajuste correspondiente.

exceptuando la presión ambiente. El motivo por el que estos tiempos no son idénticos —más allá del error en los ajustes— se debe a la inhomogeneidad en el espesor de la película de SP como se describe en el Capítulo 3. Luego de cada medición, la celda de vacío se debe desarmar, por lo que el haz del láser no incide siempre sobre la misma posición en la capa de SP, provocando pequeños cambios en los valores de los tiempos característicos obtenidos.

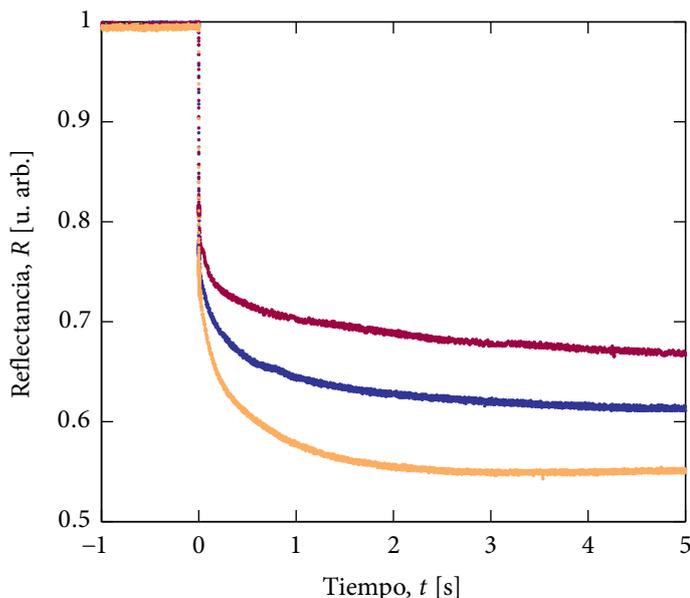
#### §§9.4.2. Efecto de las propiedades de los fluidos

La dinámica de llenado de las películas de SP se estudió también para distintos fluidos. Las mediciones de la penetración de acetona, hexano, metanol, etanol, junto con la de isopropanol se realizaron en condiciones de presión atmosférica [17]. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se obtuvo el tiempo característico  $t_{\text{llen}}$  como parámetro de ajuste en cada caso. El tiempo de llenado, para una determinada capa de SP, depende solo de la relación  $\mu/(\sigma \cos \theta)$ , la cual caracteriza las propiedades del fluido utilizado. Esta relación es la inversa del denominado coeficiente de penetratividad [16]. Los resultados se pueden observar en la Figura 9.8, donde las propiedades de los fluidos  $\mu$  y  $\sigma$  fueron tomadas de la literatura [22].

La excelente correlación existente entre el  $t_{\text{llen}}$  y el factor  $\mu/(\sigma \cos \theta)$  observado en la Figura 9.8 indica que el simple modelo de llenado capilar presentado describe en forma precisa las principales características del proceso de llenado de las películas delgadas de SP. Asimismo, la linealidad que se observa en la curva de la Figura 9.8 implica que los valores de la penetratividad de las sustancias masivas —*bulk*— escalan correctamente para radios de poros de hasta 10 nm. De acuerdo a la Ecuación (9.4) del modelo, la pendiente de la curva sólo depende de los parámetros geométricos de la capa de SP:  $\tau^2 d^2 / \langle r_h \rangle$ . Por lo tanto, utilizando este cociente y los valores medidos de los espesores físicos de cada capa porosa, es posible estimar la relación  $\tau^2 / \langle r_h \rangle$  [17].

Por otra parte, los resultados de la Figura 9.8 sugieren una potencial aplicación de esta técnica para obtener información acerca de las propiedades físicas de un fluido en particular, a partir de una película de SP conocida. En cuestión de unos pocos milisegundos, y con un pequeño volumen de líquido<sup>1</sup>, el método presentado es apto para distinguir entre diferentes líquidos a partir de las variaciones en el coeficiente

<sup>1</sup>Con el sistema utilizado y descrito en la Figura 9.2, y con una capa de  $15 \mu\text{m}$  de espesor, una muestra de alrededor de  $1 \mu\text{l}$  de líquido sería suficiente.



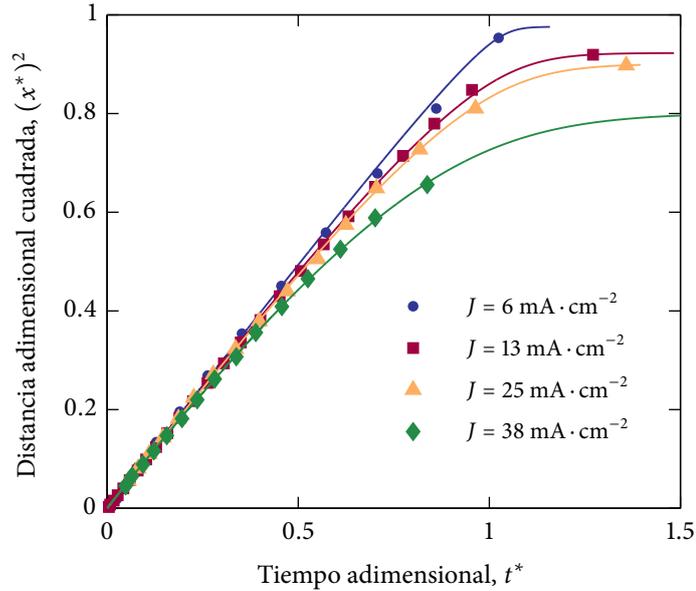
**Figura 9.9:** Medidas de la reflectancia temporal cuando se deja caer una gota de agua sobre la superficie de una película delgada de SP, a presión atmosférica. No se observa interferencia en la reflexión como consecuencia de que no ingresa el agua dentro de los poros.

$\mu/(\sigma \cos \theta)$  [17]. Adicionalmente, el parámetro  $\alpha$  se puede utilizar para discriminar en forma detallada el tipo de líquido, dado que contiene información de la tensión superficial —Ecuación (9.5)—.

Una particularidad que se mencionó en el Capítulo 2 de las películas delgadas de SP es que son hidrofóbicas. El ángulo de contacto que forma una gota de agua en la superficie del SP rica en hidrógeno es mayor a  $90^\circ$  [23]. La misma oblea sobre la cual se produce el proceso de anodizado también presenta una capa de óxido nativo en su superficie, y el ángulo de contacto es también mayor a  $90^\circ$ . Si se tiene en cuenta la alta superficie específica de la estructura interna como se observa en la Figura 9.1b, es de esperar que la capa de SP presente algún grado de oxidación. Considerando la idea de que el óxido se liga a la superficie del silicio en forma de monocapas una encima de otra [24], es posible atribuir la disminución de la hidrofobicidad de la superficie de silicio —y del ángulo de contacto— a medida que la capa de óxido crecida en la superficie aumenta su espesor [23]. En la Figura 9.9 se observan varias mediciones de la reflexión en función del tiempo empleando el dispositivo como se esquematiza en la Figura 9.2, cuando se deja caer una gota de agua sobre la superficie de una película de SP. Las mediciones se realizaron a presión atmosférica. En esta figura se aprecia que no se produce ningún patrón de interferencia en ningún caso, al contrario de lo que ocurre cuando se utilizan otros líquidos. El hecho de que el agua no penetre dentro de los poros implica que el índice de refracción efectivo no cambia en el tiempo, por lo tanto, no se produce ninguna interferencia. El cambio que se distingue en la señal de reflexión de las distintas mediciones se debe a la modificación del índice en el último medio, es decir, cuando el agua entra en contacto con la superficie de SP. La diferencia de la intensidad de señal entre cada medición se debe a que la gota no moja, y cae en diferentes zonas de la superficie.

#### §§9.4.3. Efecto del tamaño de los poros

Estudiado los efectos de la presión y de las propiedades de los fluidos, por último, se analizó la dinámica de llenado en función del radio de los poros. De acuerdo a lo establecido en el Capítulo 5, aumentando la densidad de corriente en el proceso de anodizado y manteniendo los demás parámetros constantes, se produce un tamaño de poro mayor. Por lo tanto, se analizó la penetración de isopropanol en capas de SP fabricadas con diferentes densidades de corriente, a presión atmosférica. Los resultados de los datos normalizados junto con las curvas de los respectivos ajustes se pueden observar en la Figura 9.10, y en la



**Figura 9.10:** Fracción de llenado en función del tiempo usando alcohol isopropílico a presión atmosférica. Los símbolos denotan los extremos de la reflectancia temporal para películas delgadas de SP preparadas con diferentes densidades de corriente  $J$ . Las líneas representan los ajustes con el modelo descrito por la Ecuación (9.6), cuyos parámetros óptimos están reportados en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1 se resumen los valores de los parámetros ajustados.

Se observa que valores mayores del parámetro  $\alpha$  se obtienen con capas de SP fabricadas con mayores densidades de corriente, bajo idénticas condiciones de presión y restantes parámetros experimentales. A partir de la definición del parámetro  $\alpha$ , y con los valores conocidos de la presión atmosférica y las propiedades de los fluidos, es posible calcular la relación  $\langle r_h^2 \rangle / \langle r_h \rangle$  para cada película de SP preparada con distintos valores de densidades de corriente. Esta relación de radios medios pesados con el área se puede expresar en términos del coeficiente de variación  $C_v$  como sigue:

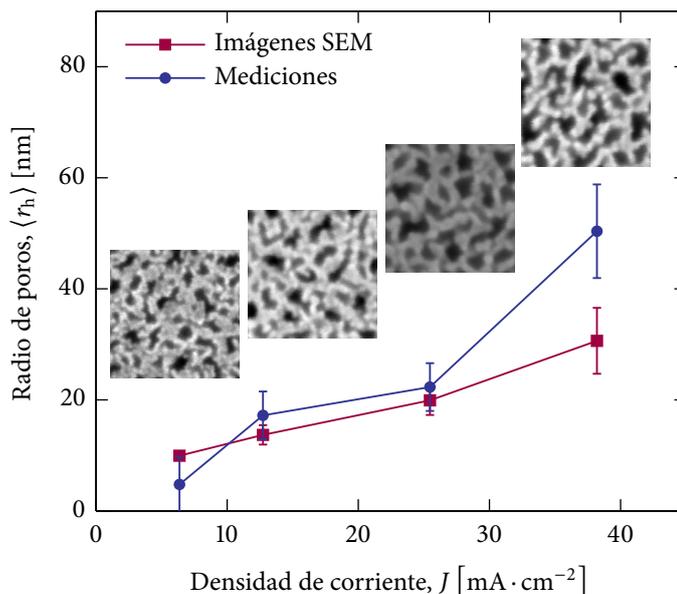
$$\frac{\langle r_h^2 \rangle}{\langle r_h \rangle} = \langle r_h \rangle \frac{\langle r_h^2 \rangle}{\langle r_h \rangle^2} = \langle r_h \rangle \frac{(\langle r_h \rangle^2 + S_{r_h}^2)}{\langle r_h \rangle^2} = \langle r_h \rangle (1 + C_v^2), \tag{9.7}$$

donde  $C_v = S_{r_h} / \langle r_h \rangle$ , y representa la desviación estándar normalizada [25]. Para una distribución de tamaño de poros levemente dispersiva, la Ecuación (9.7) se reduce aproximadamente a  $\langle r_h \rangle$ . Para todas las densidades de corrientes utilizadas en la fabricación de las capas porosas, se obtuvo un valor de  $C_v^2 \approx 0.1$ , indicando que las capas estudiadas tienen una distribución de tamaños de poros relativamente estrecha.

Mayor información acerca de la distribución de tamaños de los poros de las capas de SP puede extraerse desde las imágenes de microscopía de barrido electrónico —SEM— empleando un programa de compu-

**Tabla 9.1:** Características de las capas de silicio poroso fabricadas, junto con los parámetros obtenidos de los ajustes de la Ecuación (9.6) con los datos de la Figura 9.10.

| Densidad de corriente<br>$J$ [ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ] | Espesor<br>$d$ [ $\mu\text{m}$ ] | Tiempo de llenado<br>$t_{\text{llen}}$ [ms] | Relación de presiones<br>$\alpha$ | Tortuosidad<br>$\tau$ |
|---|----------------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------|
| 6   | 9                                | 14.1  | 0.011                             | 2.8                   |
| 13  | 15                               | 19.7  | 0.04                              | 2.5                   |
| 25  | 10                               | 5.7   | 0.05                              | 2.4                   |
| 38  | 10                               | 3.7   | 0.12                              | 2.6                   |



**Figura 9.11:** Radios de poros estimados utilizando el parámetro de ajuste  $\alpha$  —cuadrados—, y aquellos obtenidos de las imágenes SEM —círculos—, para las capas de SP fabricadas con densidades de corrientes diferentes. Se observan encima de cada punto las imágenes SEM correspondientes —en vista superior—, de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ , para comparación con los radios de poros obtenidos en cada caso.

tadora convencional para el análisis de las imágenes. En la Figura 9.11 se comparan los radios hidráulicos medios obtenidos analizando las imágenes SEM por computadora, con aquellos valores calculados a partir de los datos experimentales del llenado capilar. Los radios  $\langle r_h \rangle$  que resultan de las imágenes SEM se estimaron como el radio hidráulico promedio pesados con el área de cada poro —Ecuación (A9.4) del Apéndice A9—. Los valores de  $\langle r_h \rangle$  involucrados en el modelo fluidodinámico se obtuvieron mediante los valores del parámetro  $\alpha$  reportado en la Tabla 9.1, utilizando las Ecuaciones (9.5) y (9.7).

Se puede observar en la Figura 9.11 que a medida que se aumenta la densidad de corriente en la fabricación de las películas de SP, mayor es el tamaño de los poros que resulta, coincidiendo con lo obtenido de los análisis de las imágenes SEM y de las mediciones de imbibición. Más aun, la correlación entre los tamaños medios de poros estimados es razonablemente buena para ambos procedimientos. Sólo para el mayor valor de densidad de corriente las diferencias son estadísticamente apreciables. Esto se debe a que el error del parámetro  $\alpha$  en el ajuste de los datos es relativamente grande.

Utilizando los valores de  $t_{\text{llen}}$  y  $d$  de la Tabla 9.1, se estimó la relación entre el radio hidráulico medio dividido la tortuosidad cuadrada,  $\langle r_h \rangle / \tau^2$ , para cada densidad de corriente usada. Comparando el cociente  $\langle r_h \rangle / \tau^2$  con los valores de  $\langle r_h \rangle$  determinados de las imágenes SEM, se calcularon las tortuosidades  $\tau$  para cada capa. Los resultados se presentan en la Tabla 9.1, donde se observa que el valor de la tortuosidad promedio es aproximadamente 2.6. Se debe notar que para poros perfectamente alineados en la dirección del flujo el valor de la tortuosidad es  $\tau = 1$ , mientras que para poros orientados idealmente en las tres direcciones,  $\tau = 3$ . Los valores de  $\tau$  obtenidos para las capas porosas indican que durante el proceso de imbibición, las líneas de flujo no están —localmente— rectas, ni perfectamente paralelas entre sí, como se infiere de la Figura 9.1b. Asimismo, estos valores de  $\tau$  reportados en la Tabla 9.1 son relativamente grandes, dada la estructura tubular de los poros observados en la Figura 9.1b —aunque se espera que las líneas de flujo no estén alineadas en estos poros—. Una inspección detallada de la Figura 9.1b muestra que las superficies capilares presentan un cierto grado de rugosidad, el cual puede reducir significativamente el radio hidrodinámico efectivo, y por lo tanto, la velocidad de llenado [26]. Este potencial efecto puede pensarse como alternativa al concepto de tortuosidad, como se discute a continuación.

En una primera aproximación, si se consideran capilares perfectamente rectos — $\tau = 1$ — con una rugosidad en la superficie de tamaño característico  $\delta$ , el radio hidrodinámico efectivo se puede escribir

como  $r_{\text{ef}} = r - \delta$ , donde  $r$  es el radio nominal del capilar —por ejemplo, aquel obtenido de las imágenes SEM, tomado como referencia—. Por otra parte, la posible existencia de una capa estancada de moléculas de líquido adsorbido sobre la superficie del capilar también reduce el radio efectivo, como se describe en la Referencia [8]. Bajo estas condiciones, el tiempo de llenado resulta

$$t_{\text{llen}} = \frac{2 \mu d^2}{r \sigma \cos \theta \left[ 1 - \left( \frac{\delta}{r} \right) \right]^2}.$$

A partir de esta última expresión con la Ecuación (9.4), se tiene que la relación entre  $r$ ,  $\tau$  y  $\delta$  es:

$$\tau = \frac{1}{1 - \left( \frac{\delta}{r} \right)}$$

Entonces, si el valor de  $\tau^2 = 6.8$  estimado anteriormente, es ahora atribuido completamente al efecto de la rugosidad superficial, se obtiene que  $\delta/r \approx 0.6$  para todas las capas porosas estudiadas aquí. Este valor aunque es muy elevado, también es razonable, teniendo en cuenta el aspecto de los capilares observados en la Figura 9.1.

El resultado general presentado aquí, es que las características nanoscópicas de las matrices porosas conducen a una reducción considerable de la velocidad de llenado, en relación con los valores predichos con el radio de poros obtenidos de las imágenes SEM. Desde el punto de vista del modelo fluidodinámico, este efecto está condensado dentro del tiempo característico  $t_{\text{llen}}$ , ya sea a través del factor  $\tau^2$ , o alternatively en el factor  $(1 - \delta/r)^{-2}$ . Por lo tanto, la reducción de la velocidad de llenado puede ser atribuida completamente al parámetro de tortuosidad de los poros, o bien a un radio efectivo reducido; aunque es altamente probable que la situación real involucre una combinación de ambos efectos simultáneamente.

Estos resultados fueron presentados en la 95ta. *Reunión Nacional de Física* realizada en la ciudad de Malargüe, Argentina, 2010, en el *Simpósio Matéria 2010* organizado en Río de Janeiro, Brasil, 2010, y en el *Pan-American Advanced Studies Institute —PASI— 2011 in Scalable and Functional Nanomaterials* realizado en San José, Costa Rica, 2011. El trabajo fue publicado en *Langmuir* 27(5):2067–2072, 2011 [17].

### §9.5. Conclusiones

Se presentó un nuevo método para medir el llenado capilar de membranas de silicio poroso nanoestructurado basado en la interferometría de un láser. La técnica experimental es relativamente simple de implementar, genera resultados altamente reproducibles, las mediciones requieren de unos pocos milisegundos, y el volumen de las muestras líquidas consumidas están en el orden de los microlitros.

Se propuso un modelo de llenado capilar en el marco de la fluidodinámica clásica, que representa apropiadamente los datos experimentales en todo el rango de medición. Los parámetros desconocidos del modelo son el radio hidráulico promedio y la tortuosidad de los poros. Una vez que estos parámetros se caracterizan mediante el ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto, el método puede utilizarse fácilmente para determinar las propiedades del fluido, tales como la viscosidad y la tensión superficial. Por otro lado, empleando un líquido conocido, se puede obtener información de la morfología de la capa porosa —tortuosidad y tamaño característico—. Se debe notar que el radio hidráulico medio estimado coincide cuantitativamente muy bien con los resultados del análisis de las imágenes SEM.

El empleo de este método, que involucra la técnica experimental y el modelo fluidodinámico, en aplicaciones de nanofluídica, es una estrategia muy prometedora que merece estudios futuros.

### A9. Apéndice: Extensión del modelo fluidodinámico a una matriz porosa

En este apéndice se describe una manera simple de ampliar el modelo fluidodinámico de un solo capilar —Ecuación (9.1)— a un conjunto de capilares que conforman una matriz porosa, como lo es una película de silicio poroso.

Considerar un conjunto de capilares, caracterizados por un radio hidráulico promedio y una tortuosidad particular. Teniendo en cuenta las diferentes geometrías de los capilares presentes, el caudal a través de la película porosa se puede expresar como

$$Q = \sum_i n_i v_i A_i \quad (\text{A9.1})$$

donde  $n_i$  es el número de poros con área transversal  $A_i$ , y velocidad del fluido  $v_i$ . La velocidad del fluido en un poro simple se puede incluir de acuerdo a la Ecuación (9.1), con valores efectivos de la longitud  $d_{\text{ef}}$ . Incluso, se puede introducir la tortuosidad  $\tau$ , definida como el cociente entre la distancia real que viaja el fluido en los poros, dividida la distancia ideal que recorre el fluido en la dirección  $x$ . Esto es,  $\tau = d_{\text{ef}}/d = x_{\text{ef}}$ . Además, para tener en cuenta las geometrías de los distintos poros, el radio  $r$  se debe reemplazar en la Ecuación (9.1), por el radio hidráulico  $r_{h,i} = 2 A_i / \mathcal{P}_i$ . [21]. Luego, la Ecuación (A9.1) resulta

$$Q = \frac{1}{8 \mu \tau^2 x} \left[ 2 \sigma \cos \theta \sum_i n_i r_{h,i} A_i - \left( \frac{p_0 x}{d - x} \right) \sum_i n_i r_{h,i}^2 A_i \right]. \quad (\text{A9.2})$$

Con referencia a la presión de Laplace, esta aproximación supone implícitamente que el menisco presenta un radio de curvatura unitario dado por  $r_{h,i} / \cos \theta$ , y que  $\theta$  es independiente de la geometría del capilar. En el término que corresponde a la compresión de aire, se supone que  $p_0$  es la misma dentro de todos los capilares, teniendo en cuenta que los poros están de alguna manera interconectados en la matriz porosa.

Durante el proceso de llenado, se observa que el fluido avanza en un frente plano con una velocidad  $dx/dt$  —Figura 9.3—, el cual se mide en el experimento sobre un área transversal que abarca varios poros de la película. En consecuencia, la conservación de masa indica que el caudal macroscópico también se puede expresar como

$$Q = \frac{dx}{dt} \sum_i n_i A_i. \quad (\text{A9.3})$$

Eliminando  $Q$  de las expresiones (A9.1) y (A9.2), la velocidad del fluido queda determinada por la relación

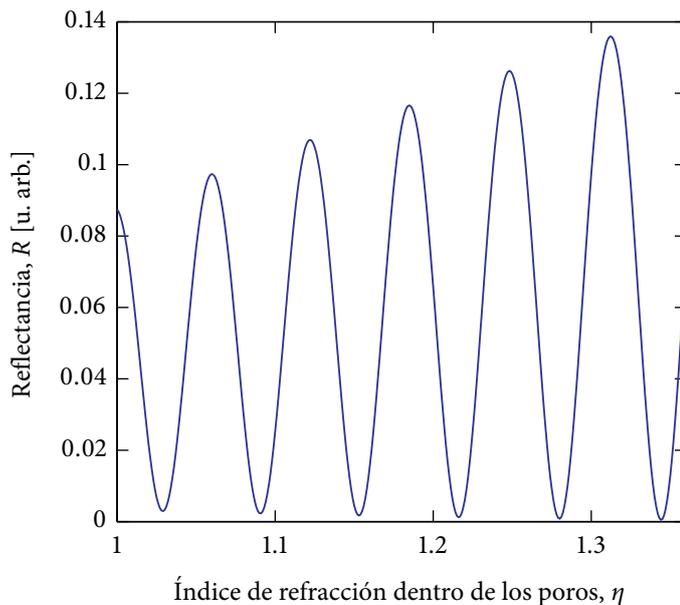
$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2 \mu \tau x} \left[ \sigma \cos \theta \frac{\sum_i n_i r_{h,i} A_i}{\sum_i n_i A_i} - \left( \frac{p_0 x}{d - x} \right) \frac{\sum_i n_i r_{h,i}^2 A_i}{\sum_i n_i A_i} \right],$$

que es exactamente la Ecuación (9.2) con las siguientes definiciones:

$$\langle r_h \rangle = \frac{\sum_i n_i r_{h,i} A_i}{\sum_i n_i A_i} = \frac{2 \sum_i \left( \frac{n_i A_i^2}{\mathcal{P}_i} \right)}{\sum_i n_i A_i} \quad (\text{A9.4})$$

$$\langle r_h^2 \rangle = \frac{\sum_i n_i r_{h,i}^2 A_i}{\sum_i n_i A_i} = \frac{4 \sum_i \left( \frac{n_i A_i^3}{\mathcal{P}_i^2} \right)}{\sum_i n_i A_i}. \quad (\text{A9.5})$$

Estas expresiones son también útiles para determinar el radio hidráulico promedio de las imágenes SEM, donde los valores  $\mathcal{P}_i$  y  $A_i$  pueden ser extraídos en forma estadística de un número significativo de poros usando un programa de computación convencional para el análisis de imágenes.



**Figura B9.1:** Simulación del proceso de llenado de una capa de SP con líquido. Se observa la reflectancia obtenida utilizando en el cálculo una capa de SP con espesor de  $7.22 \mu\text{m}$  y porosidad igual a 61.4 %. Se distingue un patrón de interferencia con una frecuencia constante con el crecimiento del índice de refracción.

## B9. Apéndice: Modelos alternativos de llenado de poros

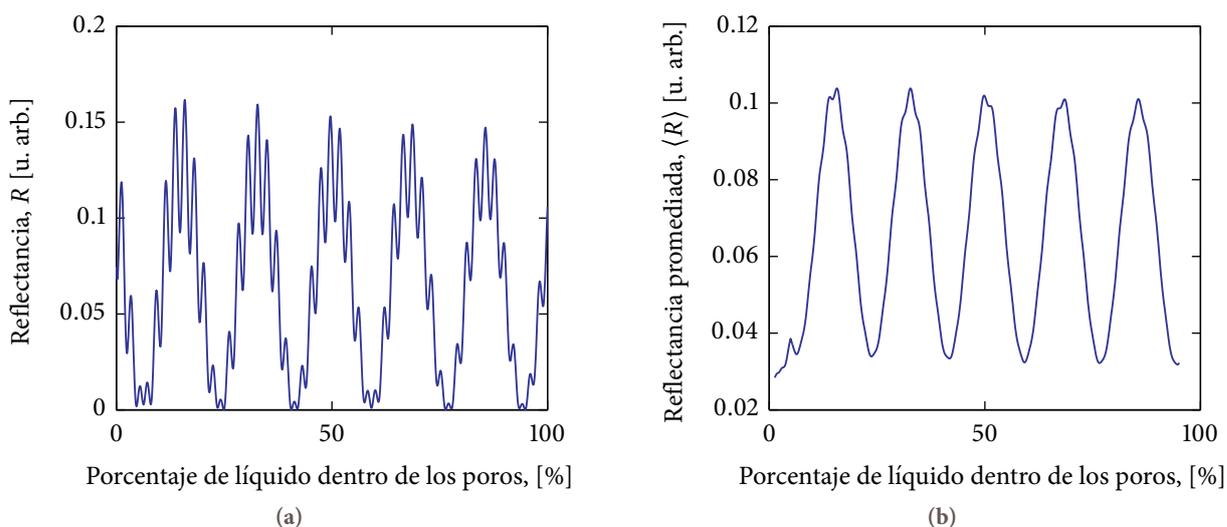
Para tratar de interpretar lo que ocurre con la medición del proceso de imbibición en las capas porosa, se estudiaron varios modelos teóricos considerando las diferentes maneras en las que puede ocurrir dicho proceso. En el Capítulo 9 se describió el modelo que mejor representa el conjunto de medidas, sin embargo, existen otros modelos que pueden ser de utilidad de acuerdo la matriz porosa tenga ciertas características. A continuación se discuten algunos aspectos generales de los modelos pensados durante el trabajo para entender la dinámica de llenado en las capas de silicio poroso.

### B9.1. Modelo I

El primer modelo supone que el proceso de llenado capilar ocurre como si la cantidad de alcohol creciera uniformemente en todas las posiciones dentro de la capa, llenando los poros de manera gradual. Para ello, el índice de refracción dentro de los poros debe aumentar en forma paulatina modificando el espesor óptico de toda la capa en cada instante de tiempo. En la Figura B9.1 se observa la reflectancia a medida que aumenta el índice de refracción dentro de los poros de una película porosa de  $7.22 \mu\text{m}$  de espesor y 61.4 % de porosidad. Para el cálculo se supuso el medio efectivo de Looyenga-Landau-Lifshitz descrito en el Capítulo 5 y se utilizó luz monocromática de longitud de onda  $\lambda = 675 \text{ nm}$  polarizada tipo s. Se puede observar en la Figura B9.1 que el cálculo presenta una frecuencia de oscilación constante, a diferencia de lo que ocurre con el modelo de Lucas-Washburn discutido en el Capítulo 9. Además, la forma del espectro sugiere que la reflectancia siempre crece de acuerdo a este modelo, lo cual no es consistente con las mediciones.

### B9.2. Modelo II

El segundo modelo propuesto supone que el líquido ingresa dentro de los poros como un frente de avance. Dividiendo una sola capa porosa en una gran cantidad de capas más delgadas —subcapas—, entonces se podría considerar que el líquido entra en cada una de estas subcapas al transcurrir el tiempo. De esta manera, se tiene un modelo de dos capas a cada instante de tiempo, en el cual la capa más superficial tiene líquido dentro de los poros, mientras que la más interna tiene aire. En la Figura B9.2a se observa la reflectancia en función de la proporción de alcohol que ingresó dentro de la capa porosa. Pueden apreciarse



**Figura B9.2:** (a) Cálculo del proceso de llenado para el avance del líquido dentro de la capa de SP. SE observan dos frecuencias de oscilaciones, como consecuencia de la interferencia que produce la interfase plana móvil. (b) Ídem (a), pero promediando la reflectancia.

en esta gráfica las oscilaciones con una frecuencia mayor debidas a la interferencia con la interfase móvil que definen las capas porosas mojada y seca. En la Figura B9.2b se presenta el mismo cálculo pero promediando la curva en el eje vertical, donde se ve que las oscilaciones más rápidas desaparecen. Este modelo es el que más se asemeja con aquél descrito en el Capítulo 9. Sin embargo, presentado de esta forma no es suficiente para describir el proceso de llenado capilar.

### B9.3. Modelo III

La propuesta para interpretar los datos de reflectancia es considerar que en el instante inicial tenemos sólo aire dentro de los poros. Para tiempos mayores al inicial la gota alcanza la muestra y el líquido penetra dentro de los poros con una cierta probabilidad que depende del diámetro de cada poro. De acuerdo este diámetro, se puede definir una relación espacial del índice de refracción mediante la ecuación de Lucas-Washburn [15, 16] y la expresión de medio efectivo de Looyenga-Landau-Lifshitz —LLL— para tres medios.

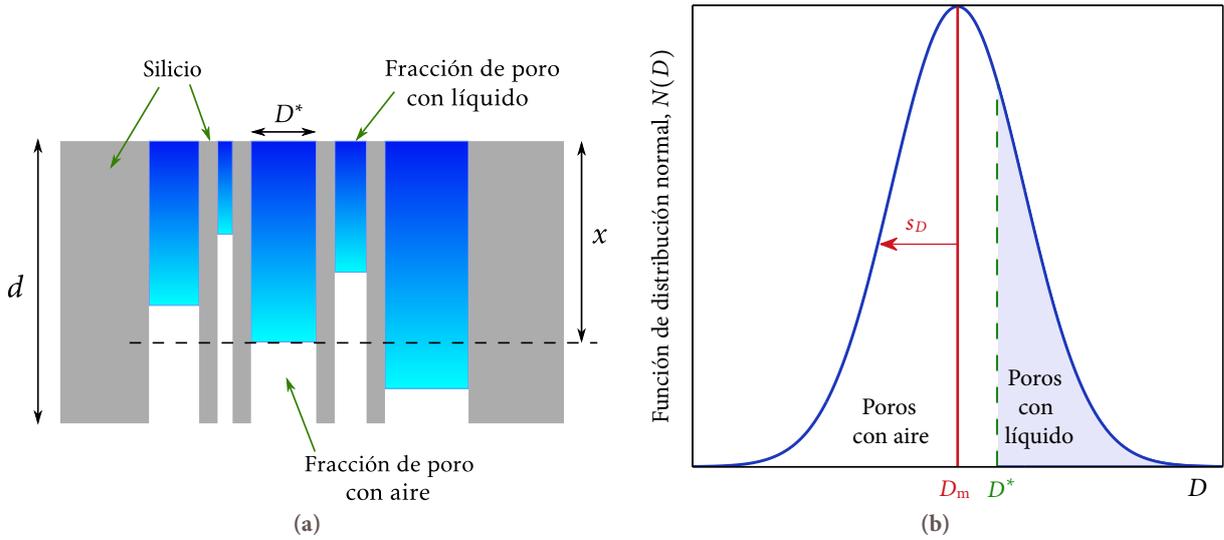
Entonces, la pregunta es, ¿cuál es el índice de refracción en cada posición  $x$  dentro la capa en un tiempo  $t$ ? En la Figura B9.3a se observa un esquema en el cual se muestra que los poros de mayor diámetro se llenan más rápido que aquellos de menor diámetro. Esto es así de acuerdo a la expresión de Lucas-Washburn:

$$D^* = \frac{4 \mu x^2}{\sigma t}, \quad (\text{B9.6})$$

donde  $\sigma$  es la tensión superficial,  $t$  el tiempo y  $\mu$  la viscosidad. El parámetro  $D^*$  es un tamaño de poro característico, el cual determina que los poros con un tamaño mayor que  $D^*$  están llenos de líquido hasta una posición  $\geq x$ . De acuerdo a esta última expresión, los tubos con  $D < D^*$  contienen aire y líquido, mientras que aquellos con  $D > D^*$  están completamente llenos de líquido, a la posición  $x$ .

En la Figura B9.3b se observa un esquema de una distribución normal en función del diámetro de los poros  $D$ . El diámetro de los poros está definido de acuerdo a la Ecuación (B9.6) para cada posición  $x$  dentro de la capa porosa, mientras que el índice de refracción efectivo  $\eta_{\text{ef}}$  se puede expresar con la regla de medio efectivo de LLL para tres medios de la siguiente manera:

$$\eta_{\text{ef}}^{2/3} = \eta_1^{2/3} f_1 + \eta_2^{2/3} f_2 + \eta_3^{2/3} f_3,$$



**Figura B9.3:** (a) Esquema de la penetración del líquido dentro de los poros con una distribución de diámetro de poros, de acuerdo al modelo propuesto. Se observa que la velocidad de llenado de los poros aumenta con el diámetro de los mismos. El espesor de la capa porosa es  $d$ . (b) Esquema que representa la velocidad de llenado de los poros dentro de la capa de acuerdo al diámetro de poro  $D$ . Cuando  $D \geq D^*$ , los poros tienen líquido hasta una posición mayor o igual que  $x$ .

donde  $\eta_i$  es el índice de refracción y  $f_i$  es la proporción del medio  $i$  en la mezcla silicio —  $i = 1$ —, aire —  $i = 2$ — y líquido —  $i = 3$ —. Matemáticamente las fracciones, a cada instante de tiempo, están dadas por:

$$f_1 = 1 - f_2 - f_3 = 1 - p \tag{B9.7a}$$

$$f_2 = p \int_0^{D^*} N(D) dD \tag{B9.7b}$$

$$f_3 = p \int_{D^*}^{\infty} N(D) dD \tag{B9.7c}$$

donde  $p$  es la porosidad, que es la máxima proporción de llenado de los canales. Con estas expresiones realizamos el cálculo del índice de refracción efectivo para cada tiempo y posición  $x$  incrementando la fracción de llenado de los poros de acuerdo a la distribución de diámetros.

Dentro del Modelo III, se supone que la fracción de llenado es proporcional al cambio de espesor óptico en cada instante de tiempo dentro de la membrana porosa. Por lo tanto, a medida que ingresa líquido dentro de los poros el índice de refracción efectivo de la capa aumenta gradualmente con el tiempo.

La forma de modelar la dinámica de llenado queda determinada por el cambio de espesor óptico. De manera que, el índice de refracción efectivo de la película a distintos tiempos, se correlaciona con el avance del líquido dentro de los poros con diferentes diámetros, a través de la siguiente expresión:

$$F(t) = \frac{\int_0^d \eta_{ef}(x, t) dx - F_{\min}}{F_{\max} - F_{\min}},$$

donde  $F_{\min}$  y  $F_{\max}$  representan los valores de espesores ópticos mínimo —igual al espesor óptico de la capa de silicio porosa con aire a tiempo inicial— y máximo —igual al espesor óptico de la capa de silicio porosa con líquido a tiempo final—, respectivamente. A través de las expresiones (B9.7) se puede observar que el modelo depende fuertemente de la distribución de diámetros de poros que se utilice. En la Figura B9.4 se presenta la simulación de la respuesta óptica obtenida para el Modelo III, utilizando una distribución gaussiana de poros.

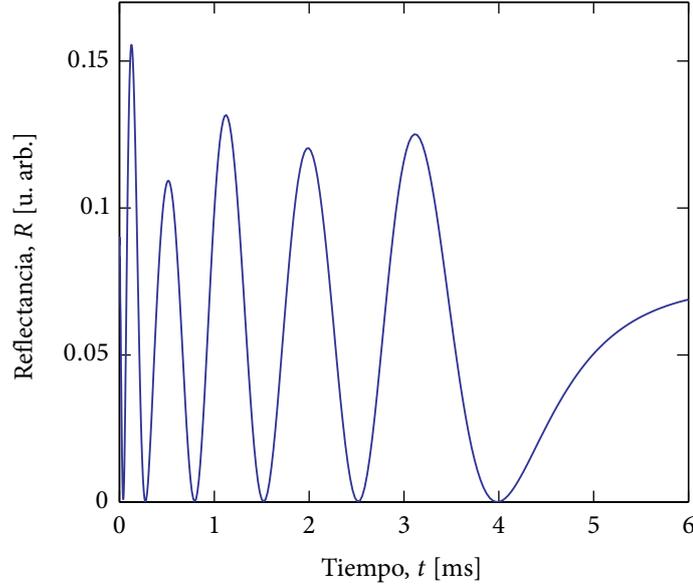


Figura B9.4: Simulación del proceso de llenado de poros con una distribución gaussiana.

#### B9.4. Modelo IV

De acuerdo a lo descrito en el Capítulo 9 y en el Apéndice A9, la mejor representación del parámetro de tamaño —sea radio o diámetro— es conveniente expresarla pesada con el área de cada poro. Con esta idea, se propusieron dos modelos equivalentes —uno continuo y otro discreto— en los cual se determina la fracción de llenado a partir de los parámetros morfológicos de la película porosa. Aquí solo se presentará el modelo continuo, puesto que el discreto es equivalente.

Suponer que el diámetro medio  $D_m$  representa el diámetro medio de la distribución pesada con el área total, dado por:

$$D_m = \int_0^{\infty} N_A(D) D dD = 1 + \frac{\exp\left(-\frac{1}{2s_D^2}\right) \sqrt{\frac{2}{\pi}} s_D}{1 + \operatorname{erf}\left[\frac{1}{\sqrt{2}s_D}\right]}, \quad (\text{B9.8})$$

La fracción de llenado en la posición  $x$  se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

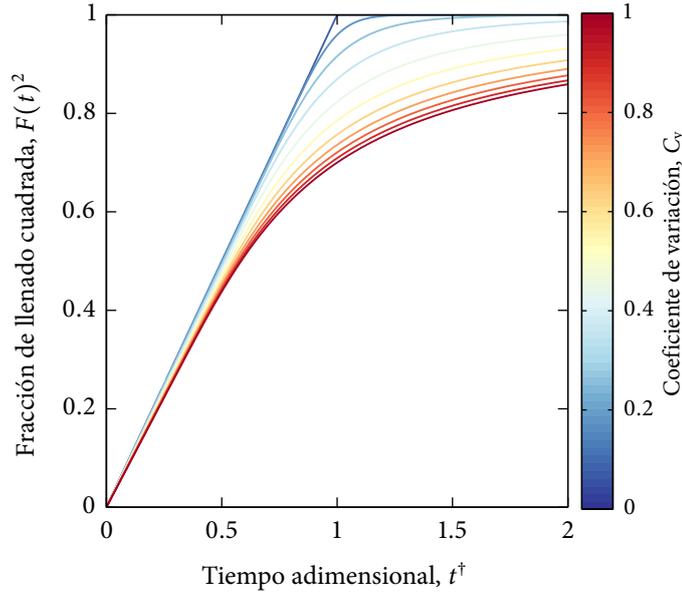
$$f(x, t) = \frac{\int_{D^*}^{\infty} N(D) A dD}{\int_0^{\infty} N(D) A dD}, \quad (\text{B9.9})$$

donde  $A$  es el área transversal de cada poro, y el denominador completo de (B9.9) representa el área total de poros  $A_T$ . A su vez, la fracción de llenado total será:

$$F(t) = \frac{\int_0^d f(x, t) dx}{\int_0^d dx} = \frac{1}{d} \int_0^d f(x, t) dx. \quad (\text{B9.10})$$

Introduciendo la variable adimensional  $x^\dagger = x/d$ , entonces la Ecuación (B9.10) resulta:

$$F(t) = \int_0^1 f(x^\dagger, t) dx^\dagger. \quad (\text{B9.11})$$



**Figura B9.5:** Cálculo de la fracción de llenado —Ecuación (B9.15)— para distintos valores de  $C_v$ . Con la forma en que se normaliza la función de probabilidad elegida, los valores de  $C_v > 1$  no tienen sentido.

Reemplazando en la expresión anterior  $f(x^\dagger, t)$  por la Ecuación (B9.9), se obtiene lo siguiente:

$$F(t) = \int_0^1 \left[ \frac{1}{A_T} \int_{D^*}^{\infty} N(D) A \, dD \right] dx^\dagger, \quad (\text{B9.12})$$

donde ahora,

$$D^* = \frac{4 \mu d^2 (x^\dagger)^2}{\sigma t}.$$

Si definimos la cantidad  $N_A(D) = [N(D) A]/A_T$ , como la probabilidad de que eligiendo un punto al azar en un poro, este poro tenga diámetro  $D$ , la Ecuación (B9.12) se reescribe como:

$$F(t) = \int_0^1 \left[ \int_{D^*}^{\infty} N_A(D) \, dD \right] dx^\dagger. \quad (\text{B9.13})$$

Si se introduce la variable adimensional  $D^\dagger = D/D_m$ , junto con  $N_A(D) = N_A^\dagger(D^\dagger)/D_m$ , y teniendo en cuenta el cambio de variable  $dD^\dagger = dD/D_m$ , la expresión (B9.13) resulta:

$$F(t) = \int_0^1 \left[ \int_{(x^\dagger)^2/t^\dagger}^{\infty} N_A^\dagger(D^\dagger) \, dD^\dagger \right] dx^\dagger. \quad (\text{B9.14})$$

Integrando (B9.14) se obtiene:

$$F(t) = \int_0^1 \frac{1 + \operatorname{erf} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2} t C_v} \left[ t + (x^\dagger)^2 \left( \frac{\exp\left(-\frac{1}{2 C_v^2}\right) \sqrt{\frac{2}{\pi}} C_v}{\operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{2} C_v}\right) - 2} - 1 \right) \right] \right\}}{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{2} C_v}\right)} dx^\dagger. \quad (\text{B9.15})$$

donde se introdujeron las variables adimensionales de tiempo  $t^\dagger = (t D_m \sigma \cos \theta)/(4 \mu d^2)$ , y el coeficiente de variación  $C_v = s_D/D_m$ . En la Figura B9.5 se observa el cálculo de la Ecuación (B9.15), para distintos

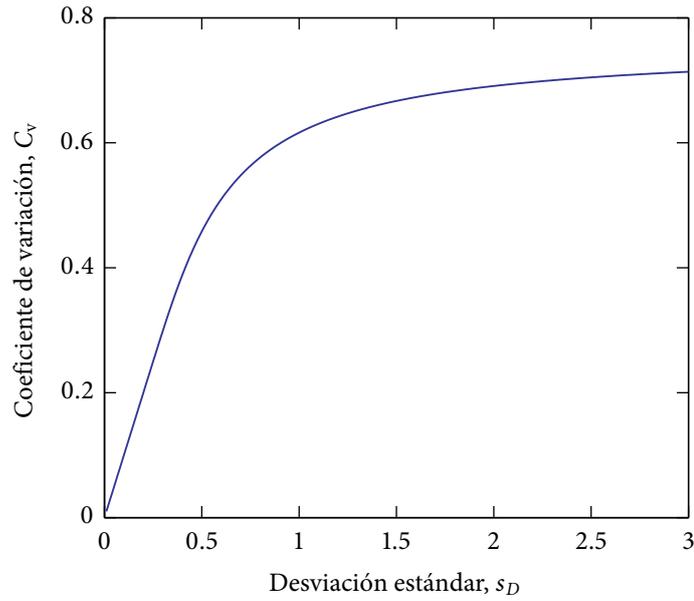


Figura B9.6: Relación entre el coeficiente de variación y la desviación estándar.

valores de  $C_v$ . Se puede notar que la pendiente de partida de las fracciones de llenado son idénticas, y las mismas dependen sólo de la media de la distribución utilizada, sin depender de la desviación.

En la Figura B9.6 se puede observar que la relación entre el coeficiente de variación  $C_v$  y la desviación estándar  $s_D$  es lineal, para valores de  $s_D$  relativamente bajos. Una desviación mayor que la media de la distribución — $D_m$ — no tiene sentido de la forma en que se eligió normalizar la distribución de probabilidad.

De acuerdo a este modelo, es evidente que la fracción de llenado en función del tiempo, se puede analizar empleando solo las características de la distribución de tamaños de poros.

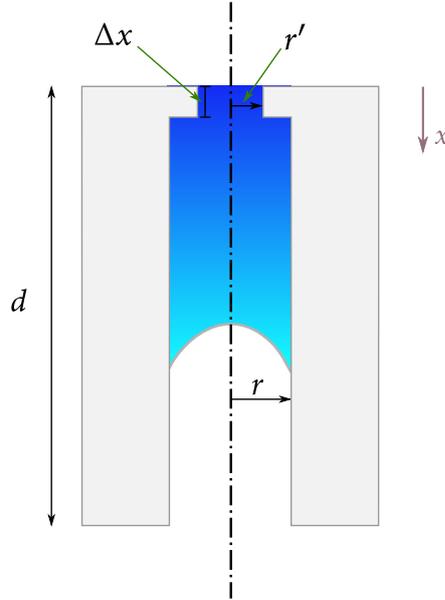


Figura C9.7: Esquema de un canal cilíndrico con radio  $r$  y longitud  $d$ , con una pequeña perturbación inicial de menor radio  $r'$  y espesor  $\Delta x$ .

### C9. Apéndice: Efecto de la reducción del tamaño del canal en la velocidad del fluido

En el Capítulo 5 se discutió la existencia de una pequeña capa de distinta porosidad resultante del proceso de anodizado de las películas de SP. En algunas situaciones esto podría dificultar la interpretación de las mediciones de la dinámica de llenado en los poros. Si bien la existencia de esa capa es real, los experimentos presentados en este capítulo son consistentes con los modelos propuestos. Aquí se formula una modificación del modelo de Lucas-Washburn cuando se tiene una pequeña restricción en la entrada de los poros.

Considerar el esquema de la Figura C9.7, donde se muestra un canal cilíndrico de radio  $r$ , y longitud  $d$ . La región inicial o superficial del tubo presenta un radio diferentes  $r'$ , menor que el del resto del tubo. El espesor de este defecto es de tamaño  $\Delta x$ . El líquido fluye en la dirección  $x$ , impulsado por fuerzas capilares.

El balance de fuerzas presentado en el Capítulo 9, suponiendo solo el efecto de las fuerzas viscosas y capilares para no perder claridad en el análisis, resulta:

$$\frac{8 \mu x \, dx}{r^2 \, dt} = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r}.$$

Si se introduce el efecto del estancamiento por la reducción del radio en la zona inicial del canal, la expresión anterior se modifica de la siguiente manera:

$$8 \mu \left[ \frac{x}{r^2} + \frac{\Delta x}{(r')^2} \right] \frac{dx}{dt} = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r}. \quad (\text{C9.16})$$

Suponiendo que tanto  $\Delta x$  como  $r'$  son muy pequeños, se define  $\Delta x' = \Delta x / (r')^2$ . Luego, la Ecuación (C9.16), después de algunas simplificaciones, queda:

$$\mu \left( \frac{x}{r^2} + \Delta x' \right) \frac{dx}{dt} = \frac{\sigma \cos \theta}{4} r. \quad (\text{C9.17})$$

Introduciendo las variables adimensionales del modelo presentado en el capítulo,

$$x^* = \frac{x}{d}, \quad t^* = \frac{t}{\frac{2 \mu d^2}{r \sigma \cos \theta}},$$

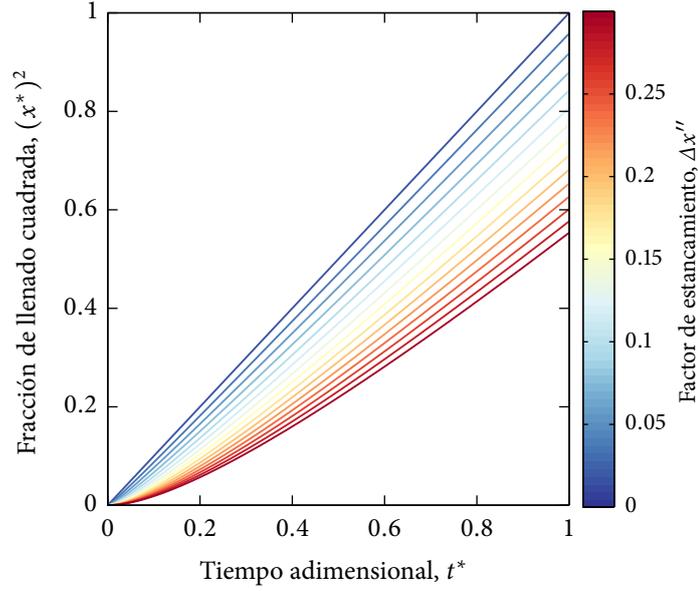


Figura C9.8: Fracción de llenado cuadrada en función del tiempo, para distintos tamaños del factor de estancamiento  $\Delta x''$ .

se obtiene la ecuación adimensional siguiente:

$$2(x^* + \Delta x'') \frac{dx^*}{dt^*} = 0, \quad (\text{C9.18})$$

donde

$$\Delta x'' = \frac{\Delta x' r^2}{d} = \frac{r^2 \Delta x}{(r')^2 d}.$$

Resolviendo la Ecuación (C9.18), se obtiene la fracción de llenado de un capilar con una restricción inicial al flujo de líquido en función del tiempo:

$$x^*(t^*) = (t^* + (\Delta x'')^2)^{1/2} - \Delta x'' = \left\{ t^* + \left[ \frac{r^2 \Delta x}{(r')^2 d} \right]^2 \right\}^{1/2} - \frac{r^2 \Delta x}{(r')^2 d}.$$

Esta solución indica que una reducción del radio del tubo al inicio del proceso de llenado, desplazará las mediciones hacia mayores tiempos, respecto de los valores clásicos dados por el modelo de Lucas-Washburn. Analizando los límites de la solución, se observa que  $x^* = 1$ , cuando  $t^* = 1 + 2\Delta x''$ , y que cuando  $\Delta x'' \rightarrow 0$ , se recupera el régimen clásico,  $x^* \rightarrow \sqrt{t^*}$ . En la Figura C9.8 se pueden observar claramente estos dos límites, junto con la tendencia de la fracción de llenado con el factor  $\Delta x''$ .

## Referencias — 9

- [1] A. M. Rossi, L. Wang, V. Reipa, and T. E. Murphy. Porous silicon biosensor for detection of viruses. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(5):741 – 745, 2007. doi:10.1016/j.bios.2007.06.004.
- [2] 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.
- [3] J. C. T. Eijkel and A. van den Berg. Nanofluidics: what is it and what can we expect from it? *Microfluidics and Nanofluidics*, 1:249–267, 2005. doi:10.1007/s10404-004-0012-9.
- [4] A. van den Berg and M. Wessling. Nanofluidics: Silicon for the perfect membrane. *Nature*, 1:726, 2007. doi:10.1038/445726a.
- [5] M. L. Kovarik and S. C. Jacobson. Nanofluidics in lab-on-a-chip devices. *Analytical Chemistry*, 81(17):7133–7140, 2009. doi:10.1021/ac900614k.
- [6] A. Han, G. Mondin, N. G. Hegelbach, N. F. de Rooij, and U. Staufer. Filling kinetics of liquids in nanochannels as narrow as 27 nm by capillary force. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(1):151 – 157, 2006. doi:10.1016/j.jcis.2005.06.037.
- [7] J. Haneveld, N. R. Tas, N. Brunets, H. V. Jansen, and M. Elwenspoek. Capillary filling of sub-10 nm nanochannels. *Journal of Applied Physics*, 104(1):014309, 2008. doi:10.1063/1.2952053.
- [8] S. Gruener, T. Hofmann, D. Wallacher, A. V. Kityk, and P. Huber. Capillary rise of water in hydrophilic nanopores. *Physical Review E*, 79(6):067301, 2009. doi:10.1103/PhysRevE.79.067301.
- [9] V. N. Phan, N.-T. Nguyen, C. Yang, P. Joseph, L. Djeghlaf, D. Bourrier, and A.-M. Gue. Capillary filling in closed end nanochannels. *Langmuir*, 26(16):13251–13255, 2010. doi:10.1021/la1010902.
- [10] M. Radiom, W. Chan, and C. Yang. Capillary filling with the effect of pneumatic pressure of trapped air. *Microfluidics and Nanofluidics*, 9:65–75, 2010. doi:10.1007/s10404-009-0527-1.
- [11] P. Abgrall and N.-T. Nguyen. Nanofluidic devices and their applications. *Analytical Chemistry*, 80(7):2326–2341, 2008. doi:10.1021/ac702296u.
- [12] H. Kusumaatmaja, C. M. Pooley, S. Girardo, D. Pisignano, and J. M. Yeomans. Capillary filling in patterned channels. *Physical Review E*, 77(6):067301, 2008. doi:10.1103/PhysRevE.77.067301.
- [13] K. M. van Delft, J. C. T. Eijkel, D. Mijatovic, T. S. Druzhinina, H. Rathgen, N. R. Tas, A. van den Berg, and F. Mugele. Micromachined fabry-pérot interferometer with embedded nanochannels for nanoscale fluid dynamics. *Nano Letters*, 7(2):345–350, 2007. doi:10.1021/nl062447x.
- [14] J. Oh, T. Faez, S. de Beer, and F. Mugele. Capillarity-driven dynamics of water–alcohol mixtures in nanofluidic channels. *Microfluidics and Nanofluidics*, 9:123–129, 2010. doi:10.1007/s10404-009-0517-3.
- [15] R. Lucas. Ueber das zeitgesetz des kapillaren aufstiegs von flüssigkeiten. *Kolloid-Z.*, 23:15, 1918.
- [16] E. W. Washburn. The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 17(3):273–283, 1921. doi:10.1103/PhysRev.17.273.
- [17] L. N. Acquaroli, R. Urteaga, C. L. A. Berli, and R. R. Koropecski. Capillary filling in nanostructured porous silicon. *Langmuir*, 27(5):2067–2072, 2011. doi:10.1021/la104502u.
- [18] Z. Knittl. *Optics of Thin Films (An Optical Multilayer Theory)*. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [19] M. N. Popescu, J. Ralston, and R. Sedev. Capillary rise with velocity-dependent dynamic contact angle. *Langmuir*, 24(21):12710–12716, 2008. doi:10.1021/la801753t.
- [20] B. Henrich, C. Cupelli, M. Santer, and M. Moseler. Continuum concepts in nanoscale capillary impregnation. *New Journal of Physics*, 10(11):113022, 2008. doi:10.1088/1367-2630/10/11/113022.
- [21] F. M. White. *Viscous Fluid Flow*. McGraw-Hill, Inc., New York, 1974.
- [22] D. R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press LLC, New York, 2003.
- [23] 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.
- [24] R. R. Koropecski, R. D. Arce, and J. A. Schmidt. Photo-oxidation effects in porous silicon luminescence. *Physical Review B*, 69(20):205317, May 2004. doi:10.1103/PhysRevB.69.205317.
- [25] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*, volume 1. Oxford University Press, UK, 1992.
- [26] M. R. Stukan, P. Ligneul, J. P. Crawshaw, and E. S. Boek. Spontaneous imbibition in nanopores of different roughness and wettability. *Langmuir*, 26(16):13342–13352, 2010. doi:10.1021/la101995t.

# Capítulo 10

## Estudio de oxidación de silicio poroso nanoestructurado

### §10.1. Introducción

La eficiente luminiscencia del silicio poroso —SP— preparado por métodos electroquímicos es una materia de gran interés desde el reporte de luminiscencia de Canham [1] en 1990. En el Capítulo 2 se vio que el SP se caracteriza por una gran área específica, lo que le confiere al material una reactividad significativa y, consecuentemente, una fuerte dependencia de las propiedades químicas del ambiente. Por otra parte, se mencionó que aunque estas características son muy atractivas para aplicaciones de sensado, también conducen a un comportamiento inestable del material en el tiempo. Para utilizar el SP en un dispositivo de sensado, es necesario que el material sea controlable y predecible en el tiempo. Para ello, una propuesta es la estabilización de las capas de SP mediante procesos de oxidación. Hasta el momento se han publicado varios métodos de oxidación y se ha realizado un considerable esfuerzo por entender los mecanismos de oxidación del material, para estabilizar la luminiscencia y otras propiedades del SP [2, 3]. Dentro de ellos, la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier —FTIR, del inglés *Fourier Transform Infrared*— es una de las principales técnicas usadas para el estudio de estos procesos.

La escala del tamaño y otras características de la estructura del SP dependen de las condiciones de anodizado, tal como se describió en los Capítulos 2 y 5. La fotoluminiscencia está presente en películas de SP con nanoestructuras en el orden de los pocos nanómetros. El pequeño tamaño de estas nanoestructuras inducen comportamientos peculiares sobre las características del espectro de luminiscencia del SP. En particular, el efecto de confinamiento cuántico ensancha la banda electrónica prohibida —*gap*— del SP con la consecuente reducción de portadores térmicamente promovidos. Esta reducción imposibilita el proceso de oxidación, el cual ocurre siempre que existan intercambios de cargas [4, 5]. Por lo tanto, este fenómeno impone la condición de que las estructuras de menor tamaño se oxidan siguiendo una cinética más lenta que aquellas estructuras con escalas mayores. Otro efecto de la nanoestructura en el SP es que la presencia de caminos pequeños y tortuosos pueden inducir un proceso limitado por difusión, de forma tal que la cinética de oxidación puede ser controlada a través del proceso más lento entre la reacción química y la difusión. Más adelante se verá que las características de los espectros FTIR del SP se modifican debido al efecto de tamaño, permitiendo esta técnica discriminar los procesos de oxidación de las diferentes estructuras.

En estudios previos sobre la oxidación de SP, los picos que evolucionan en la región de mayores energías de la banda asociada a los modos de estrechamiento —*stretching*— del Si–O–Si fueron asignados a la contribución de los modos longitudinales y transversales ópticos —LO y TO— relacionados con las vibraciones del tetraedro SiO<sub>4</sub> [6, 7]. Para acoplar modos LO en un cristal uniforme es necesario obtener el espectro IR en la configuración de ángulo de incidencia no normal [8–10]. De otra forma, la dispersión debe estar presente en una subestructura para obtener el componente del campo en la dirección de propagación.

En este capítulo se presenta el estudio de la evolución de los espectros infrarrojos de películas delgadas de silicio poroso durante oxidación térmica, en el rango de 450 a 1300 cm<sup>-1</sup>. Se demuestra que la aparición de los modos LO-TO en los espectros FTIR del SP oxidado se puede interpretar en términos del acoplamiento de los modos de polarización uniforme —modos de Fröhlich—, con una alta sección eficaz de dispersión

en el límite de tamaños nanoscópicos [11]. Los modos IR relacionados con la oxidación del material masivo y la nanoestructura del SP siguen una cinética similar a aquella del silicio amorfo poroso depositado por proyección catódica —*sputtering*— a alta presión [12]. En esta aproximación, la región de alta energía de la banda de los modos de estrechamiento de enlaces Si–O–Si en puentes asociada a los modos de Fröhlich, crece eficientemente durante la oxidación del silicio nanoporoso debido al fenómeno del efecto de tamaño. Empleando la técnica de Análisis de Componentes Principales, se estudia la cinética de evolución de los modos relacionados con la superficie y con el material masivo. Como resultado, se encuentran dos componentes independientes, una de las cuales está relacionada con los modos transversales ópticos asociados al óxido de silicio que cubre las estructuras con escalas grandes, mientras que la segunda está asociada a la oxidación de una distribución de elipsoides prolato con tamaños nanoscópicos.

## §10.2. Materiales y métodos

### §§10.2.1. Fabricación del silicio poroso

Para el estudio de oxidación de películas de SP se fabricaron capas porosas por anodizado electroquímico de obleas de silicio cristalino dopadas tipo p y tipo n con resistividades de  $7\text{--}17 \Omega \cdot \text{cm}$  y  $1\text{--}10 \Omega \cdot \text{cm}$ , respectivamente, en una solución de HF(50 %):EtOH en proporciones 1:2 en volumen, utilizando una densidad de corriente de  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  para todas las capas, durante 20 min. El proceso de anodizado se llevo a cabo utilizando las celdas descritas en el Capítulo 3.

En el Capítulo 2 se mencionó que la disolución del silicio cristalino —Si-c— se produce por la presencia de huecos. Es por ello, que la capa de SP con la oblea de silicio dopada tipo p se fabricó a oscuras, mientras que la correspondiente a la oblea tipo n se preparó bajo un flujo de iluminación de  $140 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  de luz blanca de una lámpara dicróica, para promover mayor cantidad de pares electrón-hueco.

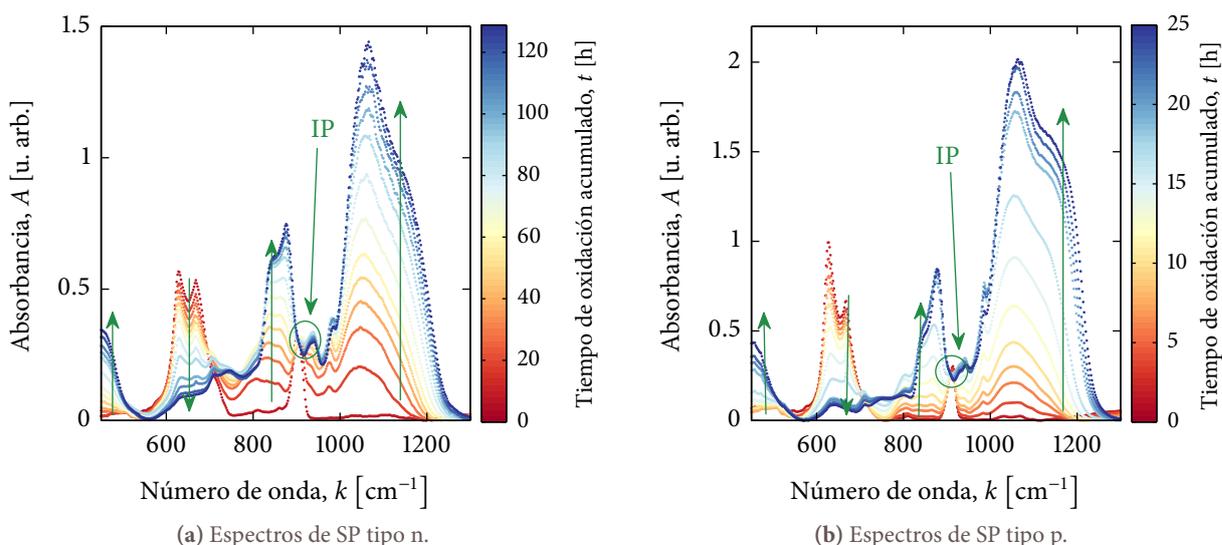
### §§10.2.2. Medición de los espectros IR

Los espectros FTIR de las capas recién preparadas se midieron a incidencia normal. Luego de medido los espectros, las películas de SP tipo n y tipo p, se oxidaron en aire con una serie de recocidos isotérmicos a  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ , respectivamente, con tiempos incrementales. Luego de cada etapa de recocido, se midieron los sucesivos espectros FTIR a temperatura ambiente, y también a incidencia normal. Las capas porosas se mantuvieron a oscuras durante todo el proceso de oxidación, para evitar la fotooxidación —oxidación inducida por luz—.

Para estimar la función del Error Real —RE— en el Análisis de Factores [13], se midió un número considerable de espectros para cada capa de SP oxidada por más de 130 h. En esta situación no se espera ningún cambio en los espectros, más que el propio ruido. Por lo tanto, la función RE correspondiente al primer autovalor para esta última serie de espectros tomados luego de 130 h, se puede comparar con aquella función RE para las series de espectros registrados luego de cada recocido, y obtener así el número de factores independientes. En el Apéndice A10 se describen los elementos del Análisis de Factores.

## §10.3. Tratamiento de datos

Los datos se analizaron mediante la técnica de Análisis de Factores. Este método es posible aplicarlo sólo a fenómenos que tienen un comportamiento lineal. En este trabajo de oxidación se lo aplica a una mezcla de fases: por un lado la fase del material recién fabricado, y por otro los óxidos que crecen en su estructura interior luego de los tratamientos de recocido. Durante el proceso de oxidación pueden surgir problemas de dispersión de la luz, y en consecuencia la señal de línea de base generada por ésta dispersión en los espectros infrarrojos puede cambiar debido a la evolución de la forma y el tamaño de las fases mencionadas. Por otro lado, la dispersión múltiple podría alterar el carácter lineal de la evolución de los espectros, sin embargo, para esta experiencia el tamaño de los centros dispersivos —mucho menores al micrómetro para capas nanoporosas— son menores que la longitud de onda incidente —8 a  $40 \mu\text{m}$ —.



**Figura 10.1:** Evolución de los espectros FTIR para las películas de SP dopadas tipo n y p, durante la oxidación a 100 °C y 200 °C, respectivamente. Las flechas indican el sentido de la evolución de los picos. Se observan los modos asociados a los enlaces de los puentes Si–O–Si: modos de flexión alrededor de 450  $\text{cm}^{-1}$ , deformaciones de hidruros oxidados  $\text{O}_y\text{–SiH}_x$  en 850  $\text{cm}^{-1}$ , y modos de estrechamiento en la banda entre 1000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Además, se ve una banda relacionada con los modos de agitación en 630  $\text{cm}^{-1}$ , y un pico correspondiente a los modos de tijera de los enlaces dihidruros Si–H<sub>2</sub> en 910  $\text{cm}^{-1}$ . En 910  $\text{cm}^{-1}$  aparece un punto isobéptico —IP— que indica la presencia de dos especies distintas correlacionadas en forma cinética.

Esto significa que la variación de la línea de base debida a la dispersión se puede despreciar. Si, además, se considera despreciable la dispersión múltiple, se puede escribir la intensidad de la luz transmitida  $\mathcal{I}_t$  como sigue [14]:

$$\mathcal{I}_t = \mathcal{I}_0 \exp(-\kappa d),$$

donde  $\mathcal{I}_0$  es la intensidad de luz incidente,  $d$  es el espesor de la película, y  $\kappa$  es el coeficiente de extinción. Este último se puede expresar de la siguiente manera:

$$\kappa = \sum_j n_j C_j,$$

donde  $n_j$  es el número de partículas de la fase  $j$  por unidad de volumen, y  $C_j$  es la sección eficaz de extinción. De este modo,  $\kappa$  sigue un comportamiento del tipo de la ley de Beer, que tiene el carácter lineal necesario para la aplicación del Análisis de Factores.

## §10.4. Resultados y discusión

### §§10.4.1. Espectros FTIR

En las Figuras 10.1 se presentan los espectros FTIR de las capas de SP dopadas tipo n y p de las sucesivas medidas en cada etapa de recocido, donde se puede observar el crecimiento de los picos relacionados con la incorporación de oxígeno a las películas porosas. En particular, los modos de flexión —*bending*— alrededor de 450  $\text{cm}^{-1}$ , las deformaciones de hidruros oxidados  $\text{O}_y\text{–SiH}_x$  en 850  $\text{cm}^{-1}$ , y los modos de estrechamiento —*stretching*— de los puentes Si–O–Si en la banda entre 1000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . También se aprecian una banda relacionada con los modos de agitación —*wagging*— en 630  $\text{cm}^{-1}$ , y un pico correspondiente a los modos de tijera —*scissors*— de los enlaces dihidruros Si–H<sub>2</sub> en 910  $\text{cm}^{-1}$  [5, 11, 15]. Se ha demostrado que durante las primeras etapas de fotooxidación, los átomos de oxígeno desplazan a los átomos de hidrógeno en forma preferencial desde los sitios con dihidruros [2]. Aunque la energía de ruptura de los enlaces Si–Si es

menor que aquella correspondiente a los enlaces Si-H — $E(\text{Si-H})$ —, se debe tener en cuenta la formación molecular de  $\text{H}_2$  en el proceso, que usualmente está involucrada en los experimentos de efusión [16, 17]. Por lo tanto, la cantidad real de energía necesaria para superar la barrera de energía<sup>1</sup> — $E_a$ — es:

$$E \geq E_a = 2 E(\text{Si-H}) - E(\text{H-H}),$$

donde  $E(\text{H-H})$  es la energía de formación de  $\text{H}_2$ . Por consiguiente, en lugar de romper un enlace Si-Si, el oxígeno romperá los enlaces Si-H de dos sitios  $\text{SiH}_2$  —cuyas energías de enlaces son más débiles que las de los enlaces Si-H— desplazando el hidrógeno desde cada sitio, y formando una molécula de  $\text{H}_2$ .

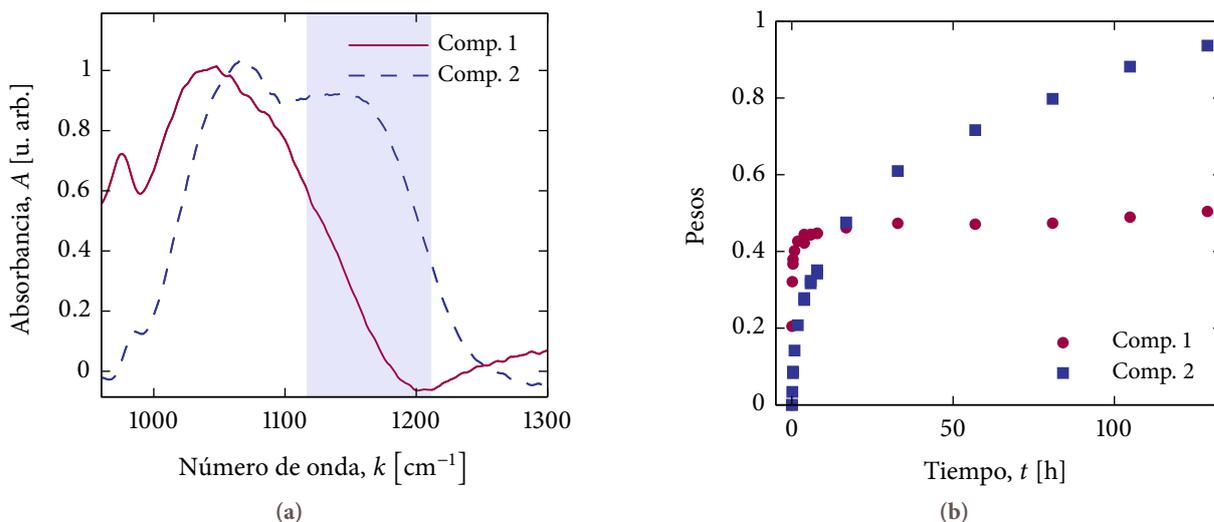
El punto isobéctico alrededor de los  $910 \text{ cm}^{-1}$ , denotado como IP en las Figuras 10.1, indica la presencia de dos especies diferentes correlacionadas por la cinética que participan en la evolución [2]. Una de esas especies está relacionada con las vibraciones de los enlaces Si-H, y su espectro no contiene modos infrarrojos asociados con la presencia de oxígeno. La especie restante, contiene modos relacionados con enlaces de oxígeno —todos ellos en el rango estudiado aquí—, y además, relacionados con los modos de agitación de SiH y  $\text{SiH}_2$ . Una primera conclusión que se puede inferir aquí es que durante el recocido térmico, el oxígeno se incorpora de manera similar a aquella correspondiente a las primeras etapas de la fotooxidación reportada en la Referencia [2]. Entonces, durante la oxidación térmica a  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  para cada tipo de SP, el oxígeno se incorpora a la superficie del silicio desplazando átomos hidrógeno desde la superficie del SP en forma preferencial desde los sitios dihidruro, al menos durante los lapsos de tiempos medidos.

#### §§10.4.2. Análisis de Factores de los espectros FTIR

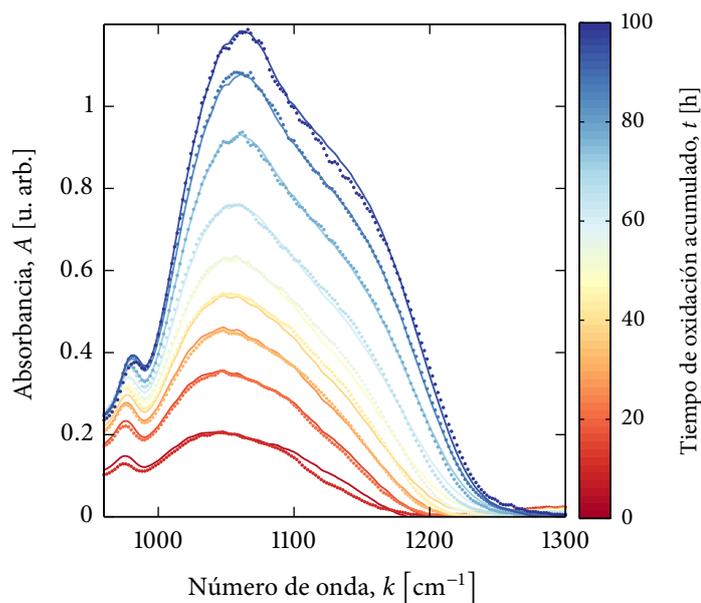
La banda entre  $960$  a  $1300 \text{ cm}^{-1}$  de los espectros FTIR correspondientes a la capa de SP tipo n fueron procesadas utilizando el Análisis de Factores. Empleando el valor de la función RE correspondiente al primer autovalor en el Análisis de Componentes Principales de los siete espectros tomados sin evolución al final del experimento, se obtuvieron dos factores significativos que representan todo el conjunto de espectros medidos de la Figura 10.1a. Esto implica que todos los espectros se pueden reproducir como una combinación lineal de sólo dos espectros [11]. El comportamiento de la cinética de oxidación del SP es similar al estudiado para el silicio amorfo poroso, donde se encontró que los modos superficiales relacionados con las pequeñas estructuras evolucionan durante el recocido de las películas delgadas [12]. Debido a esto, se supone un mecanismo de oxidación similar para ambos casos, esto es, la oxidación de las estructuras más grandes que pasivan rápidamente, y la oxidación lenta de las estructuras con escalas pequeñas. La diferencia en la velocidad de oxidación se supone que está relacionada con la diferencia en la densidad de portadores entre las estructuras con diferentes tamaños. Para estructuras con tamaños característicos de unos pocos nanómetros el efecto de confinamiento cuántico ensancha la banda prohibida, y la tasa de generación térmica de pares electrón-hueco a oscuras es menor que para el caso de estructuras con tamaños mayores. Dado que el proceso de oxidación del silicio requiere de intercambio de carga [4], la velocidad de oxidación para estructuras pequeñas es menor que para las más grandes. Un análisis del comportamiento de la fotoluminiscencia y la evolución de los espectros FTIR durante la iluminación indica que el efecto de tamaño está presente en el SP [5].

Durante las primeras etapas del proceso de oxidación, se supone que la única contribución a la evolución de los espectros proviene de la oxidación rápida de las estructuras grandes. Con esta hipótesis, se obtuvieron los espectros y los pesos de las dos especies participantes, mostradas en las Figuras 10.2. Todos los espectros de la Figura 10.1a se pueden reproducir mediante la combinación lineal de los dos espectros de las componentes de la Figura 10.2a con los pesos correspondientes de la Figura 10.2b. Como se aprecia en la Figura 10.2b, las primeras etapas de la oxidación procede con una rápida evolución de la primera componente, la cual satura luego de unos 5 a 10 min. La segunda componente evoluciona

<sup>1</sup>Denominada energía de activación: es la energía que necesita un sistema antes de poder iniciar un determinado proceso. La energía de activación suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada.



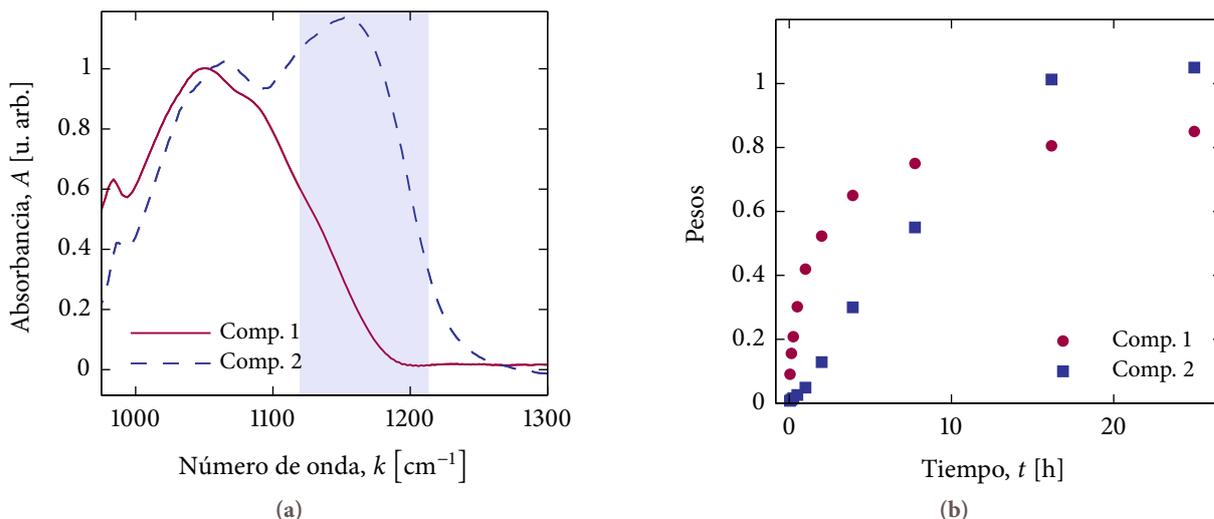
**Figura 10.2:** Resultados del Análisis de Factores de los espectros FTIR de la Figura 10.1a. (a) Espectros de las dos componentes independientes. El área sombreada indica la región donde ocurren los modos de Fröhlich. (b) Evolución de los pesos de las dos componentes de la Figura (a) para la capa porosa dopada tipo n. Los pesos en esta figura muestran la contribución a la combinación lineal que reproduce cada espectro medido.



**Figura 10.3:** Reproducción de espectros de la Figura 10.1a a partir de la combinación lineal de los espectros de las componentes de la Figura 10.2a multiplicados por sus pesos correspondientes de la Figura 10.2b. Las líneas llenas representan la reproducción teórica de cada espectro medido, en línea punteada.

lentamente, aumentando monótonamente. El comportamiento de estas dos componentes sustenta la hipótesis mencionada anteriormente: la cinética de la primera componente está de acuerdo con lo que se espera que ocurra para estructuras grandes que se oxidan en un corto tiempo, y luego se pasivan. La cinética de la segunda componente coincide con lo esperado para una nanoestructura en la que los efectos de confinamiento cuántico ensanchan la banda de energía prohibida, limitando la densidad de portadores y, por lo tanto, la tasa de oxidación.

En la Figura 10.3 se observa la reproducción de espectros de la Figura 10.1a. Se puede ver, por ejemplo, que la reproducción para la película de SP tipo n, a partir de la combinación lineal es relativamente buena,



**Figura 10.4:** Resultados del Análisis de Factores de los espectros de la Figura 10.1b, correspondientes a la capa porosa tipo p. (a) Espectros de las dos componentes independientes que reproducen la evolución de la oxidación térmica. El área sombreada indica la región donde ocurren los modos de Fröhlich. (b) Pesos de las dos componentes que permiten reproducir la evolución de los espectros IR durante la oxidación a 200 °C.

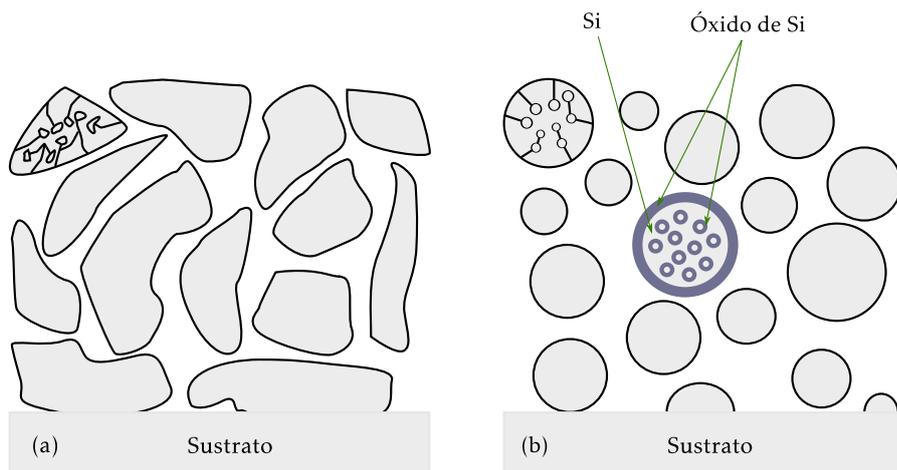
lo que indica que los dos componentes representan de buena manera la evolución temporal de la oxidación térmica.

El Análisis de Factores de los espectros FTIR de la Figura 10.1b para las películas delgadas dopadas tipo p, también conduce a dos factores [11]. Suponiendo hipótesis similares a aquellas empleadas para el caso de las capas dopadas tipo n, se obtuvieron los espectros correspondientes de las dos especies participantes. Estos espectros se pueden observar en la Figura 10.4a. Las formas de los dos espectros independientes son similares a las del SP tipo n. Las discrepancias se pueden atribuir a las diferencias en los tamaños de las nanoestructuras, debidas por ejemplo al cambio de portadores mayoritarios y de resistividad en cada oblea. La evolución de los pesos para cada especie se presenta en la Figura 10.4b. El comportamiento para estas capas, es también parecido a aquel de las películas tipo n, pero con una velocidad de oxidación menor. En realidad, aunque las capas tipo p se oxidaron mediante recocidos de 200 °C, la evolución de los picos relacionados con el oxígeno en los espectros IR es más lenta. En el contexto del modelo de confinamiento puro, este efecto se podría atribuir a que las nanoestructuras del SP fabricadas con obleas tipo p son más pequeñas que las estructuras que resultan de las fabricadas con obleas tipo n.

Comparando los espectros con aquellos de las Referencias [6, 7], se debe notar que estos se desplazan hacia menores números de onda, donde la banda del modo TO se ubica alrededor de los 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Este corrimiento está presente en ambas películas, tanto las dopadas tipo n, como las tipo p. Como las capas porosas fueron medidas con espectrómetros diferentes, por lo tanto, un inconveniente instrumental no es esperable.

#### §§10.4.3. Modos de Fröhlich en silicio poroso

Se ha mencionado previamente que se pueden despreciar los efectos de dispersión debido a que los tamaños de los centros dispersivos son pequeños comparados con la longitud de onda incidente. Sin embargo, en el espectro de absorción de pequeñas partículas se pueden observar características muy particulares que son atribuibles a los modos superficiales. Estas características dependen del valor de la función dieléctrica del material y de la forma y tamaño de las partículas. La eficiencia de absorción de estos modos puede ser igual o aun mayor que las correspondientes a los modos transversales del material masivo —*bulk*—, dependiendo de la forma y el tamaño de las partículas [14]. Para partículas suficientemente pequeñas, el modo superficial de menor orden es el dominante. Este modo de menor orden es uniforme a



**Figura 10.5:** (a) Representación esquemática del silicio nanoporoso. (b) Modelo simplificado representado las estructuras pequeñas como un agregado de esferas de silicio, cubiertas de óxido.

través de toda la partícula, y se lo denomina modo de polarización uniforme o modo de Fröhlich.

La forma de los espectros de las dos componentes —Figuras 10.2a y 10.4a— también sostienen la hipótesis propuesta si se tiene en cuenta el efecto de tamaño. La condición para la excitación de los modos superficiales de primer orden —modos de Fröhlich— se puede obtener de la electrostática. Considerar, en una primera aproximación, que toda la nanoestructura del SP se puede asimilar como un agregado de pequeñas esferas de silicio, gradualmente cubiertas por un manto de óxido, como se esquematiza en el Figura 10.5. Para estas esferas uniformemente cubiertas con un manto de diferente composición, se puede demostrar que la condición de excitación de los modos de Fröhlich es [14]:

$$(\varepsilon_{r,1} + 2 \varepsilon_{r,m})(\varepsilon_{r,2} + 2 \varepsilon_{r,m}) + f (2 \varepsilon_{r,2} + 2 \varepsilon_{r,m})(\varepsilon_{r,1} + \varepsilon_{r,2}) = 0,$$

donde  $\varepsilon_{r,1}$ ,  $\varepsilon_{r,2}$  y  $\varepsilon_{r,m}$  son las partes reales de las funciones dieléctricas —las partes imaginarias son nulas para la frecuencia de excitación— del núcleo, del manto de óxido, y del medio que la rodea, respectivamente, y  $f$  es la fracción del volumen total de la partícula ocupado por el núcleo. Usando valores de  $f$  entre 0.1 y 0.9, se calcularon los números de onda correspondientes a los modos de Fröhlich. Las áreas sombreadas en las Figuras 10.2a y 10.4a muestran que estos modos tienen números de onda en el rango entre 1120 a 1215  $\text{cm}^{-1}$ , donde también se observan picos en las segundas componentes. Las contribuciones para números de onda menores de la misma componente se pueden atribuir al efecto de forma, y además a la presencia de modos TO debido al tamaño significativo de la estructura. La forma general del espectro de la segunda componente se puede asimilar a la oxidación de una distribución de elipsoides prolatos asociados a nanoestructuras. En efecto, si se desprecia el efecto del núcleo, y se suponen esferas perfectas de  $\text{SiO}_2$ , la condición resonante de los modos de Fröhlich en el límite de tamaños despreciables debe tener un número de onda para el cual se satisfaga la relación  $\varepsilon_r = -2 \varepsilon_{r,m}$  [14]. Sin embargo, la condición resonante para elipsoides prolatos está dividida en tres bandas, como se puede ver en la Figura 10.6 [14]. Wang y otros [6] demostraron que la banda de estrechamiento de los puentes Si–O–Si en SP se puede deconvolucionar en cuatro bandas, una de ellas centrada en 1080  $\text{cm}^{-1}$ —cerca del modo TO del Si masivo— y otras tres ubicadas en mayores números de onda. Comparando las Figuras 5 de la Referencia [6], y la Figura 5b de la Referencia [7], con la Figura 10.6, la asignación de las tres bandas de altas energías a los modos de Fröhlich de elipsoides prolatos es evidente. En la Figura 10.7 se presenta el espectro de la componente 2 de la Figura 10.2a, junto con el respectivo ajuste con tres gaussianas. De esta forma, la primera componente de la Figura 10.2a se puede asociar a los modos TO debidos a la oxidación de las estructuras grandes y cuya contribución a los modos de Fröhlich es despreciable. Por otra parte, la segunda componente se puede asignar a la oxidación de nanoestructuras compuestas por elipsoides con formas de prolatos, la cual

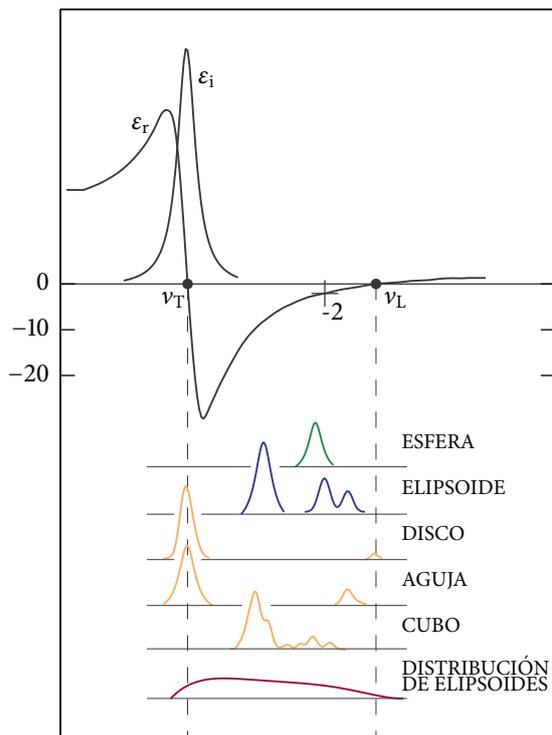


Figura 10.6: Frecuencia de fonones superficiales para partículas de varias formas. Figura adaptada de la Referencia [14].

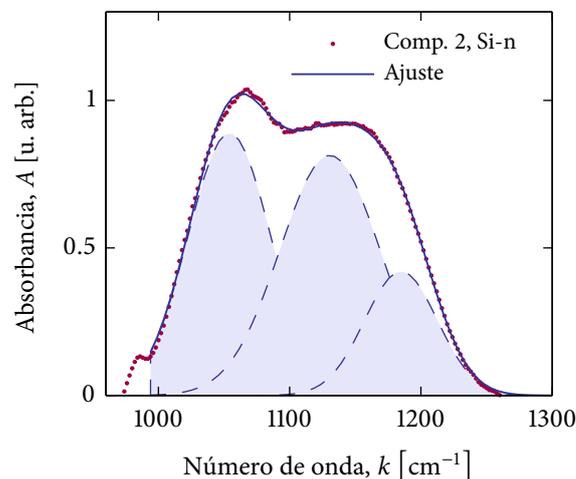


Figura 10.7: Ajuste del espectro de la componente 2 de la Figura 10.2a con tres gaussianas, asociadas a la oxidación de elipsoides prolato.

presenta modos de Fröhlich con una contribución cerca del modo TO correspondiente al silicio masivo, atribuibles al límite de la aproximación de tamaño despreciable no ideal [11].

Estos resultados fueron presentados en la 6ta. conferencia internacional *Porous Semiconductors Science and Technology* realizada en Mallorca, España, 2010, y en la 93ra. *Reunión Nacional de Física* organizada en Buenos Aires, Argentina, 2008. Los resultados fueron publicados en *Physica Status Solidi (c)* 6(7):1546–1550, 2009 [11].

## §10.5. Conclusiones

La evolución a incidencia normal de los espectros FTIR de las capas de SP dopadas tipo n y tipo p durante la oxidación térmica en aire, muestra un crecimiento en los modos TO asociados a los puentes Si–O–Si en estructuras relativamente grandes, el cual es rápido y satura luego de un corto tiempo, y un crecimiento de los modos superficiales de Fröhlich acoplando ambos modos TO y LO. La competencia entre las velocidades de los procesos de difusión y de reacción química conducen a diferentes velocidades en la evolución de los diferentes modos. Para estructuras relativamente grandes, el proceso limitante es la difusión, de manera tal que los modos TO asociados a estas estructuras crecen rápidamente en una primera etapa, y luego llegan a un equilibrio, justo como sucede en la superficie del silicio masivo. El proceso de reacción química, que está mediado por el intercambio de carga, está limitado por la densidad de portadores. Debido a que el efecto de confinamiento cuántico aumenta la energía de la banda electrónica prohibida de las nanoestructuras, la densidad de portadores se reduce, y el proceso limitante para las nanoestructuras es la reacción química. Luego, dado que los modos superficiales se acoplan eficientemente con las nanoestructuras, estos siguen una cinética similar. La dependencia de la forma de los modos de Fröhlich que evoluciona en el SP tiene una fuerte similitud con estructuras del tipo elipsoides prolato. La cinética de la evolución, y la asignación de los modos TO y LO se correlacionan con el modelo estructural.

## A10. Apéndice: Análisis de factores

En este apéndice se resumen los pasos más importantes del Análisis de Factores —AF— de la Referencia [13]. Para una versión más amplia de la técnica ver Referencia [13, 18, 19].

El principal objetivo del AF es la resolución de conjuntos de variables lineales en términos de un número pequeño de categorías o factores. Una solución satisfactoria conduce a factores que contienen toda la información esencial del conjunto original de variables. El AF involucra una serie de pasos, a saber:

1. **Preparación:** La preparación tiene como fin obtener una matriz de datos bien adecuada para el AF. Involucra la formulación del problema, la selección de los datos y un pretratamiento de los datos matemáticamente para cumplir con los criterios teóricos y estadísticos apropiados.
2. **Reproducción:** La reproducción abstracta, esencialmente contiene dos procedimientos: obtener la solución del Análisis de Factor Principal —AFP—, y determinar el número correcto de factores usando un método de reproducción. El AFP es una técnica de mínimos cuadrados, que produce una solución abstracta en forma de conjunto de autovectores y sus correspondientes autovalores. Cada autovector principal representa un factor, mientras que el correspondiente autovalor indica la importancia relativa del autovector asociado —un autovalor grande implica una importancia muy relevante—. El AFP genera tantos autovectores como columnas tenga la matriz de datos, sin embargo, sólo un subconjunto de ellos —los de mayores autovalores— tendrán significado físico.
3. **Número de factores:** Una vez calculada la solución completa del AFP, se deben buscar cuántos factores son físicamente importantes. Los factores abstractos se pueden dividir en dos conjuntos: un conjunto primario de  $n$  factores —que tienen en cuenta las características medibles y reales de los datos—, y un conjunto secundario —asociados completamente al error experimental—. Por lo tanto, eliminando los factores secundarios, se reduce el modelo para incorporar sólo aquellos factores físicamente significativos. En la mayoría de los problemas, el principal objetivo es ganar conocimiento de la naturaleza de los factores. Para ello, se debe transformar la solución abstracta en una solución real.
4. **Transformación del blanco:** La transformación de la solución del AFP se puede realizar mediante dos técnicas: la técnica de transformación del blanco, que es un método único para probar los factores potenciales de a uno a la vez; y la rotación, que es un método que permite transformar la matrices abstractas del AFP en otras matrices abstractas. En las ciencias exactas, la transformación del blanco es la más utilizada, por sobre la rotación como técnica utilizada para problemas de ciencias sociales.
5. **Testeo del blanco:** Utilizando el testeo del blanco se pueden evaluar ideas acerca de la naturaleza de los factores, y por lo tanto, desarrollar modelos físicos apropiados para interpretar los datos. Básicamente, consiste en transformar la solución del AFP y compararla con algún blanco conocido. La diferencia entre esta comparación decidirá si la solución es aceptable.
6. **Combinación:** En este paso, la matriz de datos se reproduce a partir de los factores reales que pasaron el testeo del blanco. La matriz de datos reproducida con el menor error, representa el mejor modelo que debe ser utilizado para predecir nuevos datos.
7. **Predicción:** Consiste en predecir comportamientos a partir del mejor modelo determinado en el proceso de combinación.

### A10.1. Formulación matemática

Se parte de una matriz experimental  $d_{i,k}$

$$d_{i,k} = \sum_{j=1}^n r_{i,j} c_{j,k}, \quad (\text{A10.1})$$

donde  $r_{i,j}$  es el cofactor  $j$ -ésimo asociado con la fila  $i$ ,  $c_{j,k}$  es el cofactor  $j$ -ésimo asociado con la columna  $k$ , y  $n$  es el número de factores. En forma matricial, la Ecuación (A10.1) se escribe como

$$D = R C, \quad (\text{A10.2})$$

donde  $R$  y  $C$ , en general, no son cuadradas. A partir de esta matriz, el problema a resolver consiste en encontrar varios conjuntos de  $R$  y  $C$  que reproduzcan los datos de acuerdo a la Ecuación (A10.2). En primer lugar, la matriz de datos se convierte en una matriz de covariancia o de correlación. Luego, una vez convertida, la matriz de covariancia —o de correlación— se descompone en un conjunto de factores abstractos mediante técnicas matemáticas estándares, que cuando se multiplican, reproducen la matriz de datos originales. Los factores se denominan abstractos hasta que se aplique la transformación del blanco y los convierta en factores físicos.

La matriz de covariancia  $Z$  se construye premultiplicando la matriz de datos original por su transpuesta:

$$Z = D^T D.$$

Luego, esta matriz se diagonaliza, encontrando una matriz  $Q$  que satisfaga

$$Q^{-1} Z Q = [\lambda_j, \delta_{j,k}] = \lambda,$$

donde  $\delta_{i,k}$  es la delta de Krönecker y  $\lambda_j$  es un autovalor del conjunto de ecuaciones

$$Z Q_j = \lambda_j Q_j.$$

$Q_j$  es la  $j$ -ésima columna de la matriz  $Q$ . Estas columnas se denominan autovectores, y constituyen un conjunto mutuamente ortogonal. Luego,

$$Q^{-1} = Q^T.$$

La matriz  $Q^T$  se puede identificar con la matriz  $C$  como sigue:

$$Q^{-1} Z Q = Q^{-1} D^T D Q = Q^T D^T D Q = U^T U,$$

donde

$$U = D Q. \quad (\text{A10.3})$$

De esta manera, la matriz de datos se puede expresar como:

$$D = U Q^T$$

Comparando esta última expresión con (A10.2), se obtiene que

$$Q^T = C \quad (\text{A10.4})$$

$$U = R. \quad (\text{A10.5})$$

La matriz transpuesta que diagonaliza la matriz de covariancia representa la matriz columna  $C$ . De las expresiones (A10.3) y (A10.5), se calcula la matriz fila  $R$ .

En general, no son necesarios todos los autovectores columnas de la matriz  $Q$ . Sólo aquellos asociados a los mayores autovalores son los más importantes, y son los que efectivamente se utilizarán. Los autovectores asociados con los autovalores más pequeños, sólo participan en la reproducción de los errores experimentales. De esta manera, los autovectores secundarios proporcionan una herramienta para determinar el número de factores.

El procedimiento es como sigue. Como primer intento, se recalcula la matriz de datos utilizando el autovector más importante de  $Q_1$ , asociado al mayor autovalor  $\lambda_1$ . De acuerdo a (A10.4),  $C_1^T = Q_1$ . Premultiplicando  $C_1^T$  por  $R_1$ , se obtiene la matriz de datos recalculada. Si la matriz de datos recalculada coincide con la matriz de datos original, entonces se concluye que el factor es importante, y el autovalor  $\lambda_1$  pertenece al conjunto primario. En caso contrario, se procede a un segundo intento, usando los dos autovectores más importantes, asociados con los autovalores más grandes  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , siendo  $R = [R_1, R_2]$  y  $C = [C_1, C_2]^T$ . Nuevamente, se comparan las matrices de datos recalculada con la original, y se decide. Este proceso continua secuencialmente hasta que se reproducen los datos en forma satisfactoria:

$$[R_1, R_2, \dots, R_n] \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{bmatrix} = R^\ddagger C^\ddagger = D^\ddagger \approx D. \quad (\text{A10.6})$$

El símbolo de doble daga indica que sólo los autovectores del conjunto primario se utilizaron en la construcción de las matrices fila y columna.  $D^\ddagger$  es la matriz de datos reproducida utilizando  $n$  autovectores, siendo  $n$  el mínimo número de autovectores dentro del error experimental. Este valor de  $n$  denota la dimensión del espacio de factores.

La transformación matemática se logra a través de la siguiente multiplicación matricial:

$$\hat{R} = R^\ddagger T,$$

donde  $T$  es la matriz de transformación apropiada y  $\hat{R}$  es la matriz fila del nuevo sistema de coordenadas. La matriz columna correspondiente se obtiene como  $\hat{C} = T^{-1} C^\ddagger$ . Esto se verificar como sigue:

$$D^\ddagger = R^\ddagger C^\ddagger = R^\ddagger T T^{-1} C^\ddagger = \hat{R} \hat{C}.$$

El método de transformación del blanco es uno de los métodos para calcular las matrices de transformación, y consiste en encontrar un conjunto de vectores de transformación con el método de mínimos cuadrados. A través de la transformación del blanco se testean los conceptos teóricos para obtener parámetros físicamente significativos que reproduzcan los datos.

### A10.2. Efectos del error experimental

Si no existieran errores experimentales, se podría determinar exactamente el número de factores. Sin embargo, la presencia de estos errores conduce a un número de autovalores mayores que al número de factores  $n$ .

Se mencionó que existen dos conjuntos de autovalores en la solución del AF. El primer conjunto consiste en los  $n$  autovalores más grandes, mientras que el segundo conjunto contiene los  $c - n$  autovalores con los menores valores — $c$  es el número de columnas en caso de arreglar la matriz de datos original por columnas—. Este conjunto secundario está compuesto puramente de error experimental.

La matriz fila de datos experimentales es, en realidad una suma de matrices, una correspondiente a datos puros sin error, más una restante de error. Por lo tanto, con un AF de la matriz fila de datos se obtienen  $c$  autovectores y sus correspondientes autovalores. Sin embargo, sólo  $n$  de estos  $c$  están asociados a factores verdaderos, mientras que  $c - n$  autovalores y autovectores están compuestos de error puro. Análogamente, aplicando el análisis de factores a la matriz de error a través de su matriz de covariancia, resultan los autovalores del error puro. Bajo estas condiciones, se demuestra que la desviación estándar residual — $RSD$ — se puede interpretar como la suma de dos términos, el error embebido — $IE$ — más el error extraído — $XE$ —, relacionados en forma pitagórica como sigue:

$$(RE)^2 = (IE)^2 + (XE)^2,$$

donde  $RE = RSD$ ,  $IE = RSD \sqrt{n/c}$ , y  $XE = RSD \sqrt{(c - n)/c}$ . El error embebido o incluido se debe a que sólo una fracción del error de los datos se mezcla dentro del proceso de reproducción en el análisis

de factores. Este error queda incorporado dentro de los factores y no se puede remover con sucesivas repeticiones del análisis. El error extraído se debe al error en que se incurre cuando se remueven los autovectores secundarios del proceso.

El error embebido es una medida de la diferencia entre los datos puros y los datos reproducidos por el AF, mientras que el error real — $RE$ — es la diferencia entre los datos puros y los datos de la fila experimental. Otra característica importante es que el error cuadrático medio — $RMS$ —, definido como la diferencia entre los datos reproducidos por el análisis de factores y los datos de la fila experimental, es idéntico al error extraído.

Deducir el tamaño exacto del espacio de factores es una tarea complicada debido al error experimental. Las técnicas desarrolladas para resolver estos problemas se dividen en dos categorías: métodos basados en el error experimental, y método que prescinden del conocimiento del error. A continuación se enumeran algunas de las técnicas basadas en el error experimental:

**Desviación estándar residual.** Se calcula primero el  $RSD$  basado en un factor, correspondiente al mayor autovalor, y se compara con el error experimental estimado. En caso de que el  $RSD$  sea mayor que el error estimado, se incluye otro factor dentro del conjunto primario y se procede nuevamente, hasta que el  $RSD$  y el error estimado sean aproximadamente iguales.

**Chi cuadrada.** Este método se utiliza cuando la desviación estándar desde un punto a otro en la matriz de datos cambia. Para su aplicación se debe conocer el error estimado para cada punto, lo cual no es trivial. El procedimiento es como sigue. Primero se calcula la  $\chi_1^2$  de los datos regenerados con el autovector asociado al autovalor más grande. Si  $\chi_1^2$  es mayor que el valor esperado  $(r - 1)(c - 1)$ , entonces el espacio de factores es al menos unidimensional. Este proceso se repite hasta que  $\chi_n^2$  es menor que el valor esperado  $(r - n)(c - n)$ .

**Error estándar en el autovalor.** Se basa en un criterio estadístico para la desaparición de un autovalor. El error estándar en un autovalor está relacionado con la desviación estándar de los datos. El error individual de cada punto puede variar entre un punto y otro de los datos. La dimensión del espacio de factores es aquel número de autovalores que tiene valores más grandes que el de sus respectivos errores estándares.

**Distribución de incompatibles.** Un punto de datos regenerados está clasificado como una incompatibilidad si su desviación desde los valores observados es tres o cuatro veces mayor que su desviación estándar obtenida a partir de la información experimental.

En caso de que los errores experimentales no sean fácilmente accesibles, se desarrollaron varios métodos que prescinden del mismo, entre ellos se citan los siguientes:

**Función de error embebido.** Es una función que contiene los autovalores secundarios  $\lambda_j^0$ , el número de filas  $r$  y columnas  $c$  de la matriz de datos, y el número de factores  $n$ :

$$IE = \left[ \frac{n \sum_{j=n+1}^c \lambda_j^0}{r c (c - n)} \right]^{1/2}.$$

La función  $IE$  decrece a medida que se incluyen más autovalores primarios en la reproducción de datos. Cuando el valor de  $IE$  aumente, indica que el número de autovalores utilizados en la reproducción es mayor que el necesario. El mínimo en la función  $IE$  indica el número de factores.

**Función indicadora de factores.** Esta función es más sensible que la función de error embebido, en cuanto a la habilidad para elegir el número de factores apropiado. La función indicadora se define como

$$IND = \frac{RE}{(c - n)^2},$$

y está compuesta por los mismas variables que la función  $IE$ . La función  $IND$  alcanza un mínimo cuando el número de factores utilizados es el correcto. El mínimo que alcanza esta función es más pronunciado que en la función  $IE$ . Por otra parte, al ser más sensible, presenta mínimos donde la  $IE$  no lo hace.

**Autovalor promedio.** Este criterio se basa en aceptar todos aquellos autovalores con valores por encima del valor medio de todos los autovalores, y rechazar los restantes. Si se emplea la matriz de correlación en lugar de la de covarianza —de manera que todos los elementos diagonales son iguales a uno—, el autovalor promedio tendrá valor uno. En este caso, el criterio es aceptar todos los autovalores con valores mayores a uno.

### A10.3. Deducción del error experimental

Una vez que se conoce el número de factores, se puede calcular el error real — $RE$ — en la matriz de datos sin ningún tipo de conocimiento sobre el experimental. El  $RE$  se obtiene como

$$RE = \left[ \frac{\sum_{j=n+1}^c \lambda_j^0}{r(c-n)} \right]^{1/2} .$$

Todos los parámetros involucrados en la expresión anterior, se utilizan para determinar el número de factores en las funciones  $IE$ , e  $IND$ .

## Referencias — 10

- [1] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10):1046–1048, 1990. doi:10.1063/1.103561.
- [2] R. R. Koropecski, R. D. Arce, and J. A. Schmidt. Infrared studies combined with hydrogen effusion experiments on nanostructured porous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338-340:159 – 162, 2004. Proceedings of the 20th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.02.044.
- [3] J. Salonen. *Studies on porous silicon oxidation and structures*. PhD thesis, Turku (Finland), 1999.
- [4] E. A. Irene and E. A. Lewis. Thermionic emission model for the initial regime of silicon oxidation. *Applied Physics Letters*, 51(10):767–769, 1987. doi:10.1063/1.98861.
- [5] R. R. Koropecski, R. D. Arce, and J. A. Schmidt. Photo-oxidation effects in porous silicon luminescence. *Physical Review B*, 69(20):205317, 2004. doi:10.1103/PhysRevB.69.205317.
- [6] J. Wang, B. Zou, and M. A. El-Sayed. Comparison between the polarized fourier-transform infrared spectra of aged porous silicon and amorphous silicon dioxide films on Si (100) surface. *Journal of Molecular Structure*, 508(1-3):87 – 96, 1999. doi:10.1016/S0022-2860(99)00003-4.
- [7] M. Ye, Korniyenko, V. A. Makara, V. B. Shevchenko, A. M. Korniyenko, T. S. Veblaya, and M. M. Makhno. Detection of different states of water and oxide layer in porous silicon by ir spectroscopy. *Physica Status Solidi (c)*, 4(6):2131–2135, 2007. doi:10.1002/pssc.200674397.
- [8] D. W. Berreman. Infrared absorption at longitudinal optic frequency in cubic crystal films. *Physical Review*, 130(6):2193–2198, 1963. doi:10.1103/PhysRev.130.2193.
- [9] K. T. Queeney, N. Herbots, J. M. Shaw, V. Atluri, and Y. J. Chabal. Infrared spectroscopic analysis of an ordered Si/SiO<sub>2</sub> interface. *Applied Physics Letters*, 84(4):493–495, 2004. doi:10.1063/1.1644030.
- [10] K. Zogopoulos, V. E. Vamvakas, and D. Davazoglou. Simulation of ftir reflection spectra in non normal incidence. *Journal of Physics: Conference Series*, 10(1):194, 2005. doi:http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/10/1/048.
- [11] 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):1546–1550, 2009. doi:10.1002/pssc.200881001.
- [12] R. R. Koropecski and R. Arce. Infrared study of the kinetics of oxidation in porous amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 60(5):1802–1807, 1986. doi:10.1063/1.337223.
- [13] E. R. Malinowski. *Factor analysis in chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 1991.
- [14] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [15] E. Kayahan. The role of surface oxidation on luminescence degradation of porous silicon. *Applied Surface Science*, 257(9):4311 – 4316, 2011. doi:10.1016/j.apsusc.2010.12.045.
- [16] R. R. Koropecski, R. Arce, C. Spies, A. M. Gennaro, and J. Schmidt. Role of hydrogen in the photoinduced evolution of porous silicon luminescence. *Physica Status Solidi (c)*, 4(6):2150–2154, 2007. doi:10.1002/pssc.200674408.
- [17] P. Gupta, V. L. Colvin, and S. M. George. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces. *Physical Review B*, 37(14):8234–8243, 1988. doi:10.1103/PhysRevB.37.8234.
- [18] A. Basilevsky. *Statistical factor analysis and related methods - Theory and applications*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [19] R. A. Reymont and K. G. Jöreskog. *Applied factor analysis in natural sciences*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1996.

# Capítulo 11

## Conclusiones generales y trabajos futuros

### §11.1. Conclusiones

En el presente reporte de tesis se presentan estudios de películas delgadas de silicio poroso —SP— nanoestructurado mediante técnicas ópticas para su aplicación en el área de sensores ópticos y fotónicos. Los análisis de los trabajos desarrollados y detallados aquí permitieron caracterizar la estructura del material, desde su formación para distintas condiciones de fabricación hasta las condiciones necesarias para su aptitud en la utilización como sensores de gases y líquidos.

Se abordaron los problemas de la preparación del SP, y de la cantidad de variables que existen y afectan la fabricación del mismo. Se describieron los reactores de anodización utilizados para la preparación de las películas delgadas de SP, junto con sus principales características. Con el diseño y la construcción del segundo reactor se logró una mejora muy importante respecto del primero, debido a que prescinde del uso del arosello que obstaculiza la uniformidad de la distribución del campo en la interfase Si/electrolito. De esta forma, y con el agrandamiento del área efectiva de anodizado las capas obtenidas resultaron más uniformes en espesor. Además, el sistema de sellado entre el contacto Teflón/silicio se realiza a presión con un solo movimiento, prescindiendo del ajuste con tres tornillos utilizado en el primer reactor.

La teoría de matrices en películas delgadas es una materia bien conocida. Sin embargo, la cantidad de información existente opaca en algunas circunstancias la claridad que se necesita para el uso de esta teoría dentro del campo de la óptica. Debido a esto, se describió un formalismo de la teoría de matrices de transferencia en forma compacta, que permite el cálculo de varias propiedades ópticas de una película delgada, como los espectros de reflectancia, transmitancia, absortancia, distribución del campo electromagnético, y estructura de bandas de cristales fotónicos unidimensionales. A partir de esta revisión de la teoría se escribieron códigos computacionales para los cálculos utilizados dentro de este reporte, que permitieron predecir el comportamiento óptico y obtener información de las películas.

La caracterización de las películas delgadas de SP se realizó mediante el análisis de los espectros de reflectancia —y en algunos casos de transmitancia—. Se demostró que con los ajustes de los espectros empleando la teoría de matrices descripta, es posible la obtención del parámetro más importante de una película delgada en óptica: el espesor óptico, el cual define el patrón de interferencia de una capa delgada. Empleando teorías de medio efectivo también se mostró que es posible calcular la porosidad de las capas. Los resultados se compararon con micrografías tomadas con microscopía de barrido electrónico, obteniéndose una buena correlación. Por otro lado, los principales resultados de la caracterización de las películas coinciden con algunos reportados en la bibliografía, como ser el aumento de la porosidad y del tamaño de los poros de las películas a medida que se incrementa la densidad de corriente de anodizado, y el aumento del espesor físico con el tiempo de anodizado. El modelo de velocidad de crecimiento discutido permite calcular la valencia de disolución de las películas de silicio poroso dopadas tipo p, encontrando un rango de valores entre 3 y 3.5 para las condiciones de anodizado utilizadas.

Se describió en forma detallada la obtención de las multicapas en películas delgadas de SP con diferentes configuraciones, como los cristales fotónicos y las microcavidades ópticas, a partir de las condiciones de preparación, de la característica autolimitante del proceso de anodizado. La caracterización de las mismas

también se realizó mediante el estudio de los espectros de reflectancia y transmitancia, junto con algunos de sus potenciales usos. Se discutieron algunas propiedades de las multicapas como la incidencia de la polarización incidente, y la dependencia del espectro de la fotocorriente con el campo electromagnético. También se presentan mediciones de la potencial aplicación de los cristales fotónicos de SP para el estudio de modos vibracionales.

Se demostró que las microcavidades de SP autosostenidas se pueden utilizar como sensores de gases y líquidos basados en propiedades fotónicas, empleando un sistema de medición muy sencillo con un láser monocromático y un simple detector de posición. El sensor presentado comparado con los propuestos en la bibliografía tiene como ventajas la pequeña área de sensado, la independencia de la señal ante cambios en la intensidad de luz, prescinde de elementos dispersivos tipo monocromadores o espectrómetros, ser muy sensible detectando hasta un cambio de 1 ppm en la atmósfera, y además un tiempo de respuesta menor de 0.5 s. Utilizando el mismo principio de medición, se demostró que el sistema sensible a cambios angulares en la transmitancia de una microcavidad de SP también es útil para el sensado de especies en fase líquida. Esto fue probado midiendo la señal de transmisión de una multicapa de SP inyectando glucosa oxidasa en dos soluciones reguladoras de acetato de sodio y HEPES, obteniéndose resultados comparables a otros sistemas más complejos reportados en la literatura. Se demuestra que el HEPES puede deteriorar la nanoestructura de silicio debido a su carácter alcalino.

Se presentaron resultados del estudio de sintonización térmica de microcavidades silicio poroso, depositadas sobre sustratos con distintos espesores. Se encontró que el tiempo de respuesta de la señal reflejada de las microcavidades es proporcional al espesor de cada sustrato. Además, se presentaron resultados para la utilización de este sistema como sensor de temperatura, aumentando la sensibilidad del sistema incorporando analitos dentro de los poros. Se demostró que los cambios de fases dentro de los poros favorecen el aumento de la sensibilidad. Se discutieron las posibles desventajas del empleo de multicapas de SP como sensores de temperatura, limitados a los tiempos de respuestas característicos de los sustratos.

Con la misma idea de desarrollar sensores a partir de las propiedades ópticas del SP, se demostró que el estudio de la capilaridad de distintos líquidos dentro de las membranas porosas permite caracterizar las capas de SP, y además, se puede emplear como sensor de líquidos para determinar sus propiedades físicas. Se planteó un modelo que contempla la velocidad de llenado de un conjunto de nanocanales considerando conceptos clásicos de la mecánica de fluidos. A partir de la adquisición de la reflectancia en el tiempo como consecuencia del cambio del índice de refracción dentro de los poros en cada instante, se demostró que es posible caracterizar las principales características de las membranas porosas —radio de poros, tortuosidad, espesor físico— utilizando un líquido conocido, y recíprocamente, es posible, a partir de una película previamente caracterizada obtener los parámetros físicos del líquido a sensar —viscosidad, tensión superficial—. Por lo tanto, en cuestión de milisegundos y con una pequeña muestra de líquido —del orden del  $\mu\text{L}$ —, es posible caracterizar una matriz porosa, y las propiedades de un fluido.

Cabe destacarse que en los sensores diseñados, construidos y presentados en esta tesis, el área efectiva utilizada para el sensado queda determinada por el tamaño de focalización de la luz sobre las capas de SP. Por lo tanto, la miniaturización de los sensores de SP es posible con sistemas adecuados, debido a la ventaja de fabricación del SP sobre un área muy pequeña. Todos los sensores fabricados aquí siempre se diseñaron pensando en la simpleza del sistema de medición, y en los requerimientos de tamaño. Se emplearon siempre dispositivos de muy bajo costo para el diseño de los sistemas.

Finalmente, se comenzó con el estudio de la cinética de oxidación de películas de SP mediante recocidos térmicos al ambiente. Este estudio se enmarca en la exigente estabilización requerida de la enorme superficie interna del SP recién preparado, para las aplicaciones de sensado basadas en este material. En este trabajo se mostraron las principales características de la oxidación a través del Análisis de Factores aplicado a la evolución de los espectros infrarrojos —IR— de las películas, en el rango entre 450 a  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Se encontraron dos componentes independientes asociados a dos tamaños de estructura característicos de las capas. Para estructuras relativamente grandes, la oxidación está limitada por difusión, de manera tal que los modos TO asociados a estas estructuras crecen rápidamente en una primera etapa, y luego llegan a un

equilibrio, justo como sucede en la superficie del silicio masivo. El otro proceso involucrado es el de reacción química, que está mediado por el intercambio de carga, y está limitado por la densidad de portadores. El efecto de confinamiento cuántico aumenta la energía de la banda prohibida de las nanoestructuras, en consecuencia, la densidad de portadores se reduce y el proceso limitante para las nanoestructuras es la reacción química. Dado que los modos superficiales se acoplan eficientemente con las nanoestructuras, estos siguen una cinética similar. Los modos de Fröhlich evolucionan de manera similar a las estructuras con características del tipo elipsoides prolatas. Se muestra que la cinética de la evolución, y la asignación de los modos TO y LO se correlacionan con el modelo estructural presentado.

### §11.2. Continuación de los trabajos

Demostrada la aptitud de las películas de SP para aplicaciones de sensado, quedan cuestiones y desafíos importantes por descubrir.

En cuanto a la parte de sensores basados en SP, el desafío principal radica en la elaboración de un dispositivo óptico que permita sensar moléculas biológicas para fines de diagnóstico. El sensor fotónico presentado aquí tiene una de las principales características que necesita un sensor de especies biológicas: la sensibilidad. Sin embargo, la selectividad, que es la capacidad de capturar especies en forma selectiva, requiere de la estabilización de la superficie interna de las capas en forma controlada, y luego la funcionalización apropiada de acuerdo al tipo de especie a sensar. Todos estos pasos no son menores y tienen sus complicaciones. La funcionalización de las superficies estables requiere del conocimiento de las moléculas a sensar, y de acuerdo a ello, el diseño del tipo de estructura de SP a fabricar para el sistema. El tamaño de poros puede ser limitante en el diseño de un sensor de biomoléculas demasiado grandes. La forma en la que se ligan las moléculas a la superficie es otro factor relevante, debido a que los poros pueden taparse rápidamente en la superficie dejando sin efecto el resto de la película.

Un desafío tecnológico importante es la obtención de cristales fotónicos bidimensionales —2D— y tridimensionales —3D— con SP. Las propiedades de estas estructuras tienen la capacidad de mejorar límites de detección en cuanto a su utilización como sensores. El estudio de cristales fotónicos construidos con macroporos representa también una cuestión relevante para dispositivos de sensado biológico, debido a que los poros deben cumplir con requisitos de tamaños para que ciertas moléculas o biomoléculas puedan penetrar dentro de los poros para los fines de sensados. Asimismo, las características intrínsecas de los cristales fotónicos 2D y 3D como por ejemplo las estructuras de bandas, son muy atractivas para su estudio desde el punto de vista fundamental, el cual requiere un gran esfuerzo de equipamientos y capacidad computacional. Por otra parte, las relaciones de dispersión pueden resultar una herramienta útil para un potencial uso como sensores de los dispositivos fotónicos 2D y 3D.

Las microcavidades ópticas de silicio poroso fabricadas en la zona infrarroja del espectro electromagnético también tienen potencial aplicación y merece ser explorada en forma sistemática. La posibilidad de aumentar la capacidad de detección de los modos vibracionales empleando microcavidades es un tema muy atractivo. El acoplamiento de los modos vibracionales con los modos del fotón de una microcavidad en la zona IR y Raman también es relevante para entender sus posibles aplicaciones, como por ejemplo aumentar la intensidad de la señal mediante el uso del acoplamiento entre los modos y las ondas electromagnéticas, útil para aquellos modos de vibración con poca señal intrínseca en esa región del espectro. Por otra parte, los espectros de reflectancia de los reflectores de Bragg permiten el estudio de modos vibracionales en forma más adecuada que en películas delgadas convencionales. Esto quedó demostrado en el capítulo donde se describen las multicapas de SP, donde se vio que el estudio de los modos con cristales fotónicos es más fácil ya que no presenta la interferencia característica de las películas delgadas simples. El estudio de los modos con este fenómeno merece también un análisis sistemático.

El estudio de la sintonización térmica deja abierta algunas cuestiones relacionadas a la factibilidad de llevar los sensores fotónicos térmicos de SP al desarrollo tecnológico. Si bien se mostraron las aptitudes de estas estructuras para sistemas con cambios de temperatura incorporando contaminantes dentro de los poros, todavía resta optimizar el tipo de analito que incrementa el tiempo de respuesta del sensor,

manteniendo una alta sensibilidad de detección. Además, el espesor del sustrato también resulta un inconveniente debido a su relación con la respuesta térmica. Es posible que combinando los cambios de temperatura con la funcionalización se logre un sistema óptimo para el sensado.

Dentro del campo de la optofluídica, el sistema de medición de las propiedades ópticas de los fluidos presentado, también merece ser estudiado desde el punto de vista de detección molecular. La idea principal del método fue el desarrollo de un sistema que permita distinguir varias sustancias a partir de la interferencia óptica de un líquido penetrando en un sistema poroso, similar al principio utilizado en las técnicas de cromatografía. Para encarar este desafío es necesario encontrar el tamaño de poros óptimo que permita separar las moléculas, donde las mismas viajan a distinta velocidad dentro de la matriz porosa. En este caso, la señal de reflexión estaría compuesta por la contribución de todas las sustancias involucradas, por lo tanto, el análisis se vería más complicado y requeriría de nuevas estrategias para obtener información de cada sustancia individual. Por otro lado, si el tamaño de los poros debe ser grande para que las moléculas a sensar puedan penetrar, la longitud de onda del láser utilizado debe ser consistente para que el modelo de medio efectivo tenga validez. De otra manera, la dispersión de la luz dentro de los poros sería una complicación más en el modelo óptico que también habría que tener en cuenta. Sin embargo, un aumento en la longitud de onda de la luz incidente provocaría una disminución en el número de extremos de interferencia medidos. Este efecto es de suma importancia con el análisis cuantitativo presentado. Una posible alternativa para el análisis de los datos sería estudiar la transformada de Fourier de la reflectancia temporal, la cual está asociada a los índices de refracción que definen las interfases involucradas. De esta forma, el espectro de Fourier tendría una señal correspondiente asociada a cada interfase. La posibilidad de desarrollar y utilizar este sistema para caracterizar líquidos diferentes en una misma solución sería una gran ventaja desde el punto de vista de consumo de sustancia a analizar, y del corto tiempo que toma realizar la medición.

Es menester dedicar tiempo a la estabilización de las superficies internas de las nanoestructuras mediante el análisis de los distintos tipos de métodos. La técnica más utilizada es la oxidación, que permite estudiar el efecto de distintas formas, por ejemplo, oxidación térmica, química, electroquímica, entre otras. Asimismo, sería interesante analizar el tipo de efectos que pueden inducir cada una de estas diferentes técnicas de oxidación, como por ejemplo, la forma en la que se incorpora el oxígeno en las películas porosas, y verificar las posibles consecuencias al momento de utilizar el SP como dispositivos sensores. El estudio de la incorporación del oxígeno con diferentes técnicas de oxidación de SP puede contribuir al desarrollo de una plataforma de sensado más eficiente y confiable en el tiempo.