



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

Universitat Politècnica de València

Departamento de Comunicaciones

Desarrollo de biosensores fotónicos basados en membranas  
de silicio poroso

David Martín Sánchez

Director: Dr. Jaime García Rupérez

Tesis presentada para la obtención del grado de Doctor en Telecomunicaciones de  
la Universitat Politècnica de València.

Julio, 2019



# Índice

Índice.....	iii
Resumen.....	vii
Summary.....	ix
Resum.....	xi
Listado de acrónimos.....	xiii
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1.Introducción y estado del arte.....	1
1.1.1.Biosensores.....	1
1.1.2.Transductores ópticos.....	4
1.1.3.Estructuras interferométricas.....	6
1.1.4.Silicio poroso.....	9
1.2.Marco de la Tesis.....	11
1.3.Objetivos.....	12
1.4.Estructura de la Tesis.....	13
Capítulo 2: Sensores basados en silicio poroso.....	15
2.1.Fabricación de silicio poroso.....	15
2.1.1.Fundamentos teóricos.....	16
2.1.2.Fabricación.....	18

2.1.3. Parámetros de fabricación.....	20
2.2. Diseño de estructuras basadas en silicio poroso.....	22
2.2.1. Interferómetro de Fabry-Pérot.....	22
2.2.2. Bicapa.....	23
2.2.3. Multicapa.....	25
2.2.4. Multicapa con cavidad.....	27
2.2.5. Método de la matriz de transferencia.....	28
2.3. Caracterización de silicio poroso.....	31
2.3.1. FTIR.....	32
2.3.2. FESEM.....	33
2.3.3. Otros equipos de caracterización.....	35
2.3.4. Ajuste de las características.....	37
2.4. Conclusiones.....	41
2.5. Contribuciones científicas.....	42
Capítulo 3: Efecto térmico en silicio poroso.....	45
3.1. Introducción.....	45
3.2. Efecto termo-óptico.....	46
3.3. Oxidación del silicio poroso a bajas temperaturas.....	53
3.4. Oxidación del silicio poroso a altas temperaturas.....	59
3.5. Conclusiones.....	63
3.6. Contribuciones científicas.....	64
Capítulo 4: Aumento del diámetro del poro.....	65
4.1. Introducción.....	65
4.2. Aumento del diámetro tras la fabricación.....	68
4.2.1. Oxidación y disolución en HF.....	68
4.2.2. Ataque químico con baños alcalinos.....	70
4.2.3. Disolución de capas microporosas.....	72
4.3. Baños orgánicos.....	74
4.4. Conclusiones.....	79
4.5. Contribuciones científicas.....	80
Capítulo 5: Flujo activo en silicio poroso.....	81

5.1.Introducción.....	81
5.2.Membranas de silicio poroso.....	83
5.3.Fabricación.....	86
5.3.1.Membranas con diámetro de poro pequeño.....	86
5.3.2.Membranas con diámetro de poro grande.....	89
5.4.Comparación del flujo activo y pasivo.....	92
5.5.Conclusiones.....	94
5.6.Contribuciones científicas.....	95
Capítulo 6: Sensado múltiple con silicio poroso.....	97
6.1.Introducción.....	97
6.2.Membranas de silicio poroso mediante ataque alcalino.....	99
6.3.Medidas simultáneas múltiples.....	105
6.3.1.Sistema óptico de medida.....	105
6.3.2.Experimentos de sensado.....	107
6.4.Conclusiones.....	109
Conclusiones y futuras líneas de investigación.....	111
Listado de publicaciones.....	117
Bibliografía.....	121



# Resumen

El desarrollo de los biosensores está permitiendo llevar a cabo análisis bioquímicos cada vez más rápidos, de manera mucho más sencilla y utilizando una menor cantidad de muestra. Esto está dando lugar a aplicaciones en las que se monitorizan parámetros de manera continua y autónoma, aumentando la eficiencia y reduciendo los costes.

El tema principal de esta Tesis ha sido el desarrollo y la evaluación de biosensores que se basan en técnicas de transducción óptica, fabricados en silicio poroso, un material nanoestructurado que puede llegar a alcanzar una gran sensibilidad.

El trabajo ha consistido en el estudio de la fabricación y la caracterización de membranas de silicio poroso obtenidas a partir de substratos tipo p de baja resistividad. Para ello se ha desarrollado un modelo matemático realista que permite simular el comportamiento del transductor y calcular sus parámetros experimentales. Gracias a esto, se han estudiado propiedades del material como el efecto térmico, llevando a caracterizar el efecto termo-óptico del silicio poroso en el rango infrarrojo del espectro. Además, se ha analizado la infiltración de la muestra en el transductor con el objetivo de mejorar su funcionamiento. Por este motivo, se han examinado diferentes morfologías de poros y se ha implementado un flujo activo durante el sensado, en el cual la sustancia a analizar fluye a través de la membrana porosa, resolviendo problemas de rellenado del sensor y mezclado con otras sustancias.



# Summary

The development of biosensors is leading to faster and simpler analyses of biochemical samples, using them in lower quantities. Over the last years, these advances have allowed the emergence of applications where parameters can be monitored continuously and autonomously, increasing the efficiency and reducing the costs.

This Thesis has focused on the development and evaluation of biosensors based on optical transducers, which are fabricated with porous silicon, a nanostructured material that is able to reach a high sensitivity.

In this work, the fabrication and characterization of porous silicon membranes using heavily doped p-type silicon wafers have been studied. A realistic mathematical model has been developed in order to simulate the transducer's behavior and calculate the experimental parameters. This has led to the study of physical properties such as the thermal effect, where we were able to characterize the thermo-optic coefficient in the near-infrared range. Moreover, the penetration of the sample into the structure has been analyzed. For this purpose, several pore morphologies were examined and an active flow has been implemented during the sensing experiments, where the substance of interest flows through the porous membrane, to solve problems such as the partial filling of the sensor or the mixture of different substances during the experiments.



# Resum

El desenvolupament dels biosensors està permetent realitzar anàlisis bioquímics cada vegada més ràpids, de manera molt més senzilla i utilitzant una menor quantitat de mostra. Això està donant lloc a aplicacions en les quals es monitoritzen paràmetres de manera contínua i autònoma, augmentant l'eficiència i reduint els costos.

El tema principal d'aquesta Tesis ha sigut el desenvolupament i l'avaluació de biosensors basats en tècniques de transducció òptica, fabricats en silici porós, un material nanoestructurat que pot arribar a aconseguir una gran sensibilitat.

El treball ha consistit en l'estudi de la fabricació i la caracterització de membranes de silici porós obtingudes a partir de substrats tipus p de baixa resistivitat. Per a fer-ho, s'ha desenvolupat un model matemàtic realista que permet simular el comportament del transductor i calcular els seus paràmetres experimentals. Gràcies a això, s'han estudiat propietats del material com l'efecte tèrmic, el que ha permès caracteritzar l'efecte termo-òptic del silici porós en el rang infraroig de l'espectre. A més, s'ha analitzat la infiltració de la mostra en el transductor amb l'objectiu de millorar el seu funcionament. Per aquest motiu, s'han examinat diferents morfologies de porus i s'ha implementat un flux actiu durant el sensat, en el qual la substància a analitzar fluïx a través de la membrana porosa, resolent problemes d'ompliment del sensor i mesclat amb altres substàncies.



# Listado de acrónimos

AFM	Microscopio de fuerza atómica
ATR	Reflexión total atenuada
CVD	Deposición química de vapor
DIW	Agua desionizada
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier
HF	Fluoruro de hidrógeno
IPA	Alcohol isopropílico
KOH	Hidróxido de potasio
NIR	Región infrarroja cercana del espectro electromagnético
NTC	Centro de tecnología Nanofotónica
PBG	Banda prohibida fotónica
PECVD	Deposición química de vapor mejorada por plasma
PDMS	Polidimetilsiloxano
PS	Silicio Poroso
RIU	Unidad de índice de refracción
SOI	Silicio sobre aislante
TMM	Método de la Matriz de Transferencia
TOC	Coefficiente Termo-Óptico

TOE	Efecto Termo-Óptico
VIS	Región visible del espectro electromagnético

# Capítulo 1

## Introducción

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1.Introducción y estado del arte.....	1
1.1.1.Biosensores.....	1
1.1.2.Transductores ópticos.....	4
1.1.3.Estructuras interferométricas.....	6
1.1.4.Silicio poroso.....	9
1.2.Marco de la Tesis.....	11
1.3.Objetivos.....	12
1.4.Estructura de la Tesis.....	13

### 1.1. Introducción y estado del arte

#### 1.1.1.Biosensores

Se denomina biosensores a los dispositivos compactos de reconocimiento de moléculas bioquímicas, también conocidas como analitos [1]. Son una alternativa a los sistemas de bioanálisis tradicionales, cuya complejidad es mayor, requieren

un procesamiento costoso y consumen una gran cantidad de tiempo [2]. Por tanto, el objetivo de los biosensores es crear un sistema de detección rápido, simple, sencillo de utilizar y con una sensibilidad igual o mayor a la de las alternativas tradicionales. Para conseguir esto, se diseñan con un propósito específico: traducir la detección de determinado analito a una señal que pueda ser medida por un sistema de lectura.

Un biosensor consta de dos elementos básicos: una capa bioquímica de reconocimiento y un transductor fisicoquímico (Figura 1).



Figura 1. Elementos de un biosensor [3].

La capa de reconocimiento es un componente fundamental ya que es la encargada de discriminar un elemento bioquímico de entre todos los presentes en una muestra. Dependiendo de las características de este elemento y de cada aplicación, puede estar constituida por una gran variedad de moléculas, como enzimas, anticuerpos, ácidos nucleicos, proteínas u otros tipos de receptores biológicos. Está ideada para que, si los analitos que se desean detectar están presentes en la muestra, se unan a ella mediante una reacción basada, por lo general, en afinidad [4]. Dicha unión causa una señal química que notifica al biosensor de la detección.

Las cualidades de la capa de reconocimiento se pueden expresar mediante los siguientes factores [5]:

- **Selectividad:** es la habilidad del bioreceptor de detectar exclusivamente un analito en una muestra que puede contener otros elementos.
- **Sensibilidad de la reacción:** esta propiedad cuantifica la señal que se genera cuando el analito se une a la capa de reconocimiento. Está relacionada con el límite de detección del biosensor, que es la mínima concentración de analito necesaria para poder ser detectado.

- **Estabilidad:** se mide por el grado de unión del analito al bioreceptor y por la tasa de degradación del elemento de reconocimiento.

El segundo componente básico del biosensor es el transductor, cuya función es convertir el producto de la detección en una señal que, en la mayoría de los casos, es eléctrica, óptica o mecánica [4,6]. Para ello, existen numerosas técnicas de transducción; como la amperométrica, que detecta cambios en corrientes eléctricas como consecuencia de una reacción de reconocimiento electroquímica, o como la gravimétrica, que mide cambios de masa producidos por la adsorción de los analitos. La señal generada suele ser proporcional a la concentración del analito en la muestra y es procesada posteriormente por un sistema de medida para que pueda ser interpretada por un usuario.

Ambos componentes, la capa de reconocimiento y el transductor, se combinan para formar el biosensor mediante una técnica de inmovilización. Las más usadas son la adsorción física en la superficie del transductor, el atrapamiento de los bioreceptores en una red o el enlace covalente entre ambos [7]. La elección de esta técnica depende tanto del tipo de elemento de reconocimiento como del material del que está compuesto el transductor y del propio mecanismo de transducción. El diseño del conjunto del dispositivo también tiene en cuenta los siguientes factores:

- **Sensibilidad del biosensor:** este parámetro mide la relación entre la señal generada a la salida del transductor y la cantidad de analito a la entrada. Depende del mecanismo de transducción, del material y de la arquitectura utilizada. Es uno de los principales factores con los que se cuantifica la respuesta del biosensor y numerosos estudios se centran en maximizar su valor.
- **Reproducibilidad:** es la capacidad de generar la misma respuesta para una misma entrada. Se caracteriza mediante la precisión y la exactitud y determina la fiabilidad del dispositivo.
- **Coste:** un bajo coste del transductor permite su producción a gran escala y el coste de la capa de reconocimiento y su inmovilización determina la reusabilidad del biosensor. El bajo coste se asocia a una mayor expansión de su uso y fomenta la aparición de nuevas aplicaciones [8].
- **Portabilidad:** es uno de los principales objetivos que se pretenden lograr con el desarrollo de los biosensores. Consiste en poder realizar medidas *in situ*, lo que permite tener un mayor control sobre lugares

remotos. Para ello, en la mayoría de aplicaciones, la obtención de resultados en tiempo real es un requisito fundamental.

- **Automatización:** la simplicidad del dispositivo y de su uso van orientados hacia un proceso de detección automático y autónomo, prescindiendo de los laboratorios de análisis tradicionales [9].
- **Volumen de la muestra:** otro de los objetivos de los biosensores es reducir todo lo posible la cantidad de muestra necesaria para realizar la detección, posibilitando la monitorización continua de algunos analitos o su detección en los casos cuya cantidad está limitada.
- **Miniaturización:** en muchas ocasiones, para satisfacer los requisitos, es necesario el diseño de dispositivos a escala micrométrica o nanométrica [10]. Además, esto permite la fabricación de un gran número de transductores en un mismo circuito integrado, lo que da lugar a aplicaciones de sensado múltiple.

Existen numerosos resultados publicados hasta la fecha que han logrado desarrollar biosensores con altas prestaciones. Se ha logrado bajar el límite de detección al orden de los picogramos por mililitro, como con el biosensor desarrollado por Madianos *et al.* [11] para la detección de pesticidas usando una capa de reconocimiento de aptámeros y un transductor de nanopartículas de platino. En algunos casos, estos bajos niveles se han alcanzado con sencillas técnicas de inmovilización, como electropolimerización utilizada por Chen *et al.* [12] para la detección de *Escherichia coli*. El error de reproducibilidad puede llegar a ser muy bajo, como en el caso del sensor de anticuerpos basado en grafeno para la detección de toxinas de Antunes *et al.* [13] en el cual se sitúa en torno al 2%. Además, el tiempo de detección se ha podido reducir en gran parte, como por ejemplo con el biosensor basado en una transducción electroquímica de Povedano *et al.* [14], cuya velocidad de respuesta es cuatro veces mayor que la de una técnica de ensayo por inmunoabsorción ligado a enzimas (ELISA).

### 1.1.2. Transductores ópticos

Los transductores ópticos son aquellos en los que la detección del analito provoca un cambio en las propiedades ópticas del dispositivo. Se suelen clasificar en dos grupos, según si la detección se mide de manera indirecta o directa [15]. En el primer grupo, la unión del analito a los bioreceptores no genera una señal que pueda ser medida por el dispositivo. Por este motivo, es necesario un tercer

elemento que utilice el producto de la detección y lo convierta en una señal que pueda ser medida por el transductor. El método más común consiste en marcar los receptores moleculares con un componente químico que les otorga propiedades fotoluminiscentes [16]. De este modo, la presencia de los analitos puede ser detectada gracias a los cambios que los marcadores ocasionan en la luminiscencia.

Por otro lado, en los dispositivos de transducción directa, se miden los cambios que hay en la propagación de la radiación electromagnética a través del transductor. La presencia de los analitos puede causar alteraciones en propiedades como la dispersión, la polarización o la refracción que se manifiestan directamente en el espectro de absorbancia o de reflectancia (Figura 2) [17].

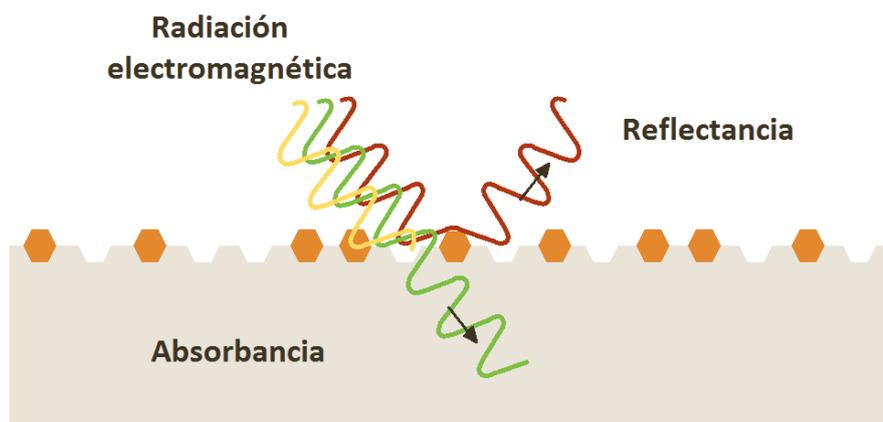


Figura 2. Ilustración de la detección directa de analitos mediante absorbancia y reflectancia.

El índice de refracción es uno de los parámetros más utilizados para cuantificar la detección en este tipo de transductores. La variación de su valor depende proporcionalmente de la concentración del analito y en la actualidad hay numerosos métodos que permiten su medición. Uno de los más extendidos es el basado en resonancia de plasmones de superficie, debido a su potencial y fiabilidad, que es capaz de medir variaciones en el índice de refracción de hasta  $10^{-7}$  RIU (unidades de índice de refracción) [18]. Sin embargo, requieren un equipamiento costoso y complicado de manejar, aunque se está trabajando para simplificar el sistema óptico, como en la propuesta de Liu *et al.* [19] de una plataforma basada en un teléfono inteligente.

Por otro lado, los biosensores basados en fibra óptica son muy usados en aplicaciones *in vivo*, debido a su fácil combinación con catéteres y equipos de endoscopia. No son los transductores ópticos con mejores propiedades pero sí de los que ofrecen mayores posibilidades de comercialización a gran escala, debido a su sencillez y su bajo coste, para aplicaciones tan demandadas como la detección de glucosa [20].

Otra técnica muy usada para medir variaciones en el índice de refracción es la interferometría, la cual agrupa un conjunto de biosensores muy versátiles de altas prestaciones. Pueden producirse en fibras ópticas o integrarse en circuitos, aportando una gran flexibilidad en su diseño para cada aplicación. Los sensores desarrollados en este trabajo utilizan este último método.

### 1.1.3. Estructuras interferométricas

Cuando dos ondas electromagnéticas, procedentes de distintos caminos ópticos, se encuentran, se superponen entre sí. Aparece de este modo el fenómeno de la interferencia, el cual depende de la dirección de propagación, la frecuencia y la amplitud de cada onda [21]. Se suele distinguir entre interferencias constructivas y destructivas, según si la amplitud de la onda resultante es la suma o la resta de ambas.

El interferómetro de Fabry-Pérot es una de las estructuras más sencillas que aprovechan este fenómeno [22]. Consta de un material de cierto espesor, delimitado por dos planos paralelos y rodeado por un medio óptico. Una radiación electromagnética que incida en la frontera de ambos medios será descompuesta en una parte reflejada y en otra transmitida. La primera, seguirá propagándose por el medio inicial con un ángulo de salida igual al de incidencia. La segunda, atravesará el material y verá alterada su dirección de propagación debido a la refracción, cuyas características están descritas por la Ley de Snell:

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2). \quad ( 1 )$$

En la expresión anterior,  $\theta_1$  es el ángulo de incidencia y  $\theta_2$  el de salida, siendo  $n_1$  el índice de refracción del medio original y  $n_2$  el del nuevo medio. Cuando la radiación transmitida encuentre la segunda frontera, ocurrirá lo mismo que en la primera. De este modo, aparecen un conjunto de reflexiones y transmisiones que interfieren entre sí (Figura 3).

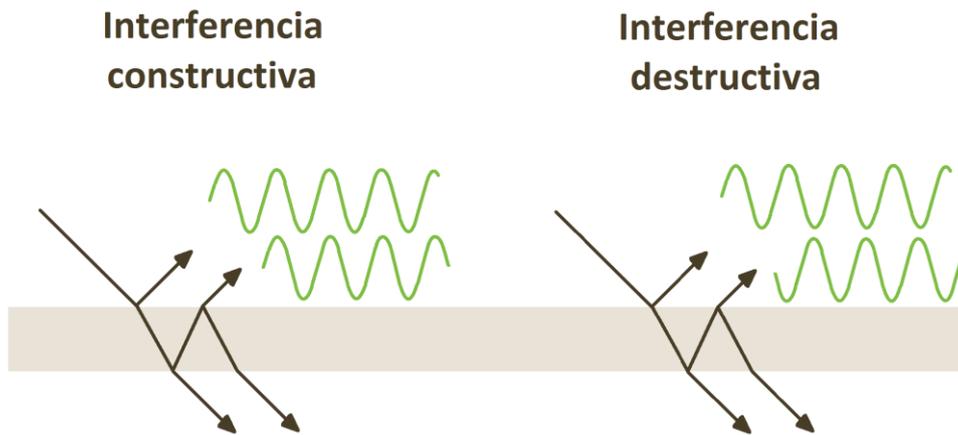


Figura 3. Representación de la interferencia constructiva y la interferencia destructiva en un interferómetro de Fabry-Pérot.

Al proceder de una misma fuente, el conjunto de frecuencias y amplitudes serán similares, por lo que las interferencias serán el resultado del desfase entre las distintas reflexiones. Este desfase depende tanto del índice de refracción del material como de su espesor, y es distinto para cada frecuencia. Por este motivo, en un espectro de reflectividad, aparecen regiones de alta magnitud, que se corresponden con interferencias constructivas, y otras regiones con una baja reflectancia, que indican las frecuencias que sufren interferencias destructivas (Figura 4).

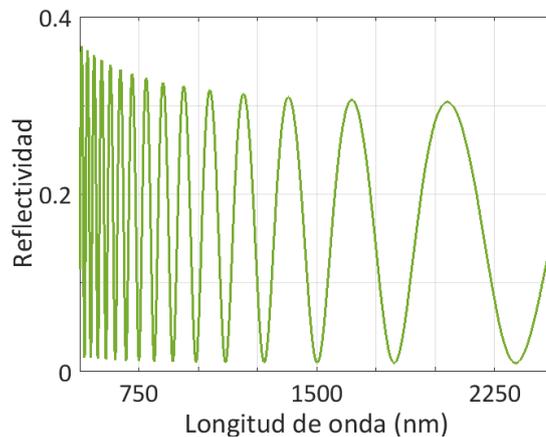


Figura 4. Espectro de reflectividad simulado de un material con un índice de refracción de valor 2 y 2000 nm de espesor, entre un medio de índice 1 y otro de índice 3.5.

El espectro de reflectividad es la base del mecanismo de transducción de este tipo de sensores. La unión de los analitos a la capa de reconocimiento modifica el índice de refracción del dispositivo y, por consiguiente, la dirección de propagación de la radiación electromagnética. Un incremento del índice de

refracción causa que las interferencias constructivas y destructivas se produzcan a longitudes de onda mayores. Este efecto se puede interpretar como un “desplazamiento” del espectro de reflectividad, que es proporcional al aumento del índice de refracción (Figura 5).

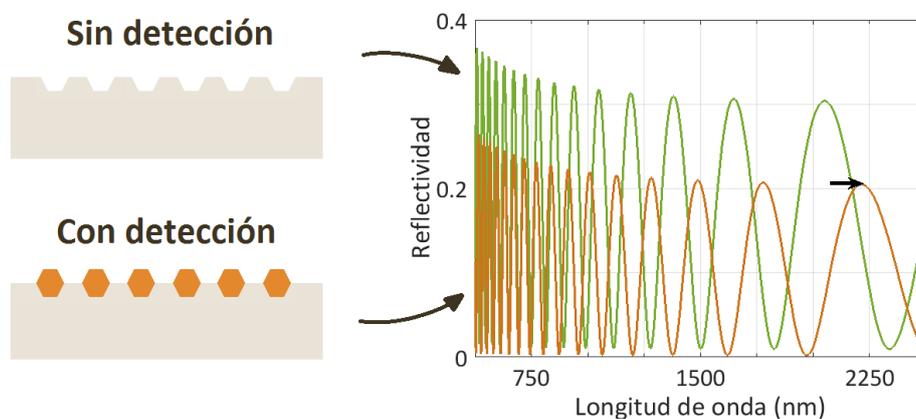


Figura 5. Desplazamiento del espectro de reflectividad producido al detectarse un analito.

Existen otras estructuras más complejas, como el interferómetro de Mach-Zehnder, que consiste en la combinación de la radiación electromagnética que viaja por dos caminos ópticos distintos. Uno se emplea como referencia y sobre el otro se inmovilizan los bioreceptores, de modo que la interferencia entre ambas señales es sensible al reconocimiento de los analitos. Son susceptibles a una gran miniaturización, como puede verse por ejemplo en los trabajos de Bastos *et al.* [23] y Caño-García *et al.* [24], lo que permite crear múltiples de estas estructuras en un circuito integrado. Al-Jawdah *et al.* [25] han propuesto una estructura similar pero simplificada con la que se han podido detectar micotoxinas.

Otras estructuras interferométricas, como las guías de onda bimodales, han sido empleadas para la realización de inmunoensayos, llegando a detectar infecciones bacterianas en menos de 25 min [26]. Además, son capaces de medir cambios en el índice de refracción y en el espesor de la capa de reconocimiento debido a la unión del analito [27].

Todos estos transductores se han ido adaptando en los últimos años para cumplir los requisitos de miniaturización, bajo coste y automatización. La tendencia actual es el desarrollo de dispositivos ópticos integrados, siguiendo el camino de sus homólogos electrónicos [28].

### 1.1.4. Silicio poroso

El silicio se ha convertido en uno de los materiales dieléctricos más usados en la fabricación de biosensores [29]. Esto es debido, sobre todo, al desarrollo de los circuitos integrados, que ha hecho posible su explotación a gran escala y con un coste muy bajo. Además, en fotónica integrada, posee una baja absorbanza, que se traduce en bajas pérdidas, así como en la aparición de fenómenos no lineales como los efectos Raman y Kerr, que han dado lugar a numerosas aplicaciones de interacción óptica [30].

Su índice de refracción se puede modificar espacialmente a escala nanométrica en una o más dimensiones para crear distintas regiones dieléctricas periódicas o no periódicas [31]. Una de las opciones que se utilizan para modificar el índice de refracción es la formación de poros. El silicio poroso (PS) es un material nanoestructurado que se obtiene mediante un ataque químico o por abrasión de la red cristalina [32]. A pesar de tratarse de una mezcla heterogénea de silicio y de un medio que rellena los poros, se comporta ópticamente como un medio homogéneo con un índice de refracción efectivo, que es función de sus materiales constituyentes. Su valor depende del grado de porosidad de la estructura.

Por otro lado, la introducción de huecos en el silicio aumenta la superficie disponible del material respecto a su volumen, llegando a alcanzar un ratio de  $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  [33]. En el ámbito del biosensado, esto supone un enorme aumento de la superficie disponible sobre la que llevar a cabo el bioreconocimiento, lo que es una gran ventaja cuando el volumen del dispositivo tiende a minimizarse. Además, frente a la mayoría de estructuras ópticas en las que para medir los cambios producidos en su superficie se hace uso de la onda evanescente del campo, en los materiales porosos se utiliza toda la distribución del campo guiado por el material, lo que aumenta la sensibilidad de este (Figura 6).

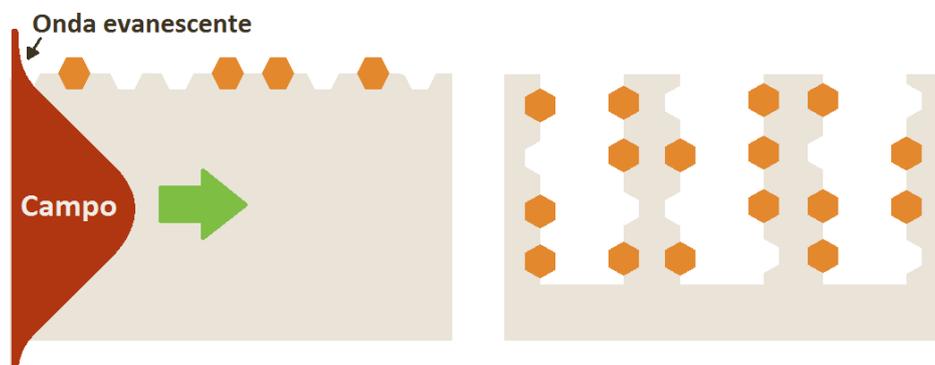


Figura 6. Comparación entre la detección de analitos en una superficie plana y en una porosa e ilustración de la distribución del campo electromagnético que atraviesa el dispositivo de biosensado.

El PS se descubrió accidentalmente en la década de 1950 [34] pero hasta treinta años más tarde no aparecieron sus primeras aplicaciones relacionadas con su uso como material dieléctrico aislante [35,36]. Desde entonces, se han llevado a cabo numerosos estudios para conocer sus propiedades [37-40], su morfología [41,42] y sus parámetros de fabricación [43-45], y actualmente se tiene un amplio conocimiento sobre este material.

Existen numerosos ámbitos en los que el PS ha sido utilizado, entre los que destacan tres grandes grupos: la optoelectrónica, la transformación de energía y la biomedicina.

En optoelectrónica, es un material muy versátil, ya que combina las ventajas de la tecnología electrónica basada en silicio con la habilidad de modificar sus propiedades ópticas. Esto ha permitido la fabricación de múltiples dispositivos de interferencia óptica que trabajan en un amplio rango del espectro electromagnético [46]. Además, se ha demostrado que tiene propiedades fotoluminiscentes, lo cual ha favorecido el interés por su investigación [47].

En el dominio de la transformación de energía, se ha propuesto el empleo del PS como material alternativo al silicio para fabricar los ánodos de las baterías de iones de litio [48]. Los ánodos de silicio presentan el inconveniente de sufrir una gran expansión volumétrica durante los ciclos de carga y descarga de las baterías, lo que puede ocasionar fracturas y limitar su funcionamiento. Por el contrario, los poros del PS ofrecen un espacio libre muy conveniente que puede ocupar el silicio al expandirse, algo similar a lo que se consigue con estructuras *core-shell* y *yolk-shell* [49,50]. De este modo, el volumen total de la estructura no sufre variaciones durante los ciclos de carga y descarga, lo cual reduce el deterioro del ánodo y aumenta su eficiencia [51,52].

En cuanto al ámbito biomédico, las primeras aplicaciones no aparecieron hasta finales de los años 90, poco después de demostrarse su biocompatibilidad, en las que se inmovilizaron oligonucleótidos y anticuerpos en la superficie de los poros para estudiar su estabilidad y reversibilidad [53-55]. Desde entonces, se ha conseguido inmovilizar un amplio repertorio de capas de reconocimiento sobre el PS, lo cual ha dado lugar al desarrollo de biosensores para la detección de distintas moléculas bioquímicas y el sensado de gases [56-59]. Además, gracias a su biodegradación, también ha sido utilizado en la liberación de fármacos y en inmunoterapia [60].

A pesar de todas las investigaciones que se han llevado a cabo hasta ahora sobre biosensores basados en PS, aún no se ha logrado su explotación a nivel comercial. Esto es debido, en parte, al desconocimiento de algunas propiedades como el efecto térmico, que puede suponer la degradación del dispositivo. Por

tanto, son necesarios nuevos estudios que analicen estos efectos para comprender mejor el funcionamiento del transductor en distintos ambientes.

También es fundamental un mejor conocimiento de su proceso de fabricación, que aporte mayor libertad al diseño las estructuras. Por ejemplo, cada aplicación requiere un tamaño distinto de los poros, que también pueden funcionar como filtro, dependiendo de las dimensiones de los analitos que se desean detectar. Además, la sensibilidad del dispositivo se puede optimizar a través de la morfología de la estructura.

Por otro lado, la muestra que contiene los analitos puede tener dificultades para penetrar en los poros, debido a su hidrofobicidad o a su viscosidad. Esto hace necesario el estudio de técnicas que favorezcan el flujo de la muestra hacia el interior de los poros.

Por último, una de las principales desventajas de los biosensores basados en transductores fotónicos es que los métodos de interrogación óptica suelen ser complejos y costosos. Por tanto, se requiere el desarrollo de configuraciones más sencillas, que den lugar a dispositivos compactos y portables, y que, además, aumenten la fiabilidad de las medidas.

## 1.2. Marco de la Tesis

El trabajo que ha dado lugar a esta Tesis ha sido desarrollado en el Centro de Tecnología Nanofotónica (NTC) de la Universitat Politècnica de València, dentro del grupo de Biofotónica. Este grupo tiene una amplia experiencia en el diseño, la fabricación y la caracterización de biosensores fotónicos.

El centro dispone de los equipos e instalaciones necesarios para los procesos de micro/nano-fabricación de dispositivos fotónicos basados en silicio y de laboratorios para su evaluación, los cuales han sido utilizados para el desarrollo de los sensores que se presentan en este documento.

Parte del trabajo de investigación se ha realizado en el contexto de un proyecto nacional relacionado con el desarrollo de biosensores:

- Detección de toxinas y agentes patógenos mediante biosensores ópticos nanométricos para amenazas NBQ (OPTONANOSENS, TEC2015-63838-C3-1-R). Financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad.

### 1.3. Objetivos

El objetivo global de este trabajo ha sido el desarrollo de sensores fotónicos basados en silicio poroso y de sistemas de medida que permitan alcanzar una alta sensibilidad. Más concretamente, este trabajo se puede dividir en cuatro objetivos principales:

1. **Estudio del efecto térmico sobre el silicio poroso.** La temperatura modifica las propiedades ópticas del silicio poroso. En las estructuras interferométricas, su efecto se puede manifestar en el espectro de reflectividad, camuflándose con el desplazamiento del espectro causado por la detección. Por otro lado, altas temperaturas degradan la estructura, ya que la superficie en contacto con el medio se oxida. Esta oxidación puede ocurrir en un ambiente natural y también durante el sensado. Por estos motivos, se desea estudiar el efecto térmico en el rango infrarrojo cercano del espectro electromagnético, donde la mayoría de aplicaciones ópticas trabajan, y para un grupo de temperaturas bajas. Con esto, se pretenden identificar los distintos resultados que puede tener la temperatura en los sensores durante su uso.
2. **Aumento del diámetro de los poros.** Una de las grandes ventajas del uso de silicio poroso es la gran relación superficie-volumen que se tiene. Para un mismo volumen, un sensor fabricado con silicio poroso tiene una mayor superficie útil sobre la que llevar a cabo la detección, por lo que se incrementa la sensibilidad. Sin embargo, los ataques electroquímicos sobre obleas tipo p de baja resistividad dan lugar a poros muy pequeños, de entre 5 y 15 nm de diámetro, lo que puede o bien bloquear el paso de algunos analitos o dificultar su paso. Un diámetro medio de poro que esté en torno a los 50 nm, facilita el flujo de la muestra a analizar y mejora el sensado, manteniendo una alta sensibilidad del transductor. Para alcanzar este valor, se plantea el estudio de técnicas que aumenten el tamaño tanto durante la formación de los poros como posteriormente a su fabricación.
3. **Implementación del flujo activo.** Las estructuras de silicio poroso siempre se fabrican sobre un sustrato de silicio. Cuando se fluye una muestra sobre el sensor se pueden encontrar dos dificultades. La primera es la hidrofobicidad del silicio, que tiende a repeler las mezclas acuosas. Al tener los poros un tamaño nanométrico, esta fuerza de

repulsión puede suponer que el líquido no penetre en la estructura o que lo haga muy lentamente. Como se ha comentado anteriormente, la ventaja del silicio poroso es su alta relación superficie-volumen, por lo que interesa que el líquido rellene todo el espacio libre. La segunda dificultad que se encuentra es el atrapamiento de un medio, que puede ser el aire o una sustancia que se haya fluido con anterioridad, en el interior de la estructura. Los poros están poco o nada interconectados entre sí, lo que enfrenta directamente la sustancia entrante con la saliente. Ambas dificultades se quieren resolver desarrollando membranas para poder fluir a través de ellas y conseguir que la sustancia entre en la estructura completamente. Haciendo esto, se espera mejorar la sensibilidad experimental y reducir el tiempo de detección.

4. **Medición simultánea en múltiples puntos.** Otro objetivo de este trabajo es reducir la complejidad y el coste del sistema de medida utilizado para interrogar el sensor, sin suponer una merma de sus características. Para ello, se desea analizar diferentes configuraciones tanto en el rango visible del espectro electromagnético como en el infrarrojo cercano. Se plantea el uso de una cámara para registrar la reflectividad del sensor. Esto posibilitaría la medida de varios puntos simultáneamente, lo que mejora la fiabilidad del sensado y permitiría realizar la detección simultánea de diferentes analitos. Para ello es necesario, además, el desarrollo de estructuras con múltiples regiones diferenciadas.

## 1.4. Estructura de la Tesis

El trabajo realizado para cumplir con los objetivos del punto anterior ha sido organizado en este documento de la siguiente manera:

- El primer capítulo ofrece el marco teórico en el que se localiza esta Tesis, incluyendo además los objetivos y la estructura de este documento.
- El segundo capítulo analiza el diseño, la fabricación y la caracterización de sensores basados en silicio poroso en un aspecto tanto teórico como experimental. Al final del capítulo se presentan los primeros resultados

de esta Tesis, generados a partir de análisis de sensibilidad sobre estructuras porosas.

- El tercer capítulo aborda el estudio del efecto térmico, realizado de acuerdo con el primer objetivo expuesto en el apartado 1.3. En la primera parte del capítulo, se presentan los resultados teóricos y experimentales del efecto termo-óptico en silicio poroso para el rango infrarrojo cercano. En la segunda parte, se analiza el proceso de la oxidación de este material y se propone un modelo matemático para bajas temperaturas.
- El cuarto capítulo recoge las pruebas más relevantes llevadas a cabo para aumentar el diámetro de los poros, según el segundo objetivo. Se detallan distintas alternativas para aumentar el tamaño de los poros en estructuras fabricadas y se proponen técnicas para la obtención de poros de mayor diámetro durante su formación.
- El quinto capítulo trata sobre la implementación del flujo activo en los experimentos de sensado, que es el tercer objetivo de esta Tesis. En primer lugar, se describe el método desarrollado para la fabricación de membranas de silicio poroso y, en segundo lugar, se comparan los resultados experimentales del flujo activo con los del flujo tradicional.
- El sexto capítulo presenta un protocolo para la fabricación de membranas de silicio poroso alternativo al de su capítulo precedente. También incluye la descripción de un sistema óptico que permite la medida simultánea de múltiples puntos de la membrana y los principales resultados, cumpliendo con el cuarto y último objetivo.

El documento concluye con una sección donde se resumen las principales conclusiones de esta Tesis y se proponen las futuras líneas de investigación. Se añade tras estas, además, un listado de las contribuciones originales derivadas de este trabajo de investigación.

## Capítulo 2

# Sensores basados en silicio poroso

Capítulo 2: Sensores basados en silicio poroso.....	15
2.1.Fabricación de silicio poroso.....	16
2.1.1.Fundamentos teóricos.....	16
2.1.2.Fabricación.....	18
2.1.3.Parámetros de fabricación.....	20
2.2.Diseño de estructuras basadas en silicio poroso.....	22
2.2.1.Interferómetro de Fabry-Pérot.....	22
2.2.2.Bicapa.....	23
2.2.3.Multicapa.....	25
2.2.4.Multicapa con cavidad.....	27
2.2.5.Método de la matriz de transferencia.....	28
2.3.Caracterización de silicio poroso.....	31
2.3.1.FTIR.....	32
2.3.2.FESEM.....	33
2.3.3.Otros equipos de caracterización.....	35
2.3.4.Ajuste de las características.....	37
2.4.Conclusiones.....	41

## 2.1. Fabricación de silicio poroso

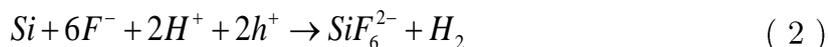
### 2.1.1.Fundamentos teóricos

Existen numerosas técnicas que permiten la formación de poros en silicio [42-44] pero la más estudiada y empleada es la anodización [61]. Se trata de un método sencillo, que consta de un único proceso y que requiere un equipamiento básico, como se verá a continuación.

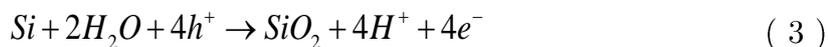
La anodización es un ataque electroquímico en el que interviene un campo eléctrico para hacer reaccionar el silicio con un electrolito. Este último debe tener un alto poder de reducción, capaz de formar un compuesto con el silicio y extraer, por consiguiente, un átomo de la red cristalina. Por lo general, se suelen emplear baños electrolíticos basados en fluoruro de hidrógeno (HF), disuelto en agua para formar ácido fluorhídrico, ya que el flúor es el elemento más electronegativo y, por tanto, con el que mayor facilidad se puede disolver el silicio [62].

Durante el ataque electroquímico ocurren, simultáneamente, dos procesos para la formación de los poros [63]:

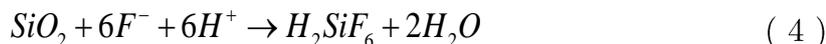
1. **Disolución directa del silicio.** El flúor puede reaccionar directamente con el silicio para disolverlo. Para ello, necesita cargas libres,  $h^+$ , que desencadenen la reacción. El compuesto resultante se disuelve en el baño electrolítico y se libera hidrógeno en forma de gas. A continuación, se puede ver cómo es esta reacción en términos químicos.



2. **Oxidación del silicio y disolución.** Esta ruta alternativa consta de dos pasos. El primero consiste en una oxidación del silicio, que se da en presencia de oxígeno y en la que no interviene el flúor. El ácido fluorhídrico es una disolución de HF y agua en una misma proporción y esta última es la principal fuente de oxígeno durante el ataque electroquímico. Como puede observarse en la siguiente ecuación, esta reacción requiere el doble de cargas libres que la anterior.



El óxido de silicio se encuentra en la superficie y reacciona con el flúor del baño electrolítico sin necesidad de cargas.



La disolución anterior está limitada por la cantidad de óxido que se genera.

El objetivo del campo eléctrico que se aplica durante la anodización es suministrar las cargas necesarias para las reacciones anteriores, desplazándolas hacia la superficie. Al comienzo, las reacciones ocurren aleatoriamente pero, posteriormente, tienden a concentrarse en los extremos de los poros, como se ilustra en la Figura 7.

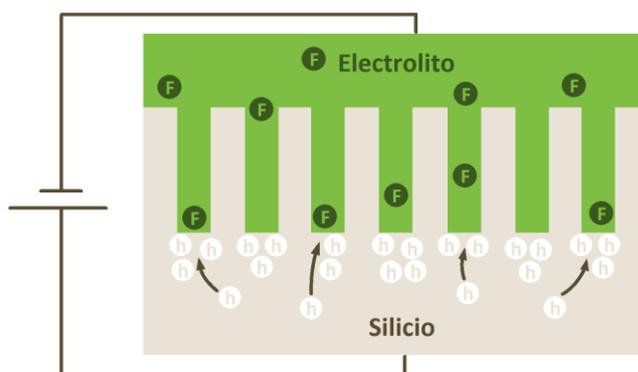


Figura 7. Ilustración de la distribución de cargas libres durante la anodización del silicio. Los huecos del sustrato de silicio se concentran en la punta de los poros debido a la polarización del campo eléctrico, favoreciendo el crecimiento vertical de los poros.

Esta alta direccionalidad observada en el crecimiento de los poros se entiende por la ausencia de cargas libres en las paredes verticales, razón por la cual no sigue creciendo el diámetro del poro una vez se ha creado.

Tras la anodización, los átomos de silicio de la red cristalina que quedan expuestos en las paredes reaccionan con el hidrógeno para crear una terminación estable. Esta reacción está considerada como un proceso de pasivación.



En la expresión anterior,  $x$  determina el número de enlaces covalentes que ha perdido el silicio. La funcionalización de la estructura de silicio poroso deberá tener en cuenta este proceso de pasivación para diseñar la inmovilización de la capa de bioconocimiento.

La porosidad, definida como la proporción de volumen libre respecto al volumen inicial de silicio, depende de la diferencia de potencial que se aplique

durante el ataque electroquímico. El desplazamiento de las cargas y, por consiguiente, la probabilidad de extraer un átomo de silicio de la red cristalina, es proporcional a este potencial. Su dependencia es muy lineal y tiene un límite superior, conocido como corriente límite,  $J_{PSL}$ , a partir del cual comienza el fenómeno de electropulido de la oblea (Figura 8).

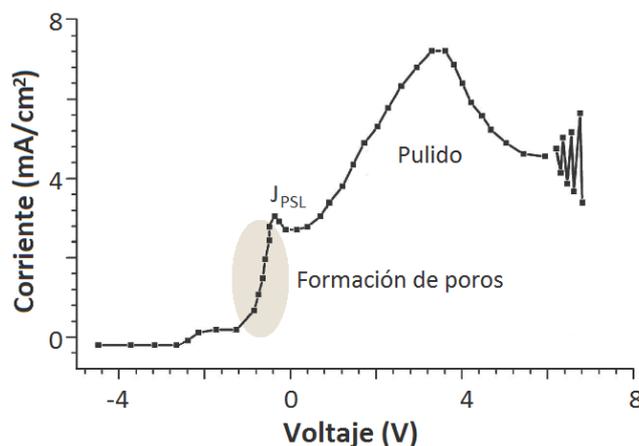


Figura 8. Curva característica corriente-tensión (I-V) de una oblea de silicio tipo p atacada con un electrolito basado en HF. La región de porosificación aparece sombreada [64].

La porosificación del silicio ocurre tanto en obleas de silicio tipo p como en las tipo n. Las primeras están dopadas con iones que contienen carga positiva (huecos) mientras que las segundas tienen carga negativa (electrones). En el ataque electroquímico, las cargas que utilizan las reacciones son positivas, por lo que si se emplean obleas tipo n es necesaria la iluminación por la cara trasera para suministrar suficientes huecos. La curva I-V característica de las obleas tipo n depende de las características de la iluminación pero su aspecto es similar a la de la figura anterior si la intensidad es suficiente.

### 2.1.2. Fabricación

La fabricación de PS mediante anodización se realiza en una celda electroquímica fabricada de un material resistente al ácido, como puede ser el teflón, y sellada herméticamente. Se introduce un cátodo en el baño electrolítico y se utiliza el propio silicio como ánodo (Figura 9).

El diseño de esta celda depende del grado de automatización de la fabricación y del número de parámetros que se desean controlar durante el ataque electroquímico. En nuestro caso, se utilizó una celda de ataque vertical que permitía la fabricación de silicio poroso en áreas de hasta 1 cm<sup>2</sup>,

aproximadamente, con separación variable de los electrodos y capacidad de hasta 10 ml de baño electrolítico. Se empleó un contacto de cobre para conectar el sustrato de silicio al generador de corriente y un hilo de platino en forma de espiral como cátodo.

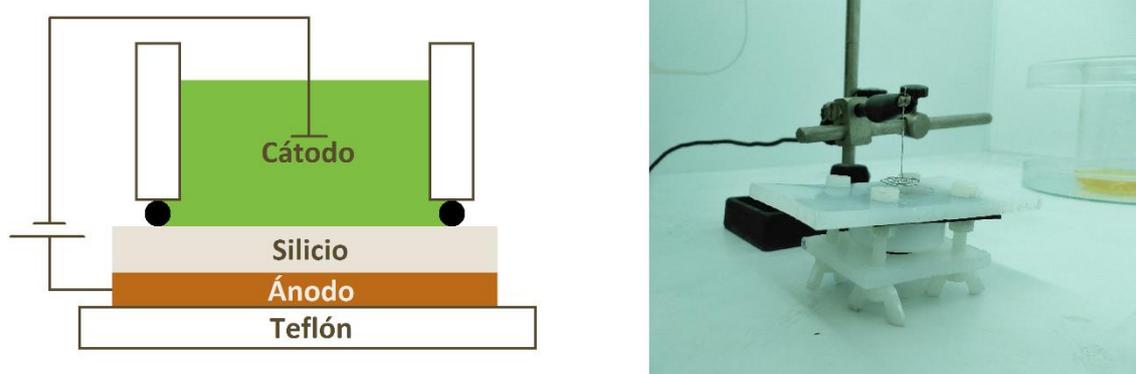


Figura 9. Esquema de una celda electroquímica vertical y fotografía de la celda electroquímica utilizada en este trabajo.

Para generar el campo eléctrico, se usó un suministrador de potencia Agilent E3648A (Keysight Technologies, Estados Unidos), que cubría el rango densidades de corriente y diferencias de potencial típicas en la anodización de silicio. Este equipo estaba controlado remotamente por una aplicación informática basada en LabView (National Instruments, Estados Unidos), que permitía la programación de pulsos de potencia con tiempos de ataque variables (Figura 10). Por lo general, se utilizó el parámetro de la densidad de corriente para describir la magnitud de estos pulsos.

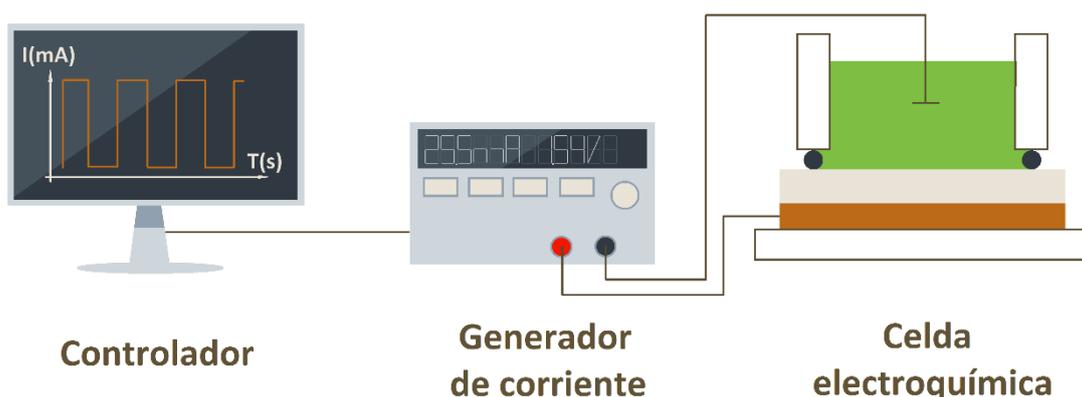


Figura 10. Esquema de la configuración utilizada para la fabricación de PS.

En todas las ocasiones, como paso previo a la fabricación de PS, se llevó a cabo un proceso de limpieza de las obleas de silicio con el objetivo de eliminar los posibles residuos orgánicos de la superficie. Para ello, se empleó una mezcla de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , BASF, Alemania) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , BASF,

Alemania), en una proporción volumétrica de 3:1, en la cual se sumergieron las obleas durante al menos 5 min. Tras esto, el silicio se introdujo en un baño que contenía un 5% de HF, para eliminar la capa de óxido que cubría toda su superficie (su desarrollo se describirá en el capítulo siguiente). Era necesaria la disolución de este óxido ya que actuaba como aislante entre el cátodo y el ánodo. Finalmente, el silicio se roció con agua desionizada (DIW) y se secó con nitrógeno.

Al tratarse de una estructura nanométrica, debe fabricarse en una sala limpia para evitar la contaminación por partículas en suspensión. Además, el ataque electroquímico genera gases tóxicos, por lo que se debe trabajar dentro de una campana con extracción. Para el desarrollo de este trabajo ha sido utilizada la sala limpia ISO 6 del NTC.

### 2.1.3. Parámetros de fabricación

Durante la fabricación del PS hay cinco parámetros fundamentales que determinan las propiedades de la estructura:

- **Concentración de HF.** El baño electrolítico puede contener aditivos que modifican el pH de la solución, la viscosidad o que reducen la tensión superficial [65]. En este aspecto, el etanol (EtOH) es un disolvente muy usado, ya que favorece la penetración del electrolito en los poros durante la anodización. La presencia de estos aditivos altera la concentración de HF en el baño electrolítico y su proporción determina, en gran parte, el grado de porosidad y el diámetro de los poros. La concentración es directamente proporcional a la intensidad del ataque electroquímico, ya que una mayor cantidad de iones de flúor causa un mayor número de reacciones. A mayor intensidad, mayor será la concentración de las reacciones en el extremo del poro. Por este motivo, las altas concentraciones de HF dan lugar a poros pequeños pero en un gran número, mientras que las bajas concentraciones, forman un menor número de poros pero de mayor diámetro.
- **Densidad de corriente.** Como se puede deducir de las ecuaciones 2-4, una mayor corriente favorece la disolución del silicio y, por tanto, crea estructuras con mayor porosidad. El valor de la densidad de corriente es también proporcional al diámetro del poro. Este parámetro está estrechamente relacionado con el anterior, ya que mayores concentraciones de HF elevan el valor de la densidad de corriente máxima y permiten obtener un mayor rango de porosidades. Por el

contrario, concentraciones muy bajas de HF suponen que el electropulido ocurra con densidades de corriente bajas y, por lo general, favorece la interconexión de los poros.

- **Velocidad de ataque.** Este parámetro es una consecuencia de la densidad de corriente. A mayores corrientes aplicadas, mayor será la velocidad del ataque. Su valor determina el tiempo de ataque, que es la duración del pulso de corriente necesaria para fabricar un determinado espesor de PS. Una técnica que mejora la anodización del silicio consiste en generar pulsos con un valor nulo de densidad de corriente tras los pulsos en los que se ataca electroquímicamente. Estos pulsos permiten evacuar las burbujas de hidrógeno generadas en las reacciones y permite la difusión de nuevos iones de flúor hacia el extremo de los poros.
- **Dopado de la oblea de silicio.** Como ya se ha comentado, las obleas, según el dopado, pueden ser de tipo p o n. Además de esto, se diferencia entre obleas fuertemente dopadas o débilmente dopadas. El dopado suele contabilizarse mediante la resistividad de la oblea. El grado de dopado y la resistividad son inversamente proporcionales. Este parámetro determina muchas de las propiedades morfológicas del PS. Una oblea con muy baja resistividad, es decir, con una gran cantidad de cargas libres, favorece el crecimiento en vertical de los poros, permitiendo altas velocidades de ataque. También está relacionado con la densidad de poros, ya que un alto dopado favorece la aparición de los poros mientras que un dopado bajo favorece el crecimiento en anchura de los poros. Como puede deducirse de la curva I-V, una baja resistividad eleva el valor de la densidad de corriente máxima.
- **Cátodo.** El contacto introducido en el electrolito juega un papel importante a la hora de crear el campo eléctrico que desencadena las reacciones químicas. Idealmente, el campo debe ser uniforme en toda la superficie del silicio. Sin embargo, en la realidad, existen irregularidades y efectos de borde. Para minimizar estos efectos, el contacto se suele hacer más grande que la zona de la oblea atacada y se controla la separación entre ambos. Dan mejores resultados en términos de uniformidad los cátodos con forma de espiral o planos frente a los contactos puntuales (Figura 11).

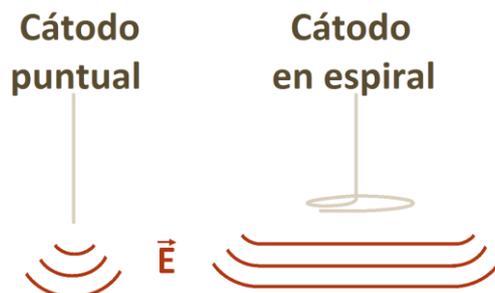


Figura 11. Comparación entre la distribución del campo eléctrico formada con un cátodo puntual y con un cátodo con forma de espiral. En este último, el campo está formado por un frente de ondas paralelo a la espiral.

La uniformidad es un factor muy importante en la fabricación de PS que no sólo depende del cátodo. En general, bajas densidades de corriente y bajas concentraciones de HF causan mayores irregularidades en la forma o longitud de los poros a lo largo de toda el área atacada. Sin embargo, corrientes muy elevadas hacen más notables los efectos de borde. Ambos efectos tienen como resultado que la estructura porosa no sea la misma en todos los puntos de la superficie atacada y, en ocasiones, introduce una rugosidad que perjudica la respuesta del sensor.

## 2.2. Diseño de estructuras basadas en silicio poroso

La región libre de cargas que se crea en las paredes de los poros impide el crecimiento de los poros en horizontal. Esto implica que si, en determinado momento, se produce un cambio en los parámetros de anodización, este sólo surtirá efecto en los poros que se creen a partir de entonces, y no en los que hayan sido ya creados.

Esta cualidad es explotada para la fabricación de estructuras interferométricas, ya que se pueden obtener capas con distinta porosidad en la dirección de crecimiento de los poros, dando lugar a una sucesión de distintos índices de refracción efectivos. En este trabajo se han estudiado cuatro estructuras: el interferómetro de Fabry-Pérot, la doble capa o bicapa, el reflector de Bragg o multicapa y la multicapa con cavidad.

### 2.2.1. Interferómetro de Fabry-Pérot

Esta estructura, que ya fue descrita en el capítulo anterior, es la más sencilla que puede obtenerse en PS. Consiste de una capa con porosidad homogénea y

determinado espesor, atacada con una única corriente de anodización. Esta estructura genera un espectro de reflectividad con perfil de valles y cimas (Figura 12).

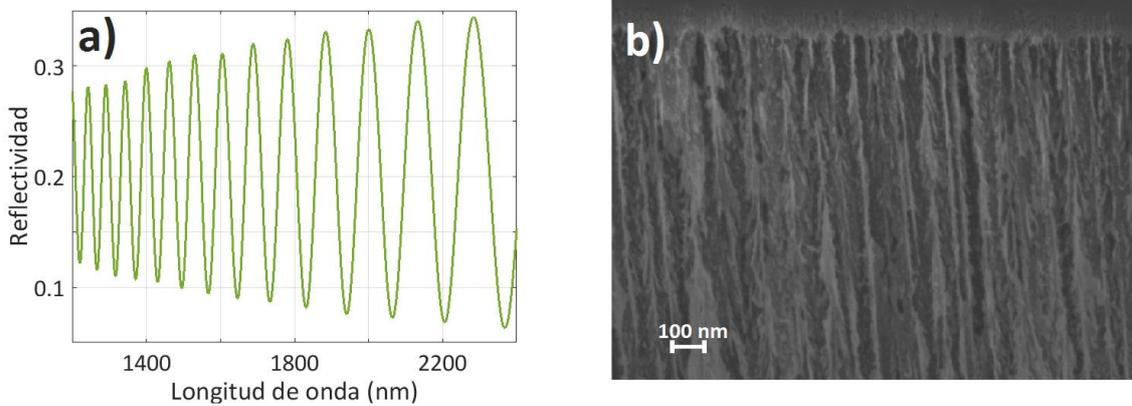


Figura 12. (a) Espectro de reflectividad de un interferómetro de Fabry-Pérot fabricado en PS con una porosidad del 75% y 2000 nm de espesor. (b) Imagen topográfica de la sección transversal de una estructura de similares características.

La posición de los máximos y los mínimos, en términos de longitud de onda, están descritos por la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2nh / m , \quad ( 6 )$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $n$  el índice de refracción efectivo,  $h$  el espesor y  $m$  un número entero [66]. Como puede deducirse de esta expresión y observarse en la figura anterior, los máximos de reflectividad están más alejados entre sí a medida que se disminuye la frecuencia. Por este motivo, los desplazamientos espectrales serán mayores a mayores longitudes de onda, proporcionando una mayor sensibilidad.

Estas estructuras han sido utilizadas en este trabajo para el estudio de las propiedades del PS y para el análisis de los parámetros de fabricación.

### 2.2.2. Bicapa

La segunda estructura más simple que se puede fabricar en PS es la bicapa. Esta consta de dos capas con distinta porosidad, creadas con dos corrientes de anodización distintas, que dan lugar a dos regiones con distinto índice de refracción efectivo (Figura 13).

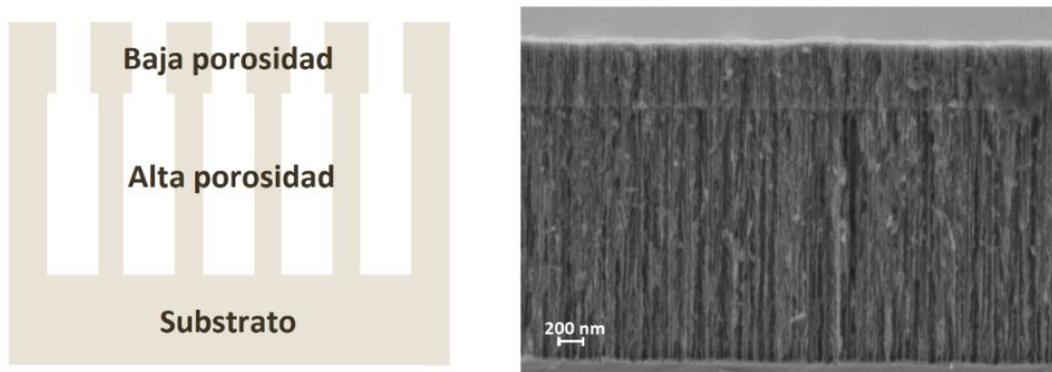


Figura 13. Imagen topográfica de una estructura bicapa construida con PS. En la fotografía se pueden apreciar dos regiones de distinto contraste, que se corresponden con dos capas de distinta porosidad.

En el espectro de reflectividad de una doble capa aparecen combinadas las reflectancias de los dos interferómetros Fabry-Pérot que conforman la estructura. Por ejemplo, una capa con alta porosidad y poco espesor, que tiene un espectro con máximos de reflectividad muy distanciados entre sí, combinada con una capa de baja porosidad y gran espesor, que posee máximos de reflectividad muy próximos, da lugar a formas en el espectro como la que se muestra en la Figura 14. Se pueden obtener una gran variedad de formas espectrales dependiendo de la porosidad y el espesor de cada capa.

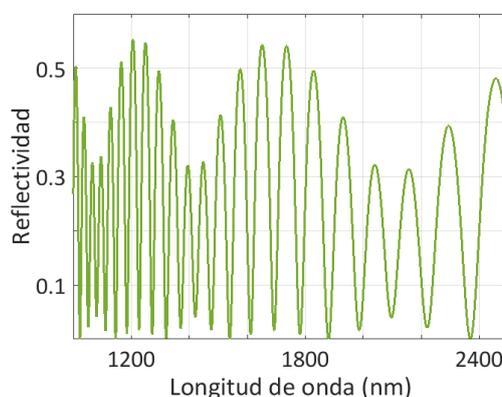


Figura 14. Espectro de reflectividad simulado de una bicapa con capas de 50% y 80% de porosidad y espesores de 1000 y 10000 nm.

Una de las aplicaciones más interesantes de este tipo de estructuras es la formación de dos capas con un alto contraste de índices que imiten las características de una oblea de silicio sobre aislante (SOI). Este tipo de substratos son muy empleados en fotónica integrada ya que el alto contraste de índices favorece que el campo electromagnético se quede confinado en la capa de mayor índice y los fotones se puedan guiar por un circuito. En PS se han conseguido

fabricar estructuras fotónicas como guías de onda o anillos resonantes (Figura 15), con resultados similares a los que se obtienen con SOI [67]. La ventaja que ofrece el PS frente a estas últimas, aparte de la facilidad de fabricación, es que los cambios de medios causan mayores variaciones en el contraste de índices, lo que supone una mayor sensibilidad.

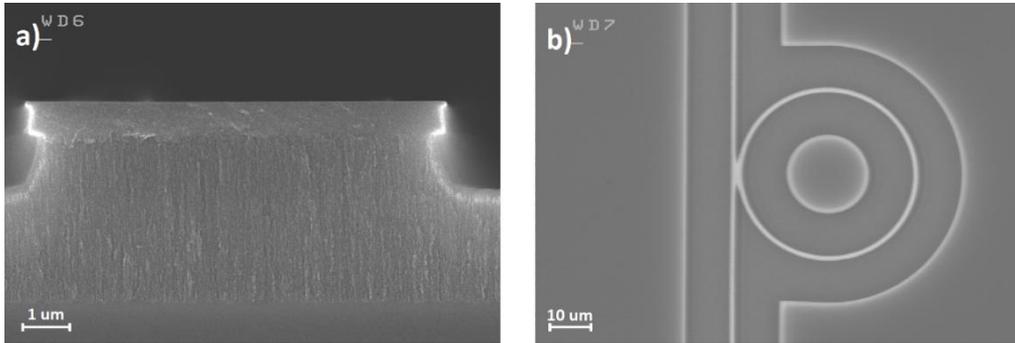


Figura 15. (a) Imagen topográfica de la sección de una guía de onda fabricada sobre una bicapa de PS. (b) Vista superior de un anillo resonante fabricado sobre PS.

### 2.2.3.Multicapa

Se pueden fabricar consecutivamente capas de distinta porosidad y distinto espesor. La forma del espectro de reflectividad será cada vez más compleja, resultado de la combinación de las diferentes reflexiones internas. Una de las estructuras multicapa más utilizada es el reflector de Bragg [68]. Consiste en un conjunto alternante de capas con distinto índice de refracción efectivo, repetido  $N$  veces (Figura 16). Esta variación periódica produce interferencias constructivas de mayor magnitud, actuando como un reflector de gran calidad.

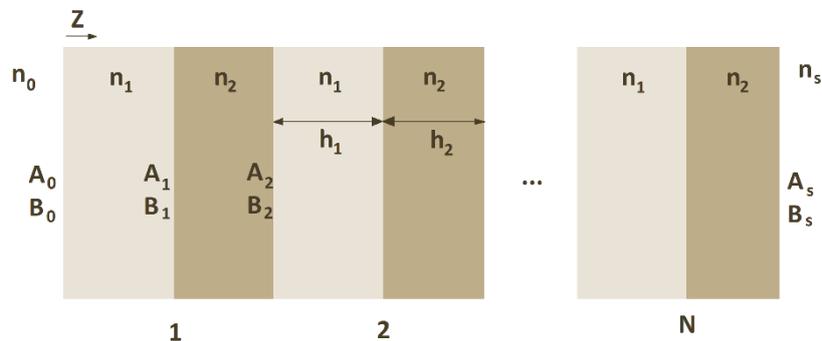


Figura 16. Ilustración de un reflector de Bragg con dos regiones de distinto índice de refracción y distinto espesor, que se repiten periódicamente  $N$  veces.  $A_m$  y  $B_m$  representan la amplitud de la onda magnética transmitida y reflejada, respectivamente.

En un reflector de Bragg, la reflectividad es máxima cuando el valor del índice de refracción efectivo de cada capa y su espesor cumplen la siguiente relación matemática:

$$\lambda_c / 4 = n_1 h_1 = n_2 h_2, \quad (7)$$

donde  $\lambda_c$  es la longitud de onda de la frecuencia a la que se desea que todas las reflexiones estén en fase. El espectro de reflectividad típico presenta una región de máxima reflectividad o banda prohibida (PBG), ya que se impide la transmisión de ese conjunto de frecuencias a través de la estructura (Figura 17).

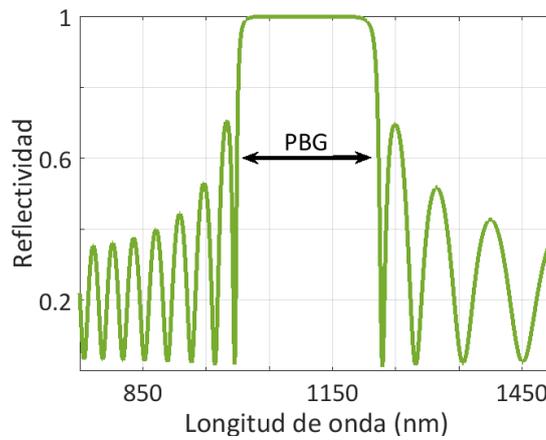


Figura 17. Espectro de reflectividad simulado de un reflector de Bragg con un PBG entre 1000 y 1200 nm.

Las características espectrales como el PBG son muy usadas en aplicaciones de sensado basadas en seguimiento espectral, ya que la detección de variaciones de los índices de refracción es más fácilmente identificable.

El diseño de reflectores de Bragg basados en PS comprende, además de la elección de la frecuencia central y las porosidades de las distintas capas de la estructura, los siguientes dos parámetros, los cuales determinan la forma del PBG:

- **El contraste entre los índices de refracción efectivos,  $n_1/n_2$ .** Está ligado a la anchura del PBG. Un alto contraste prohibirá la transmisión de un mayor conjunto de frecuencias.
- **El número de periodos,  $N$ .** Determina la pendiente de subida y bajada del PBG. Un número infinito de periodos daría lugar, idealmente, a un reflector con forma de escalón. Por el contrario, un número bajo genera un PBG más parecido a una campana de Gauss.

Los biosensores basados en estas estructuras han alcanzado sensibilidades de hasta 1000 nm/RIU [67].

### 2.2.4. Multicapa con cavidad

La denominada multicapa con cavidad es una estructura más compleja que resulta tras la combinación de las anteriores. Se trata de un conjunto alternante de índices de refracción repetido periódicamente, con un defecto en esa periodicidad que, por lo general, se encuentra en el centro de la estructura. También puede describirse como una estructura multicapa con un interferómetro de Fabry-Pérot en el centro o como dos reflectores de Bragg enfrentados entre sí (Figura 18).

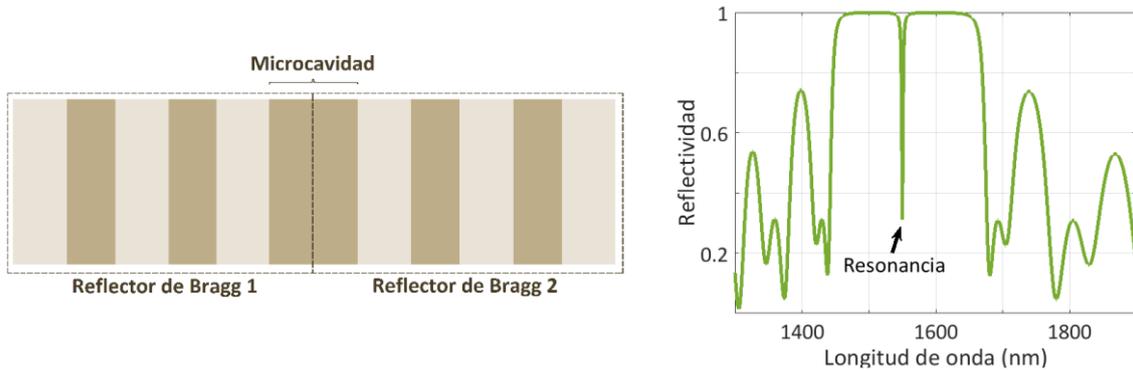


Figura 18. Ilustración de una estructura multicapa con una cavidad central y espectro de reflectividad simulado de ese tipo de estructuras con una frecuencia resonante en 1550 nm.

La cavidad causa la resonancia de una frecuencia, dando lugar a un pico de mínima reflectancia en el espectro de reflectividad. Al encontrarse entre dos reflectores de Bragg, esta resonancia puede producirse en el centro de la banda prohibida, para lo cual debe cumplirse la siguiente expresión:

$$\lambda_r / 2 = nh, \quad (8)$$

donde  $\lambda_r$  es la longitud de onda de la frecuencia de resonancia y  $n$  y  $h$  son el índice de refracción efectivo y el espesor de la cavidad, respectivamente. Si la porosidad de la cavidad es idéntica a la de una de las capas de los reflectores, su espesor debe ser el doble que el de estas últimas para cumplir la relación anterior. De este modo, este tipo de estructuras pueden obtenerse fácilmente en PS simplemente utilizando un tiempo de ataque mayor en una de las capas para dar lugar a este defecto.

El seguimiento de esta característica espectral tiene la ventaja de tener un alto factor de calidad, que es un parámetro que relaciona la frecuencia de resonancia y con la anchura de la hendidura en el espectro. En un sistema de medida con ruido, una característica espectral con un alto factor de calidad es más fácilmente medible y, por tanto, permite la detección de menores

concentraciones de analitos que otras estructuras. Las multicapas con cavidad han sido empleadas en numerosas aplicaciones de sensado [25,70].

### 2.2.5. Método de la matriz de transferencia

El método de la matriz de transferencia (TMM) se usa en óptica para estudiar la propagación de las ondas electromagnéticas a través de medios estratificados [71]. Es una de las técnicas más usadas para simular la absorbancia, reflectancia y transmitancia de los cristales fotónicos unidimensionales con un número arbitrario de capas debido a su baja carga computacional y su alta consistencia con los resultados experimentales [72].

El método considera medios dieléctricos homogéneos y de extensión infinita en el plano XY, con un espesor determinado en el eje Z, y calcula la distribución del campo eléctrico como resultado de las reflexiones y refracciones que ocurren en cada frontera entre los  $N$  medios dieléctricos distintos (ver Figura 16) [73]:

$$E(z) = \begin{cases} A_0 e^{-ik_0 z(z-z_0)} + B_0 e^{-ik_0 z(z-z_0)}, & z < z_0 \\ A_m e^{-ik_m z(z-z_m)} + B_m e^{-ik_m z(z-z_m)}, & z_{m-1} < z < z_m, \\ A_s e^{-ik_s z(z-z_s)} + B_s e^{-ik_s z(z-z_s)}, & z > z_N \end{cases} \quad (9)$$

donde  $A$  y  $B$  representan la amplitud de la onda electromagnética que se transmite y se refleja, respectivamente. En la ecuación anterior, al medio inicial se le denota con el subíndice  $0$ , al medio final, el substrato, con la  $s$ , y a cada una de las capas del reflector con  $m$ . El parámetro  $k$  es la componente en el eje Z del vector de onda y viene definido por:

$$k_{iz} = 2\pi n_i \cos(\theta_i) / \lambda. \quad (10)$$

La relación entre el campo que se transmite y el que se refleja a la entrada y a la salida de la estructura puede describirse en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_s \\ B_s \end{pmatrix}. \quad (11)$$

La matriz  $M$  se denomina matriz de transferencia y es el resultado de la multiplicación de una serie de matrices que modelan la reflexión y la refracción de las ondas en cada frontera:

$$M = D_0^{-1} D_1 P_1 D_1^{-1} \cdots D_N P_N D_N^{-1} D_s, \quad (12)$$

donde  $D_m$  se denomina matriz dinámica, la cual representa el cambio de medio dieléctrico:

$$D_m = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_m \cos(\theta_m) & -n_m \cos(\theta_m) \end{pmatrix}, \quad (13)$$

y  $P_m$  es la matriz de propagación, la cual modela la propagación del campo electromagnético a través de un medio con determinado espesor:

$$P_m = \begin{pmatrix} e^{ik_{mc}h_m} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{mc}h_m} \end{pmatrix}. \quad (14)$$

La reflectancia de la estructura está implícita en la matriz de transferencia y su valor se puede conocer mediante la siguiente expresión:

$$R = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2. \quad (15)$$

Las ecuaciones anteriores describen una estructura genérica, pero se pueden particularizar para el caso de un interferómetro Fabry-Pérot, con una única capa de dieléctrico, o para estructuras más complejas como la multicapa con cavidad.

En nuestro trabajo, los distintos medios dieléctricos son capas porosas. Un parámetro fundamental con el que trabajamos es la porosidad,  $P$ , es decir, la proporción de vacío o medio que rellena los poros en relación al volumen total. Por tanto, el valor del índice de refracción efectivo de cada capa,  $n_e$ , es el resultado de la combinación de sus constituyentes en función de la porosidad. Existen varios métodos que describen la aproximación del índice de refracción efectivo de materiales porosos, de los cuales hemos empleado dos. El primero es el modelo de Bruggeman [74]:

$$P \frac{n_0^2 - n_e^2}{n_0^2 - 2n_e^2} + (1-P) \frac{n_s^2 - n_e^2}{n_s^2 - 2n_e^2} = 0. \quad (16)$$

Se ha demostrado que este modelo es bastante preciso para porosidades intermedias, es decir, entre el 30% y el 60%. En cambio, para porosidades más elevadas, la aproximación de Looyenga es más adecuada [75]:

$$n_e^{2/3} = (1-P)n_s^{2/3} + Pn_0^{2/3}. \quad (17)$$

La introducción de estas expresiones en el modelo de la matriz de transferencia, permite la simulación del espectro de reflectividad de estructuras basadas en PS.

El TMM también es útil en las aplicaciones de sensado para calcular la sensibilidad teórica de las estructuras. Dada una estructura basada en PS descrita de forma matricial, se puede calcular el espectro de reflectividad para distintos

medios rellenando los poros. El desplazamiento de estos espectros en relación a las variaciones en el índice de refracción del medio, determina la sensibilidad,  $S$ , de la estructura:

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n_e}. \quad (18)$$

La sencilla descripción de las estructuras en forma matricial y su baja carga computacional permiten utilizar el TMM para analizar diferentes aspectos de los sensores. Uno de los estudios que se realizaron en este trabajo fue el cálculo de la sensibilidad teórica de interferómetros Fabry-Pérot de porosidad variable, basados en substratos con distinto índice de refracción, con el objetivo de determinar el material que maximiza su valor (Figura 19). Se obtuvo una dependencia directamente proporcional entre la sensibilidad y la porosidad, suponiendo un diámetro de poro constante, llegándose a obtener un incremento de hasta cinco veces en la sensibilidad para el rango de porosidades analizadas. Este resultado coincide con los que se pueden encontrar en bibliografía [76]. Además, se demostró una dependencia inversamente proporcional entre la sensibilidad y el índice de refracción del substrato con el que se formaron los poros, suponiendo un incremento de aproximadamente 100% entre los valores analizados.

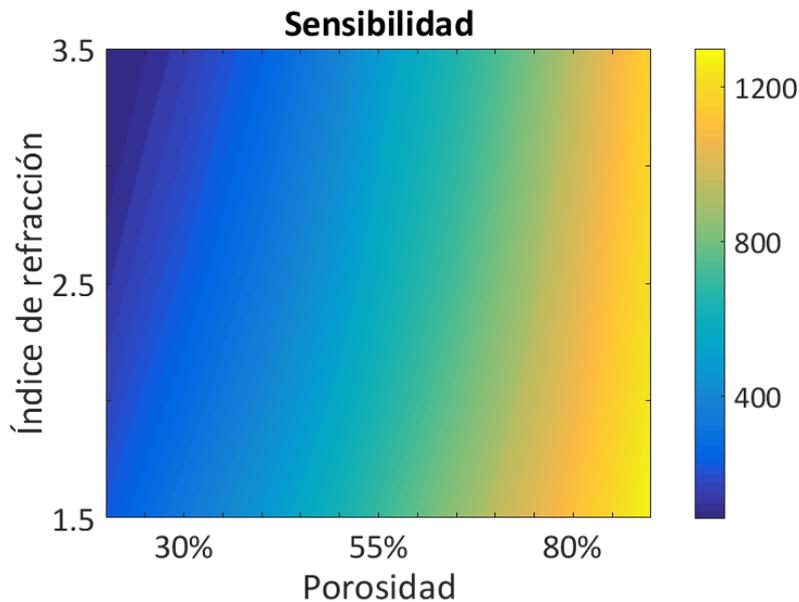


Figura 19. Simulación de la sensibilidad de monocapas porosas dependiendo del índice de refracción del substrato y la porosidad de las estructuras.

Otro aspecto que se analizó con el TMM fue la infiltración de una sustancia en el interior de una estructura porosa desde un punto de vista óptico. Para ello se diseñó una multicapa con cavidad, cuya resonancia se situaba en 1550 nm, con

porosidades del 60% y del 75% y espesores que satisficían la expresión (7). Se midió el desplazamiento del espectro de reflectividad de esta característica a medida que el nuevo medio rellenaba los poros, de manera homogénea, desde un extremo al otro (Figura 20).

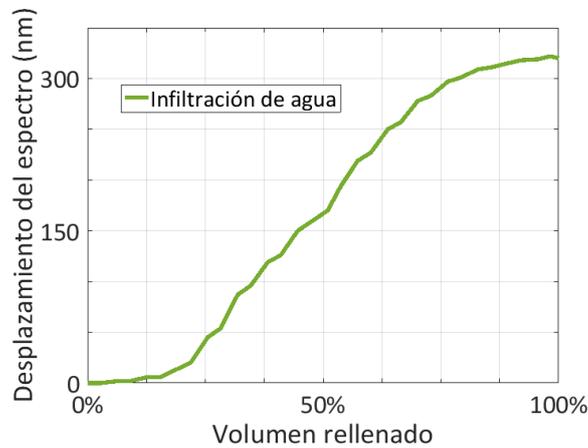


Figura 20. Simulación del desplazamiento del espectro de reflectividad de una multicapa con cavidad debido a la infiltración de agua.

Como puede observarse en la gráfica anterior, el desplazamiento del espectro es bajo cuando la infiltración de la sustancia también lo es. Por el contrario, aumenta cuando el nuevo medio ha rellenado más del 20% de la estructura. El desplazamiento del espectro entre una infiltración al 20% y una al 80% es muy lineal y es bastante elevado. Por último, se observa la saturación en el desplazamiento cuando se rellena el último 20% de la estructura. Con estos resultados, se puede concluir que la posición de la frecuencia de resonancia se ve afectada por la infiltración de un medio aunque este no alcance la microcavidad y justifica el sensado con este tipo de estructuras en aplicaciones en las que la muestra no penetra por completo en los poros. Además, dada una estructura de la cual se conoce su sensibilidad teórica, este estudio puede utilizarse como una técnica para calcular qué porcentaje del volumen libre está siendo ocupado por una sustancia.

### 2.3. Caracterización de silicio poroso

La caracterización de las estructuras fabricadas en PS comprende un conjunto de equipos y técnicas que analizan sus propiedades ópticas y sus cualidades físicas. La información que aportan es de gran utilidad durante el desarrollo de los transductores fotónicos y son necesarios para comprender su funcionamiento.

Además, permiten determinar los valores experimentales de los parámetros del sensor fabricado y compararlos con los valores teóricos diseñados.

Durante el desarrollo de este trabajo se han utilizado los equipos de caracterización que se detallan a continuación.

### 2.3.1.FTIR

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se utiliza para medir la absorbancia de un material. El equipo incide sobre la muestra un haz de luz que contiene un conjunto ondas a distinta frecuencia y, mediante un cálculo basado en la transformada de Fourier, es capaz de discriminar la absorbancia relativa a cada frecuencia. Como resultado, se obtiene un espectro de absorbancia del que se puede calcular la reflectancia y la transmitancia. Esta técnica ofrece medidas con una alta resolución espectral y muy bajo ruido, logrando altas velocidades de barrido.

En el transcurso de este trabajo, se utilizó el espectrofotómetro Vertex 70V (Bruker, Estados Unidos), operando en dos regiones del espectro: el rango visible (VIS, 500-900 nm) y el rango infrarrojo cercano (NIR, 1100-2500 nm) (Figura 21). Para ello, se empleó un detector de silicio y otro de mercurio-cadmio-telurio (MCT) enfriado con nitrógeno líquido. Todas las medidas se realizaron con una resolución de unas centenas de picómetros y se promediaron un conjunto de barridos para reducir el ruido de la señal.

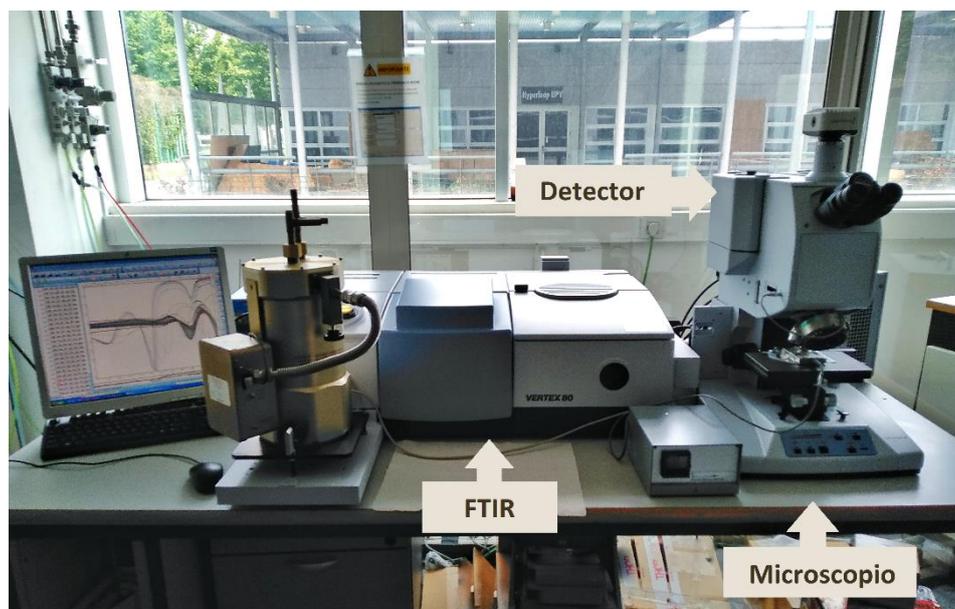


Figura 21. Fotografía del espectrofotómetro Vertex 70V utilizado durante este trabajo.

El espectrofotómetro FTIR permite además la realización de medidas de reflectancia total atenuada (ATR). Esta técnica se utiliza para identificar la composición química de un material. Se basa en el principio de que cada enlace atómico vibra con una frecuencia propia. Para realizar este tipo de medidas es necesario el empleo de un cristal con un alto índice de refracción, como por ejemplo el germanio, que se pone en contacto con la muestra. A este cristal llega la onda evanescente relativa a las reflexiones internas en el material. Como resultado, se obtiene un espectro de absorbancia en el que aparecen un conjunto de picos de resonancia que pueden asociarse a cada uno de los modos vibracionales de las distintas uniones químicas que hay en el material (Figura 22).

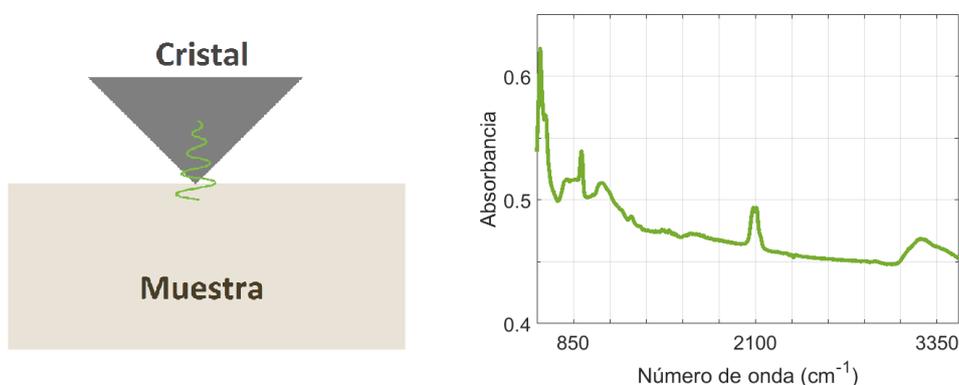


Figura 22. Ilustración de una medida de ATR-FTIR y espectro de absorbancia real de una muestra de PS.

### 2.3.2.FESEM

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) permite la adquisición de imágenes topográficas a escala nanométrica de una muestra. Esta técnica realiza un barrido con electrones sobre una superficie o un corte transversal. Como resultado, cada punto de la muestra emite electrones secundarios que son medidos con un detector, produciendo una imagen de la estructura.

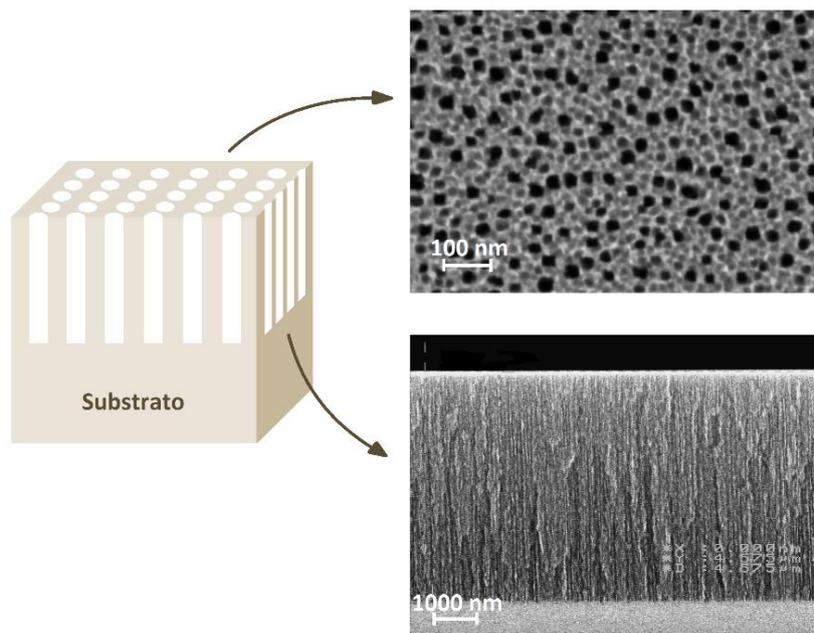


Figura 23. Ilustración de una muestra PS y fotografías tomadas con FESEM de la superficie y la sección de una monocapa porosa.

Las imágenes obtenidas con el FESEM son de gran utilidad para el análisis de las estructuras de PS. Las medidas sobre la superficie posibilitan el cálculo del diámetro de los poros y su densidad. Las vistas de la sección transversal permiten medir el espesor de los poros y su forma (Figura 23).

Para la caracterización física de las muestras de PS, fueron utilizados dos microscopios FESEM: el modelo S-4500 (Hitachi, Japón) y el Ultra 55 (Zeiss, Alemania). Este último permite acelerar los electrones con una diferencia de potencial menor que el primero, consiguiendo una mejor resolución en la imagen, lo que permite observar detalles más pequeños (Figura 24).

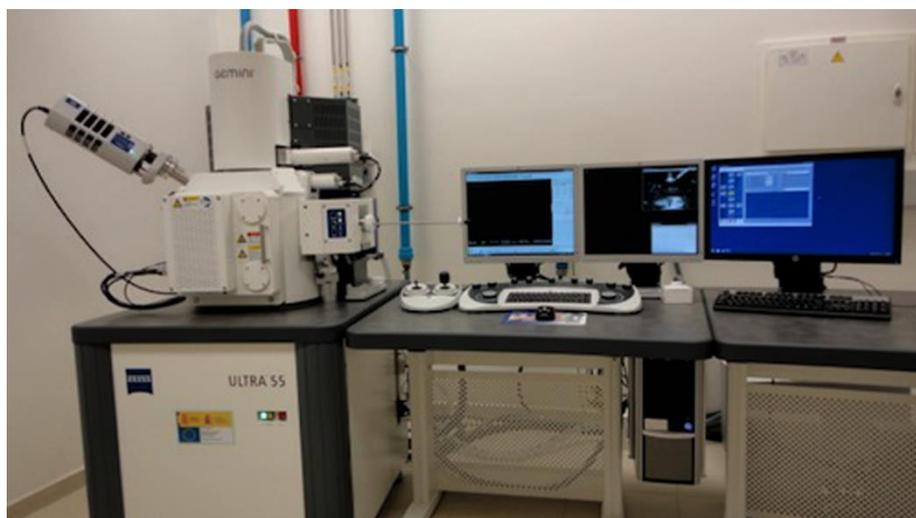


Figura 24. Fotografía del microscopio FESEM Ultra 55 utilizado durante este trabajo.

Las técnicas de medidas de microscopía suelen ir acompañadas de un post-procesado de las imágenes para calcular estadísticamente los valores de algunos parámetros. En nuestro caso, se empleó el software ImageJ para calcular con mayor exactitud el diámetro de los poros y su densidad [77].

### 2.3.3. Otros equipos de caracterización

Durante este trabajo también fueron utilizados otros equipos de caracterización, aunque en menor medida que los anteriores, para caracterizar algunos parámetros de las estructuras fabricadas. Uno de ellos fue el perfilómetro, que es un instrumento que mide el perfil de una muestra (Figura 25). Se utiliza para determinar la rugosidad de una superficie o diferencias de nivel que pueden producirse tras un ataque químico. Es una medida rápida y sencilla, con una resolución que alcanza las decenas de nanómetros.

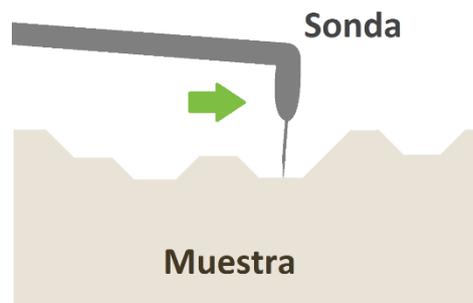


Figura 25. Ilustración de la sonda de un perfilómetro recorriendo la superficie rugosa de una muestra.

El microscopio de fuerza atómica (AFM) tiene un objetivo similar al de un perfilómetro. Realiza barridos de alta resolución sobre la superficie de un material con una sonda de tamaño micrométrico. Permite medir la rugosidad de un material con mayor precisión, así como otras propiedades físicas tales como la dureza. En nuestro caso, fue utilizado para analizar el efecto de la densidad de corriente y la concentración de HF en la estructura (Figura 26). Se observó una dependencia inversamente proporcional entre la rugosidad y la corriente de anodización. Esto coincide con la descripción teórica del proceso de anodización, que señala que bajas corrientes suponen un ataque electroquímico más aleatorio y menos concentrado en el extremo de los poros. La rugosidad, además, está relacionada con la dispersión de la reflectividad y puede contribuir a un mayor nivel de ruido durante el sensado.

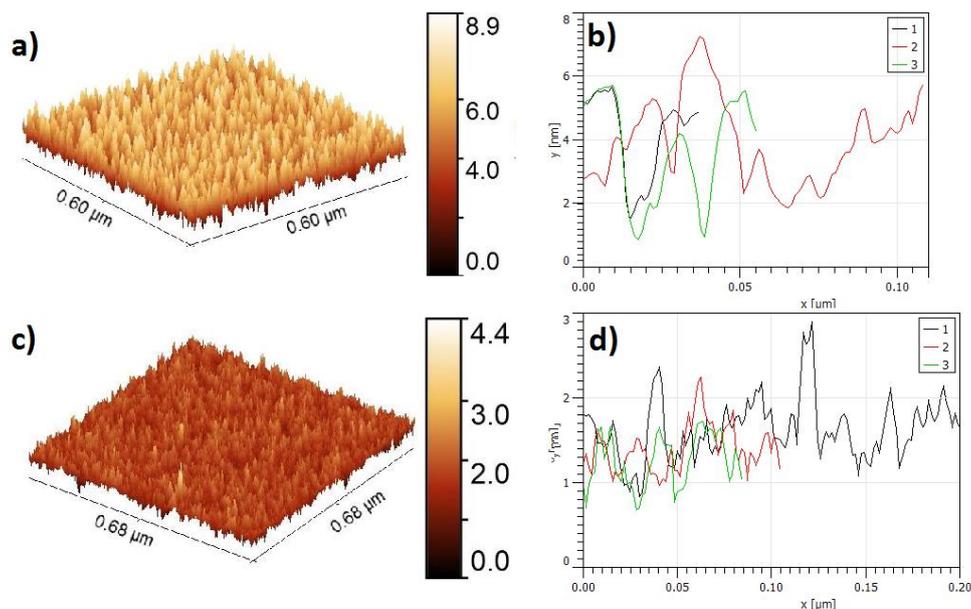


Figura 26. Análisis realizado con AFM sobre la rugosidad de una muestra anodizada con una baja densidad de corriente (fila superior) y otra con una alta densidad de corriente (fila inferior). (a) y (c) Superficie 3D de las muestras. (b) y (d) Perfiles de tres barridos.

Otro de los equipos utilizados fue un elipsómetro. La elipsometría es una técnica óptica que analiza las propiedades ópticas de películas finas de un material. Consiste en la detección de cambios en la polarización de un haz, que se producen cuando este incide en la muestra (Figura 27).

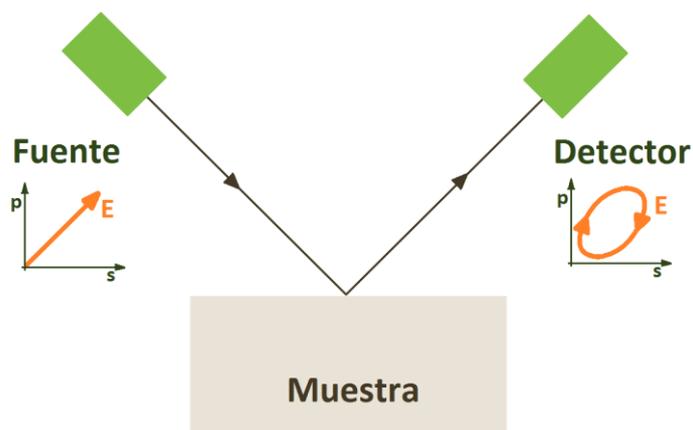


Figura 27. Esquema de un elipsómetro en el que una fuente emite luz linealmente polarizada que se transforma en una polarización elíptica al reflejarse sobre la muestra.

El equipo tiene implementada una aplicación interna que ajusta la medida registrada por el detector a un modelo matemático con el cual puede calcular parámetros como el espesor de la película o su índice de refracción. Es útil para caracterizar capas de óxido sobre el sustrato de silicio pero el ajuste es complejo

y requiere una gran cantidad de tiempo, por lo que su uso no es adecuado para obtener el índice de refracción efectivo y el espesor de estructuras porosas.

### 2.3.4. Ajuste de las características

A pesar de las diferentes técnicas de caracterización existentes, en ocasiones no son suficientes para determinar los valores de algunos parámetros de interés del PS. Por este motivo, en este trabajo se desarrolló un programa de ajuste de las características de una estructura porosa (índice de refracción efectivo, espesor y número de periodos, entre otros) a partir de un espectro de reflectividad.

Para ello, se hizo uso del modelo de simulación de la reflectancia de una estructura arbitraria de PS basada en el TMM. El ajuste de los parámetros se basó en la resolución de un problema mediante el método de mínimos cuadrados, buscando los valores que minimicen la siguiente relación:

$$\min |R(x) - y|^2, \quad (19)$$

donde  $y$  es un vector con los valores de intensidad de la reflectancia medida experimentalmente,  $x$  el vector que contiene el conjunto de longitudes de onda de ese espectro y  $R$  es la función que simula la reflectividad del modelo basado en el TMM.

Este programa de ajuste ha permitido el cálculo los valores de los índices de refracción efectivos y sus espesores de una manera rápida y sencilla, logrando un buen ajuste del espectro de reflectancia simulado al medido con el FTIR (Figura 28).

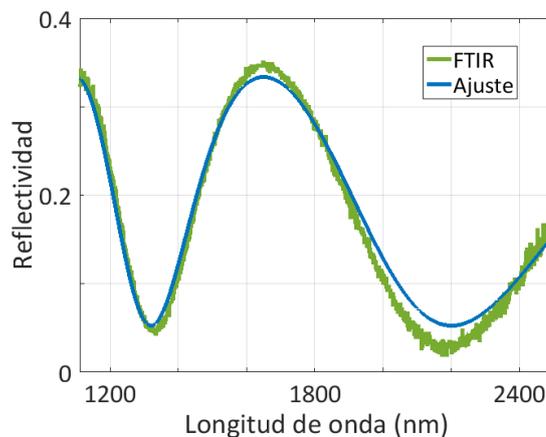


Figura 28. Espectro de reflectividad de un interferómetro de Fabry-Pérot medido con un espectrofotómetro FTIR y reflectividad simulada resultante del ajuste del modelo basado en el TMM.

Estos ajustes motivaron el desarrollo de un modelo más realista de las estructuras de PS basado en el TMM. Un efecto que se observó tras el estudio de algunas imágenes FESEM de la sección de estructuras porosas de gran espesor fue la variación de la porosidad, o del diámetro del poro, con la profundidad (Figura 29).



Figura 29. Comparación entre una estructura porosa con un diámetro constante y otra en el que el diámetro varía en función de la profundidad.

Este fenómeno se debe a la dificultad del electrolito para difundirse hacia el extremo de los poros a medida que estos van creciendo, lo cual produce una leve reducción en la cantidad de iones de flúor que hay disponibles en la anodización del silicio a medida que transcurre el tiempo. Como resultado, los poros se hacen más estrechos y la velocidad de ataque disminuye. Por tanto, un modelo más realista del PS no debe considerar cada capa como una región homogénea de dieléctrico sino que debe incluir la dependencia del índice de refracción efectivo en función con la profundidad.

Para hacer esto, se dividió una monocapa porosa en un conjunto de  $N$  capas homogéneas, cuyos índices de refracción adoptan los valores discretos de la monocapa y cuyos espesores son una fracción del espesor total de la estructura (Figura 30).

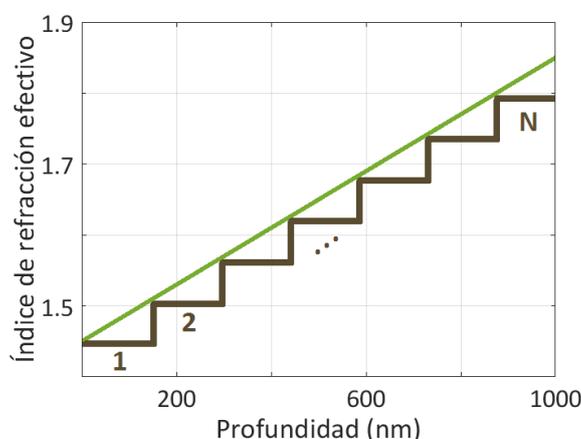


Figura 30. Evolución del valor del índice de refracción efectivo a lo largo de la estructura y discretización llevada a cabo con el modelo de capas no homogéneas.

Si se divide la monocapa no homogénea en un número suficiente de capas homogéneas, se tiene que, en la matriz de transferencia, el producto de la inversa de la matriz dinámica de una capa por la matriz dinámica de la posterior tiene como resultado la matriz identidad:

$$D_i^{-1}D_{i+1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I. \quad (20)$$

De este modo, la definición de la matriz de transferencia se reformula como se muestra a continuación:

$$M = D_0^{-1}D_1 \prod_{i=1}^N P_i D_N^{-1}D_s. \quad (21)$$

El multiplicatorio de las matrices de propagación se puede expresar, a su vez, de manera compacta en una única matriz:

$$\prod_{m=1}^N P_m = \begin{pmatrix} e^{\sum_{m=1}^N ik_m z_m} & 0 \\ 0 & e^{\sum_{m=1}^N -ik_m z_m} \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Desarrollando la ecuación (15), teniendo en cuenta lo anterior, se llega a la siguiente expresión para la función de la reflectividad de una monocapa no homogénea:

$$R = \frac{\left(1 - \frac{n_1 n_s}{n_0 n_N}\right)^2 \cos^2\left(\sum_{m=1}^N 2\pi h_m n_m / \lambda\right) + \left(\frac{n_s}{n_N} - \frac{n_1}{n_0}\right)^2 \sin^2\left(\sum_{m=1}^N 2\pi h_m n_m / \lambda\right)}{\left(1 + \frac{n_1 n_s}{n_0 n_N}\right)^2 \cos^2\left(\sum_{m=1}^N 2\pi h_m n_m / \lambda\right) + \left(\frac{n_s}{n_N} + \frac{n_1}{n_0}\right)^2 \sin^2\left(\sum_{m=1}^N 2\pi h_m n_m / \lambda\right)}. \quad (23)$$

El número  $N$  de capas en las que se divide la estructura se puede aumentar hasta que cada una tenga un espesor infinitesimal, de modo que la función de reflectividad considere la evolución continua del índice de refracción efectivo a lo largo de todo el espesor, como puede verse a continuación:

$$R = \frac{\left(1 - \frac{n_1 n_s}{n_0 n_N}\right)^2 \cos^2\left(2\pi / \lambda \int_0^h n(z) dz\right) + \left(\frac{n_s}{n_N} - \frac{n_1}{n_0}\right)^2 \sin^2\left(2\pi / \lambda \int_0^h n(z) dz\right)}{\left(1 + \frac{n_1 n_s}{n_0 n_N}\right)^2 \cos^2\left(2\pi / \lambda \int_0^h n(z) dz\right) + \left(\frac{n_s}{n_N} + \frac{n_1}{n_0}\right)^2 \sin^2\left(2\pi / \lambda \int_0^h n(z) dz\right)}. \quad (24)$$

La función anterior permite simular el efecto que la variación de la porosidad tiene sobre el espectro de reflectividad.

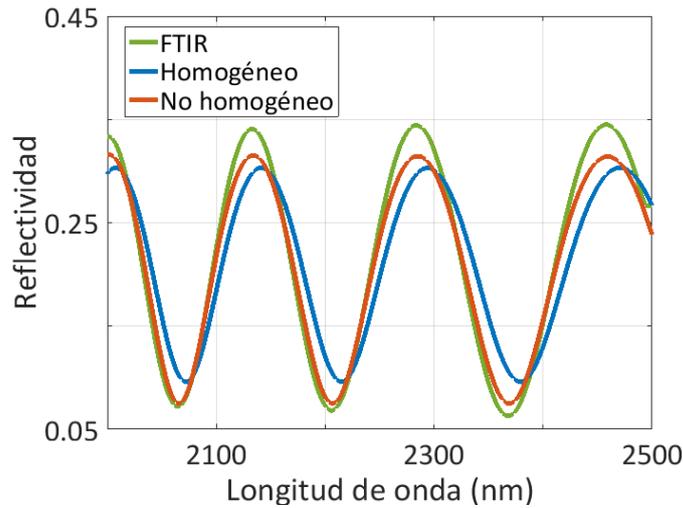


Figura 31. Espectro de reflectividad FTIR de un interferómetro de Fabry-Pérot (verde) y simulación de la reflectividad mediante el ajuste de un modelo que considera poros homogéneos (azul) y otro que considera poros no homogéneos (naranja).

Esta expresión fue utilizada para caracterizar interferómetros de Fabry-Pérot con gran espesor. Para ello, se aproximó la variación del índice de refracción efectivo mediante una ecuación lineal. Se tomaron una serie de espectros y se calculó, para cada uno de ellos, el valor del espesor, el índice medio y la pendiente de variación del índice (Figura 31).

Los resultados determinaron un mejor ajuste de los espectros experimentales con el modelo realista de los poros que con el modelo ideal que consideraba los poros homogéneos. Los diferentes valores que se obtuvieron para la variación del índice fueron positivos, lo que indicó un aumento del índice de refracción con la profundidad, causado por una reducción de la porosidad. Este fenómeno tiene como efecto el acercamiento de los máximos de reflectividad en el espectro, en función de la longitud de onda.

Los resultados anteriores permitieron, posteriormente, mejorar las capacidades del ajuste. Más concretamente, se desarrolló un método para reducir la carga computacional de los cálculos matemáticos, de manera que se pudieran procesar un mayor número de espectros en un tiempo menor. Si se deriva la función de la reflectividad anterior, se puede deducir que la posición de los puntos de máxima y mínima reflectividad depende del producto del espesor y el índice de refracción, como que ya se presentó en la expresión (6). Más concretamente, la posición de los máximos y los mínimos viene dada diferenciadamente por las siguientes dos ecuaciones:

$$\begin{aligned}\lambda_{m\acute{a}x} &= 4hn / 2m \\ \lambda_{m\acute{i}n} &= 4hn / (2m + 1)\end{aligned}\quad ( 25 )$$

siendo  $m$  un numero entero. Observando ambas expresiones, se puede concluir que para ajustar las características de una monocapa es necesario conocer la posición de al menos dos máximos de reflectividad, dos mínimos o de un máximo y un mínimo. Esto permite prescindir de la mayor parte del espectro medido experimentalmente, el cual contiene una gran cantidad de puntos, liberando gran parte de la carga computacional. Además, la medida de la posición de los máximos y los mínimos de reflectividad es sencilla, al tratarse de puntos característicos.

Con este método fue posible la caracterización del índice de refracción efectivo durante todo un experimento de sensado (Figura 32). Estos resultados demuestran que podría ser posible el ajuste de las características en tiempo real durante el sensado, haciendo uso de un dispositivo de medición con una ventana espectral estrecha, lo que reduce el coste del dispositivo.

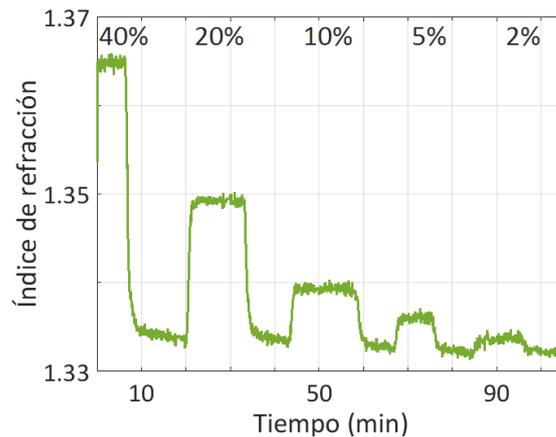


Figura 32. ndice de refracción experimental calculado del medio que rellenaba los poros durante un experimento cuando se fluyó una disolución de EtOH en agua del 40%, 20%, 10%, 5%, y 2%.

## 2.4. Conclusiones

En este capítulo se han presentado los fundamentos teóricos para la fabricación y caracterización de estructuras fabricadas en silicio poroso. En la anodización del silicio intervienen un elevado numero de variables cuya manipulación puede dar lugar a un gran repertorio de estructuras con diversas respuestas ópticas. El conocimiento de este proceso es fundamental para el diseno de aplicaciones de biosensado.

El uso de métodos matemáticos permite la simulación de la absorbancia de las estructuras fotónicas y la obtención de resultados *ab initio*. En este trabajo, se ha desarrollado un modelo genérico para materiales porosos con el que se han estudiado diferentes aspectos, como el efecto sobre el espectro de la infiltración de sustancias en los poros. Se ha observado que la posición de la frecuencia resonante en estructuras con cavidad es dependiente del volumen rellenado. Esto se puede utilizar para calcular la penetración de un medio en la estructura, lo cual ofrece información sobre su viscosidad o su hidrofobicidad. También se ha llevado a cabo la optimización de los parámetros estructurales de los transductores para maximizar la sensibilidad. La porosidad es uno de los valores más determinantes, aunque existen otros, como el material empleado, que se deben tener en cuenta.

Los modelos matemáticos también son de utilidad para caracterizar las estructuras fabricadas, ya que permiten calcular los valores experimentales de algunos parámetros de una manera simple y rápida. En este trabajo, se ha desarrollado un método que calcula el índice de refracción efectivo de una estructura y su espesor a partir de sólo dos puntos del espectro de reflectividad. Con esto se consiguen reducir los requisitos del equipo de medida del transductor, simplificando su arquitectura y reduciendo costes. Por otro lado, tras las observaciones de medidas de FTIR y FESEM de muestras de PS, se ha llegado a la conclusión de que el índice de refracción efectivo no es homogéneo a lo largo de una monocapa y se ha propuesto un modelo de poro con diámetro variable. Esto ha mejorado la precisión de la caracterización de las distintas estructuras fotónicas utilizadas en este trabajo.

### 2.5. Contribuciones científicas

La fabricación de estructuras de PS así como su caracterización, diseño y ajuste de características que se han presentado en este capítulo se utilizaron para varios estudios que tuvieron como resultado la publicación de cuatro artículos en revistas científicas y su presentación en congresos internacionales.

#### En revistas científicas

- S. Ponce-Alcántara, D. Martín-Sánchez, A. Pérez-Márquez, J. Maudes, N. Murillo and J. García-Rupérez, “Optical sensors based on polymeric nanofibers layers created by electrospinning”, *Optical Materials Express*, 8(10), 3163-3175 (2018).

- R. Caroselli, D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quilez, L. Torrijos-Morán and J. García-Rupérez, “Experimental study of a real-time and highly sensitive fiber-optic porous silicon temperature sensing probe”, *IEEE Sensors Journal*, **18**(13), 5361-5367 (2018).
- R. Caroselli, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quilez, D. Martín-Sánchez, L. Torrijos-Morán, A. Griol-Barres, L. Berrieles, H. Bandarenka, K. Girel, V. Bondarenko and J. García-Rupérez, “Experimental study of the sensitivity of a porous silicon ring resonator sensor using continuous in-flow measurements”, *Optics Express*, **25**(25), 31651-31659 (2017).
- R. Caroselli, D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quilez, L. Torrijos-Morán and J. García-Rupérez, “Real-time and in-flow sensing using a high sensitivity porous silicon microcavity-based sensor”, *Sensors*, **17**, 2813 (2017).

### **En conferencias internacionales**

- R. Caroselli, S. Ponce-Alcántara, D. Martín-Sánchez, L. Torrijos-Morán and Jaime García Rupérez, “Development and experimental study of a porous silicon fiber-optic temperature sensing probe”, *ImagineNano 2018*, Bilbao.
- R. Caroselli, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quilez, D. Martín-Sánchez, L. Torrijos-Morán, A. Griol-Barres, L. Bellieres, H. Bandarenka, K. Girel, V. Bondarenko and Jaime García Rupérez, “In-flow and in-continuum refractive index sensing using a highly sensitive porous silicon ring resonator”, *ImagineNano 2018*, Bilbao.
- R. Caroselli, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quilez, D. Martín-Sánchez, L. Torrijos-Morán, A. Griol-Barres, L. Bellieres, H. Bandarenka, K. Girel, V. Bondarenko and Jaime García Rupérez, “Development and experimental study of a highly sensitive porous silicon ring resonator”, *20th European Conference on Integrated Optics (ECIO 2018)*, Valencia.



## Capítulo 3

# Efecto térmico en silicio poroso

Capítulo 3: Efecto térmico en silicio poroso.....	45
3.1.Introducción.....	45
3.2.Efecto termo-óptico.....	46
3.3.Oxidación del silicio poroso a bajas temperaturas.....	53
3.4.Oxidación del silicio poroso a altas temperaturas.....	59
3.5.Conclusiones.....	63
3.6.Contribuciones científicas.....	64

### 3.1. Introducción

El efecto térmico en el PS describe los fenómenos físicos y ópticos que se dan cuando varía la temperatura. Es de gran importancia, ya que afecta tanto a las propiedades del material como a la funcionalidad y estabilidad de los dispositivos basados en él. Sin embargo, son pocos los estudios que se han realizado hasta ahora.

En este trabajo, se han tenido dos objetos de análisis: el efecto termo-óptico y la oxidación. El primero determina la dependencia de las propiedades ópticas

con la temperatura. El segundo plantea las alteraciones estructurales del PS al ser calentado. Ambos estudios se presentan en este capítulo, así como sus principales resultados.

Las conclusiones alcanzadas están basadas, principalmente, en medidas de espectroscopía. Se ha caracterizado el coeficiente termo-óptico en el NIR, para un conjunto de interferómetros de Fabry-Pérot con porosidad y espesor variable. También se han medido los efectos de la oxidación a altas y bajas temperaturas en los espectros de absorbancia y en la composición química de los poros. A partir de esto, se ha propuesto un modelo matemático que describe el proceso de oxidación a bajas temperaturas.

### 3.2. Efecto termo-óptico

El efecto termo-óptico (TOE) [78] es el fenómeno que describe la variación del índice de refracción de un material con la temperatura. Este efecto ha sido ampliamente estudiado en el ámbito de la optoelectrónica, para el desarrollo de dispositivos como conmutadores ópticos, láseres sintonizables y sensores de fibra óptica [79-81].

El TOE se cuantifica mediante el coeficiente termo-óptico (TOC), un método generalizado de caracterizar los materiales que tiene la siguiente expresión:

$$TOC = \frac{\Delta n}{\Delta T}. \quad (26)$$

El silicio es uno de los materiales termo-ópticos con mayor TOC;  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  en el rango infrarrojo [82] y  $5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  en el visible [83]. Por este motivo, han surgido sensores de temperatura basados en fibra óptica [84,85] y en fotónica integrada en silicio [82,86].

El PS, al estar constituido por silicio, también es un material con un alto coeficiente, que ofrece además la ventaja de poder ser modificado con la porosidad. Algunos trabajos han caracterizado su TOC en el rango visible, obteniendo valores de entre 0.3 y  $1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , según del valor de porosidad [78,87]. Sin embargo, no se han encontrado en bibliografía valores experimentales del TOC para el rango del infrarrojo cercano, tan sólo una estimación teórica para 1500 nm, de aproximadamente  $5.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [78].

En este trabajo se realizó un análisis teórico del TOC para el PS utilizando un programa de simulación basado en el TMM, similar al descrito en el Capítulo

2 pero incorporando la dispersión del índice de refracción del silicio con la temperatura (Figura 33) [88].

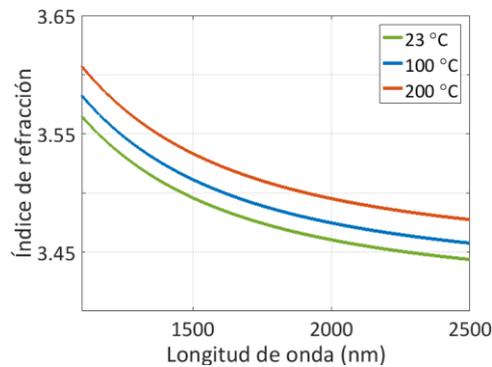


Figura 33. Simulación de la dispersión del índice de refracción del silicio cristalino con la longitud de onda y la temperatura [88].

Como se puede observar en la figura anterior, el valor del índice de refracción del silicio aumenta en proporción directa con la temperatura. Por consiguiente, el índice efectivo del PS también aumenta. Como se vio en el capítulo anterior, un incremento del índice de refracción efectivo implica un desplazamiento del espectro hacia longitudes de onda mayores (Figura 34).

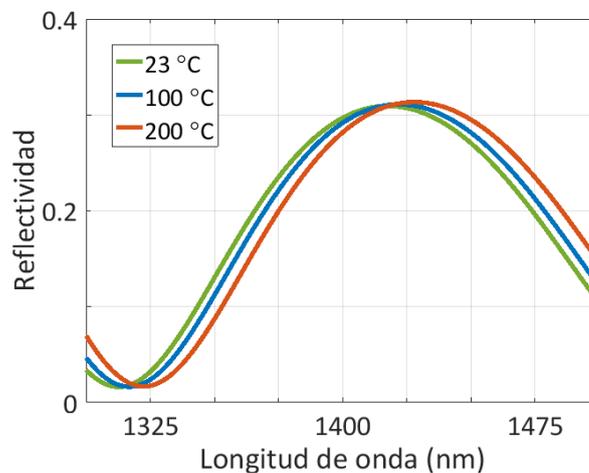


Figura 34. Espectro de reflectividad simulado de una monocapa de PS con un 50% de porosidad y 2000 nm de espesor a distinta temperatura.

Al incorporar este efecto en el modelo, se consiguieron repetir los cálculos teóricos de López *et al.* [89] llevados a cabo sobre estructuras de PS en el rango visible, logrando una gran similitud en los resultados.

Para caracterizar experimentalmente el TOC, se fabricaron una serie de monocapas porosas en obleas de silicio tipo p, dopadas con boro, orientadas en la dirección  $\langle 100 \rangle$  y con una resistividad de 0.016-0.018  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Se utilizaron fragmentos de esta oblea con unas dimensiones de 1x1 cm y un grosor de  $700 \pm$

20  $\mu\text{m}$  para llevar a cabo la anodización, en la cual se expuso un área de 0.5  $\text{cm}^2$  aproximadamente.

El PS se formó usando un electrolito que contenía HF y EtOH en una proporción volumétrica 1:2. Este baño da lugar a capas muy homogéneas con diámetros de poro de hasta 15 nm. Para poder caracterizar el TOC en un amplio rango de porosidades, se usó el conjunto de densidades de corriente distintas que se recoge en la Tabla 1. Además, para analizar el efecto que podía tener el espesor de la monocapa en el valor del TOC, que en teoría es independiente, se fabricaron cinco series de monocapas porosas, cuyas recetas de fabricación se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 1. Recetas de fabricación de las monocapas porosas utilizadas para caracterizar experimentalmente el TOC del PS en el NIR.

		Densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )				
		5	11	16	27	45
Tiempo de ataque (s)	Serie 1	125	70	50	35	25
	Serie 2	300	140	100	70	50
	Serie 3	625	350	250	175	125
	Serie 4	1250	700	500	350	250
	Serie 5	3000	1400	1000	700	500

Las muestras fabricadas presentaron unas porosidades experimentales de entre el 50 y el 75%. La serie 1 tuvo un espesor de  $1030\pm 30$  nm, la serie 2 de  $1780\pm 90$  nm, la serie 3 de  $4860\pm 90$  nm, la serie 4 de  $9700\pm 800$  nm y la serie 5 de  $16900\pm 1000$  nm. El diámetro de los poros medio fue inferior a 10 nm en todos los casos.

Con estas estructuras se llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando un espectrofotómetro FTIR para medir la reflectividad a medida que se incrementaba la temperatura. Las medidas del espectro de absorbancia se realizaron en el rango de 1100 a 2500  $\text{nm}$ , con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y promediando 128 medidas. Para calentar la muestra se hizo uso de un termopar tipo K trabajando en un rango de 323 a 453 K (Figura 35).

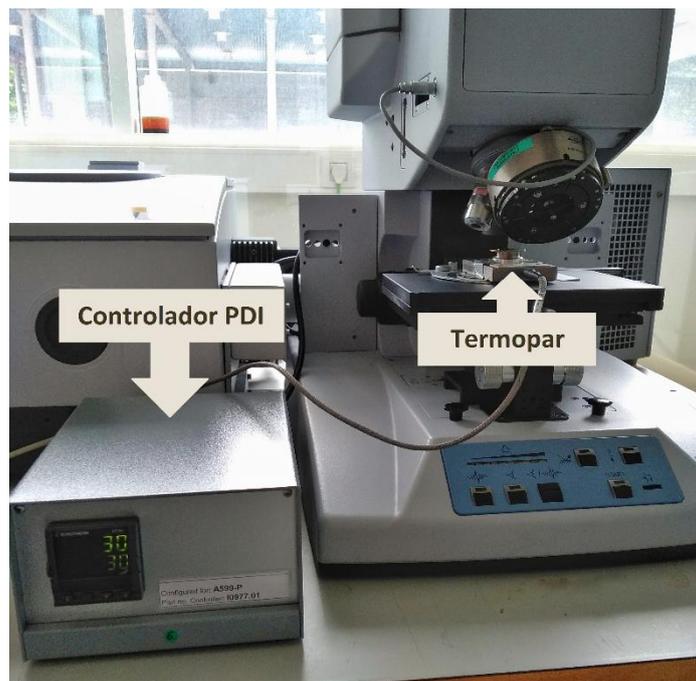


Figura 35. Fotografía del montaje experimental para la determinación del TOC en el PS.

Durante los experimentos, se llevaron a cabo incrementos en la temperatura de 10 grados cada 5 min, ajustando los parámetros del controlador PDI Eurotherm 2216e (Worthing, Reino Unido) conectado al termopar para evitar sobreoscilaciones. El termopar alcanzó la temperatura seleccionada en menos de 30 s y el silicio, debido a su alta conductividad, se considera que alcanzó este mismo valor simultáneamente. Las medidas de los espectros de reflectividad se realizaron cada 30 s y se observó que las transiciones, en las cuales el espectro se desplazaba debido al efecto termo-óptico, transcurrieron durante los dos minutos posteriores al incremento de la temperatura, manteniéndose en la misma posición hasta que se producía un nuevo incremento.

Las primeras pruebas realizadas coincidieron con las previsiones teóricas de que los espectros se tenían que desplazar hacia longitudes de onda mayores al aumentar la temperatura. Además, se registró experimentalmente una reducción generalizada en la intensidad de la reflectancia de los interferómetros de Fabry-Pérot. En el trabajo de López *et al.*, esta caída se atribuye al aumento de la absorbancia del PS con la temperatura. En nuestro trabajo se registró esta misma reducción en la intensidad de la reflectividad de una muestra de silicio cristalino, de igual magnitud, como puede observarse en la Figura 36. Por tanto, se ha comprobado que la absorbancia del silicio y, por consiguiente del PS, aumenta con la temperatura.

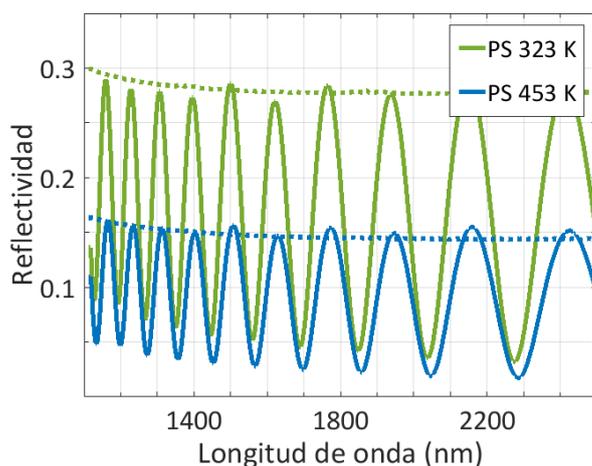


Figura 36. Espectro de reflectividad de una monocapa de PS (línea continua) y de silicio cristalino (línea discontinua) a temperatura ambiente (verde) y a 453 K (azul).

El programa de ajuste de las características presentado en el capítulo anterior fue utilizado para calcular el índice de refracción de las monocapas para cada temperatura. La dispersión de los valores calculados describió una dependencia muy lineal (Figura 37), cuya pendiente proporcionó el valor del TOC, el cual se obtuvo realizando una regresión de todos los puntos.

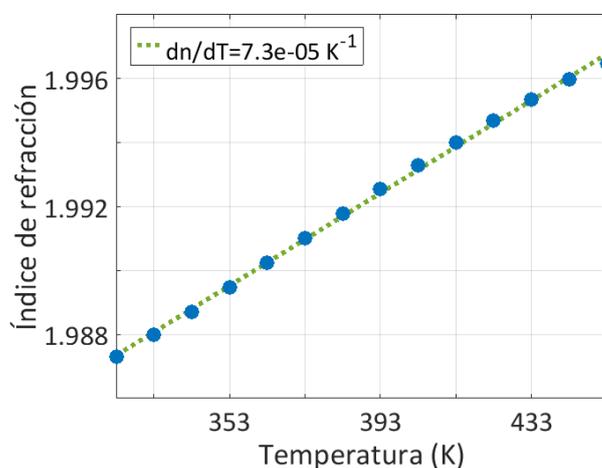


Figura 37. Evolución del índice de refracción con la temperatura de una monocapa de PS de un 55% de porosidad, a 1500 nm.

Todas las series presentaron este mismo comportamiento, excepto las series 1 y 2, cuyo comportamiento se explicará en la sección posterior.

Tras la realización de los experimentos sobre todas las muestras fabricadas, se utilizaron los desplazamientos de los espectros medidos para calcular la sensibilidad térmica y las variaciones del índice efectivo de las monocapas para calcular el TOC.

La sensibilidad térmica a una longitud de onda  $\lambda$  está definida como se muestra a continuación:

$$\frac{d\lambda}{dT} = \lambda \left( \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} + \frac{1}{h} \frac{dh}{dT} \right), \quad (27)$$

donde  $n$  es el índice de refracción,  $h$  el espesor,  $dn/dT$  es el TOC y  $dh/dT$  el coeficiente de expansión térmica (TEC). Este último caracteriza la variación que se produce en el espesor de la estructura por el hecho de ser calentada. Su peso sobre la sensibilidad térmica es pequeño, ya que su magnitud es un orden inferior al del TOC [78]. Por esta razón, se suele despreciar en algunas aproximaciones. En nuestro caso, no hemos tenido en cuenta la expansión térmica ya que el valor del TEC fue del mismo orden de magnitud que el error de la medida.

En la Figura 38 se han representado las sensibilidades térmicas y los TOC medidos para las muestras de las series 3, 4 y 5, en una longitud de onda de 1500 nm.

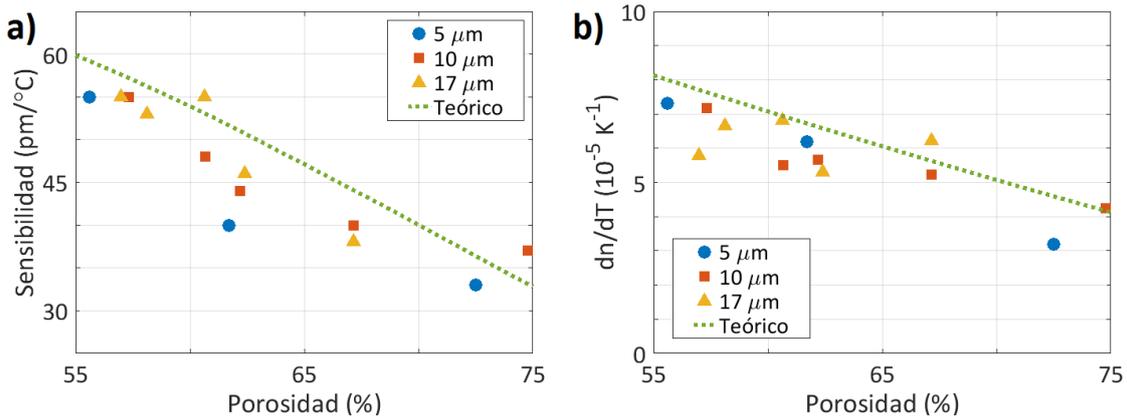


Figura 38. a) Sensibilidad térmica de monocapas de PS con distinta porosidad en 1500nm. b) TOC de esas mismas monocapas en 1500 nm.

Como puede observarse, la sensibilidad está inversamente relacionada con la porosidad. Su valor máximo para una longitud de onda de 1500 nm se ha obtenido con una muestra de un  $56 \pm 1\%$  de porosidad y con  $4870 \pm 80$  nm de espesor y ha sido de  $55 \pm 3$  pm/°C. Por el contrario, el mínimo valor se ha obtenido para una muestra con un  $73 \pm 1\%$  de porosidad y con  $4950 \pm 80$  nm, siendo de  $33 \pm 3$  pm/°C.

De igual modo, el TOC es inversamente proporcional a la porosidad, es decir, cuanto mayor es la porosidad, menos aumenta el índice de refracción efectivo de la capa. Esto se puede deducir fácilmente ya que la cantidad de silicio es menor. El valor máximo medido experimentalmente de este coeficiente ha sido de  $7.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  y el mínimo de  $3.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , con las mismas muestras mencionadas

en el párrafo anterior, respectivamente. Como puede observarse, los valores experimentales tuvieron por lo general, un valor un poco inferior al teórico.

Asimismo, este análisis se llevó a cabo para todo el rango de longitudes de onda analizado. Los resultados se muestran en la Figura 39 para la muestra más y menos porosa de todas las fabricadas, que se corresponden con los valores máximos y mínimos de la sensibilidad térmica y del TOC.

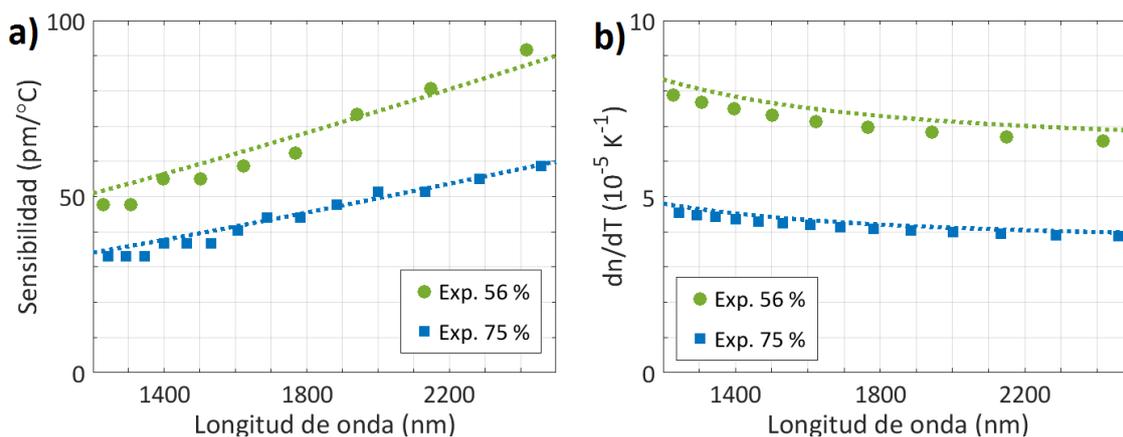


Figura 39. a) Sensibilidad térmica máxima y mínima obtenida en el NIR para una monocapa del 56% de porosidad y una del 75%, respectivamente. b) TOC máximo y mínimo obtenido también con esas monocapas.

La sensibilidad térmica aumentó con la longitud de onda. Este efecto es el mismo que el que se describió en el Capítulo 2, ya que depende del comportamiento del PS frente a cambios en el índice de refracción y no está relacionado sólo con la temperatura. El incremento fue muy lineal y se llegó a alcanzar una sensibilidad térmica experimental de  $91 \pm 3$  pm/°C a una longitud de onda de 2500 nm.

En cuanto al TOC, su valor decreció ligeramente para frecuencias menores. Este comportamiento fue debido a la dispersión del índice de refracción del silicio con la longitud de onda, que disminuye en el rango analizado. Por este motivo, el mayor valor de TOC medido experimentalmente fue de  $7.9 \cdot 10^{-5} K^{-1}$  a 1100 nm. Estos valores fueron muy similares a los obtenidos de manera teórica en este trabajo y coincidieron además con la estimación que hizo Moretti *et al.* sobre el valor del TOC en el NIR.

### 3.3. Oxidación del silicio poroso a bajas temperaturas

La oxidación del silicio poroso es un sencillo proceso químico en el cual el silicio del substrato reacciona con oxígeno, que puede estar presente en forma de gas o disuelto en forma de líquido [90].



Esta reacción provoca cambios estructurales y ópticos irreversibles, los cuales pueden ocurrir tanto de manera natural como por consecuencia de la aplicación de calor.

Por medio natural, el silicio se puede oxidar cuando está almacenado a temperatura ambiente en una atmósfera de aire. Este cambio responde a la sustitución de los enlaces terminales Si—H de la red cristalina por enlaces Si—O, que son más estables en términos energéticos. A este óxido se le denomina óxido nativo y suele medir aproximadamente 1.5 nm [91].

La segunda manera de oxidar el silicio es mediante un proceso térmico, en ambiente húmedo o seco, dependiendo de si se usa oxígeno en forma de gas o disuelto en forma de agua [92,93]. La temperatura hace que el oxígeno se difunda a través de la red cristalina y pueda reaccionar con más átomos de silicio. Según la temperatura que se alcance, el flujo de gas y el tiempo, se puede controlar el espesor de la capa oxidada. En el caso del PS se puede hablar de estructuras parcialmente oxidadas o completamente oxidadas. En las primeras, una capa de óxido de silicio cubre toda la superficie de los poros, mientras que en la segunda, con los parámetros de oxidación utilizados se ha conseguido hacer reaccionar todo el silicio disponible.

La oxidación térmica del PS en ambiente seco es un proceso rápido que tiene lugar en pocos minutos, dependiendo de parámetros tales como la composición del substrato, la porosidad y el espesor de la estructura [90]. El grado de oxidación depende en gran medida de la temperatura a la que se someta la estructura, más que de la duración del proceso [87]. El PS puede ser totalmente oxidado a unos 1000 K y los primeros indicios de oxidación térmica reportados en bibliografía ocurren a 523 K [94].

El óxido de silicio tiene un índice de refracción de 1.44 para una longitud de onda de 1550 nm [95], en contraste con los 3.45 del silicio. Cuando se oxida el PS, esto supone una reducción de su índice de refracción efectivo. Como se ha visto en el Capítulo 2, si el índice se reduce, el espectro de reflectividad se desplaza hacia longitudes de onda menores (Figura 40). Suárez *et al.* [96] propusieron un modelo basado en la aproximación del medio efectivo de Bruggeman para simular

la contribución que tenía una capa homogénea de óxido de grosor  $x$  sobre las paredes de los poros en el índice de refracción efectivo del PS. Con este modelo se puede simular cuánto se desplaza el espectro de reflectividad según el óxido crecido, como se muestra en la siguiente figura.

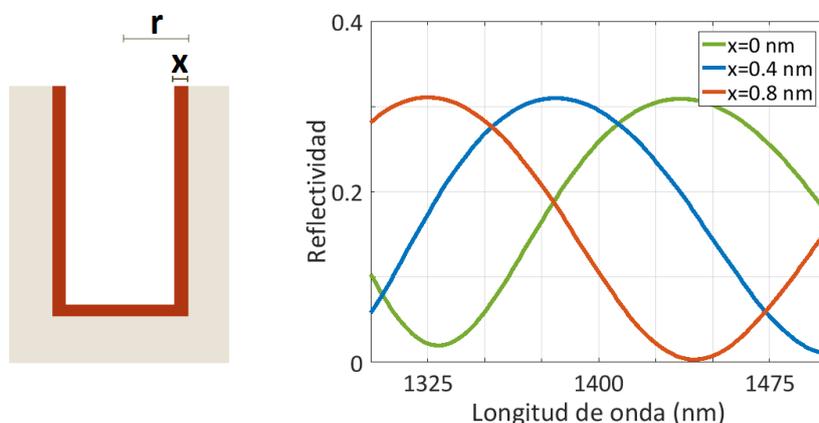


Figura 40. Izquierda: ilustración de la sección de un poro con radio  $r$  sobre la que hay una capa de óxido homogéneamente distribuido de grosor  $x$ . A la derecha se muestra el desplazamiento de una monocapa porosa de un 50% de porosidad, 2000 nm de espesor y un radio de poro de 5 nm cuando crece un óxido de 0.4 y 0.8 nm.

Como puede verse en la gráfica anterior, el desplazamiento que se produce en el espectro es grande comparado, por ejemplo, con el producido debido a la sensibilidad térmica. Es importante conocer los efectos de la oxidación ya que puede tener efectos indeseados cuando ocurre de manera natural y no se previene. En algunos experimentos, se ha observado que los transductores de PS sufren una oxidación durante el sensado de medios acuosos, lo cual origina un desplazamiento del espectro hacia longitudes de onda menores, contrario al desplazamiento debido a la detección [97].

Por el contrario, la oxidación también puede servir para mejorar las características de las estructuras en algunas aplicaciones. Por ejemplo, en optoelectrónica el óxido se utiliza como capa de protección que previene el envejecimiento de la estructura [98]. En biomedicina, es una capa que aporta estabilidad e hidrofilia, lo que mejora la modificación térmica de la superficie con distintos grupos funcionales. Además, cuando se usa para el suministro de fármacos, el óxido favorece la disolución de las partículas de PS en el medio biológico [99].

En nuestro caso, durante los experimentos llevados a cabo para caracterizar el TOC, obtuvimos un comportamiento anómalo de los sensores con bajo espesor (series 1 y 2), debido al crecimiento del óxido. Lo que se observó fue un incremento

del índice de refracción con la temperatura significativamente inferior al previsto por la teoría, e incluso reducciones de este índice, como se ilustra en la Figura 41a. Además, se observó que esta reducción no se revertía al enfriar la muestra, tal y como se ilustra en la Figura 41b.

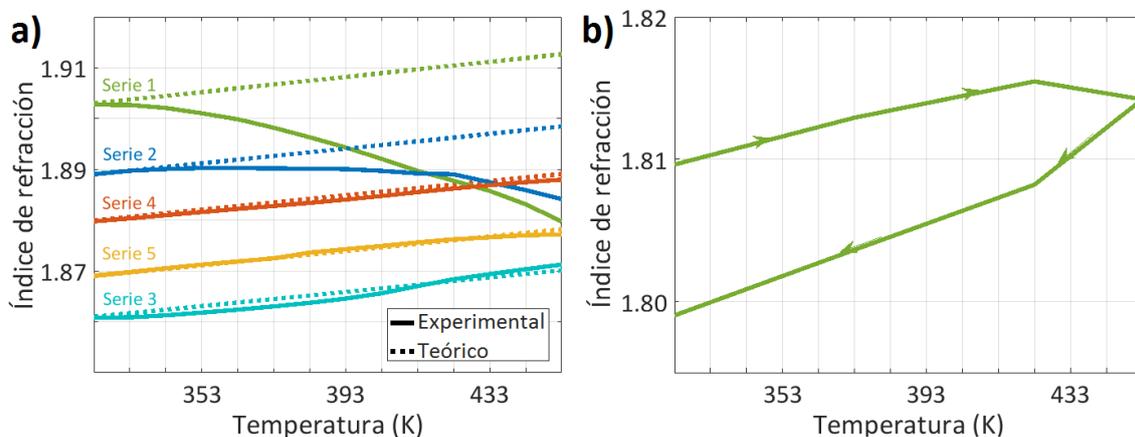


Figura 41. a) Evolución del índice de refracción con la temperatura para monocapas de PS de porosidad similar ( $\sim 57\%$ ) y distinto espesor. b) Ciclo de calentamiento-enfriamiento de una monocapa de PS con  $62\%$  de porosidad y  $2\mu\text{m}$  de espesor.

Se concluyó, por tanto, que se trataba de un cambio permanente en las propiedades ópticas del PS, que no guardaba relación con el efecto termo-óptico y que sólo afectaba a las muestras con espesores inferiores a  $2\mu\text{m}$ . Se trabajó con la hipótesis de que se estaba produciendo un cambio permanente en la estructura física de la monocapa debido a la oxidación, cuyo efecto es la reducción del índice de refracción y cuya reacción es irreversible. Sin embargo, al haberse producido este fenómeno a una temperatura inferior a los  $500\text{K}$ , que en algunas referencias se señala como el valor con el cual aparecen los primeros indicios de la oxidación térmica, y al tratarse de desplazamientos espectrales con una magnitud del orden de los que se producen debido al TOC, se supuso que se trataba de una fase inicial del proceso de oxidación, en un ambiente seco.

Para comprobar esto, se llevó a cabo una serie de medidas de absorbancia ATR-FTIR para obtener el perfil de modos vibracionales debidos a los distintos enlaces químicos presentes en las muestras. Los espectros se midieron entre  $550$  y  $5000\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de  $6\text{cm}^{-1}$  y fueron promediados con  $1024$  barridos. Las monocapas de las series 3, 4 y 5 presentaban todas un perfil similar (Figura 42a), con los siguientes modos:

- Estiramiento del enlace  $\text{SiH}_x$  ( $x=3, 2, 1$ ) en  $2142, 2108$  y  $2087\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

- Vibración de tijera del enlace  $\text{SiH}_2$  en  $916\text{ cm}^{-1}$ .
- Varias deformaciones solapadas en  $667$  y  $628\text{ cm}^{-1}$ .

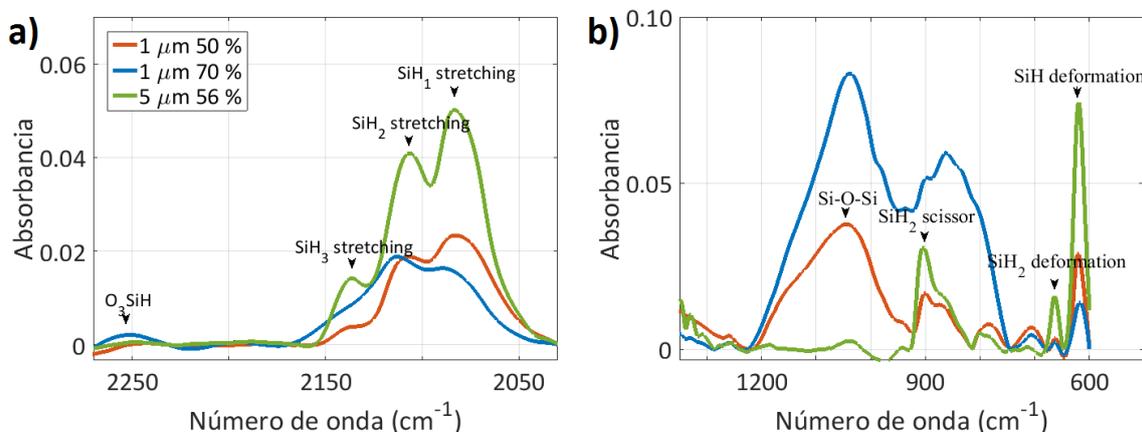


Figura 42. Espectro de absorbancia ATR-FTIR de tres monocapas de PS tras ser calentadas a  $453\text{ K}$ . a) Modos de estiramiento  $\text{SiH}_x$  ( $x=3, 2, 1$ ) en  $2142, 2108$  y  $2087\text{ cm}^{-1}$  y estiramiento  $\text{Si-H}$  de  $\text{O}_3\text{SiH}$  en  $2256\text{ cm}^{-1}$ . b) Modo de deformación de tijera de  $\text{SiH}_2$  en  $916\text{ cm}^{-1}$ , vibración longitudinal del  $\text{SiH}_2$  en  $667\text{ cm}^{-1}$ , balanceo del  $\text{SiH}$  en  $628\text{ cm}^{-1}$  y estiramiento asimétrico del  $\text{Si-O-Si}$  en  $1050\text{ cm}^{-1}$ .

Los modos anteriores son los típicos que tiene una estructura de PS [94]. Los espectros de absorbancia de las muestras de la serie 1 y 2, en cambio, presentaron otro perfil (Figura 42b), con los siguientes cambios respecto al espectro de PS sin oxidar:

- Los modos de los distintos enlaces  $\text{SiH}_x$  sufrieron una bajada de intensidad.
- Se desarrolló un modo de banda ancha en  $1050\text{ cm}^{-1}$ , atribuido al estiramiento asimétrico del enlace  $\text{Si-O-Si}$ .
- La deformación de tijera del enlace  $\text{SiH}_2$ , además, se solapó con otro modo de banda ancha entre  $900$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , que incluye los modos de estiramiento simétrico del enlace  $\text{Si-O-Si}$  y la deformación del enlace  $\text{O-Si-H}$ , entre otras.

La reducción de la intensidad de los modos se observó que era proporcional a la porosidad de la capa. Además, para la muestra con mayor porosidad y menor espesor se obtuvieron los siguientes cambios:

- Desarrollo de un modo de estiramiento del enlace  $\text{Si-H}$  del grupo  $\text{O}_3\text{SiH}$  en  $2256\text{ cm}^{-1}$ .

- Desplazamiento de los modos de estiramiento del enlace  $\text{SiH}_x$  hacia mayores frecuencias.

Todos estos cambios dan lugar a un espectro de absorbancia intermedio entre el del PS sin oxidar y el PS oxidado [91]. En particular, se midió un desplazamiento de los modos de estiramiento del enlace  $\text{SiH}_x$  de  $10 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el desplazamiento producido cuando se tiene un PS oxidado debería haber sido de unos  $60 \text{ cm}^{-1}$ . Esto, además de que no se observó el modo de estiramiento del enlace  $\text{Si—H}$  del compuesto  $\text{O}_2\text{SiH}_2$  en  $2200 \text{ cm}^{-1}$ , demostró que las muestras se encontraban en una fase inicial del proceso de oxidación.

Una vez confirmada la hipótesis, se adaptó el programa de ajuste basado en la TMM, presentado en el capítulo anterior, para caracterizar el óxido a partir de las medidas de reflectividad. Se hizo uso del modelo de poro no homogéneo para considerar la variación del radio,  $r$ , del poro con la profundidad en el eje  $Z$ , con una pendiente,  $m_1$ , y que sobre las paredes del poro crecía una capa de óxido de silicio de grosor,  $x$ . Los grados de libertad de la capa de óxido eran la altura,  $a$ , que alcanzaba dentro del poro (de arriba hacia abajo o de abajo hacia arriba) y el grosor no homogéneo, caracterizado por una pendiente de crecimiento/decrecimiento,  $m_2$ :

$$\begin{cases} r = r_0 - m_1 z \\ x = m_2 z \end{cases} \quad (29)$$

En el caso del grosor del óxido, la variable del eje  $Z$  se limitó entre 0 y  $a$ , suponiendo un crecimiento del poro desde la superficie hasta el extremo inferior, o entre  $a$  y  $h$ , suponiendo un crecimiento en sentido contrario. Teniendo esto en cuenta, el índice de refracción efectivo de la monocapa porosa, calculado mediante la aproximación de Looyenga, se vio reducido por la contribución del volumen de óxido de silicio en la manera que se describe a continuación:

$$n^{2/3} = (1 - P - f) \cdot n_{\text{Si}}^{2/3} + (P - f) \cdot n_{\text{Si}}^{2/3} + 2f \cdot n_{\text{SiO}_2}^{2/3}, \quad (30)$$

siendo  $f$  el porcentaje de óxido de silicio respecto al volumen de silicio y al medio que rellena los poros. Está multiplicado por 2 ya que la mitad del óxido crece hacia el interior de la red cristalina y la otra mitad crece por encima de esta misma:

$$f = P \left( 1 - \left( 1 - \frac{x}{2r} \right)^2 \right). \quad (31)$$

Incluyendo esto en el modelo matemático, se pudo simular el efecto de la oxidación de una muestra de PS de bajo espesor a baja temperatura.

Se puede calcular cómo evoluciona el índice de refracción efectivo de una capa con una alta porosidad y un bajo espesor a medida que se oxida. Como resultado, se obtiene un perfil muy similar al que se obtuvo durante los experimentos que se realizaron con las muestras de las series 1 y 2 (Figura 43a). En nuestro análisis con el modelo, se obtuvo que el comportamiento observado en los experimentos se ajustaba mejor con un crecimiento del óxido desde abajo hacia arriba, siendo más grueso en el extremo final del poro que en su superficie (Figura 43b). Además, en la mayoría de las simulaciones se obtuvo que el óxido comenzaba a crecer entre los 373 y los 393 K, aunque inicialmente este no cubría por completo las paredes de los poros. A los 453 K, la altura alcanzada por el óxido era ligeramente inferior al 100%. Creemos que en la superficie la temperatura es menor, debido al gradiente de temperatura en contacto con el aire, y que por eso el óxido no alcanza la superficie.

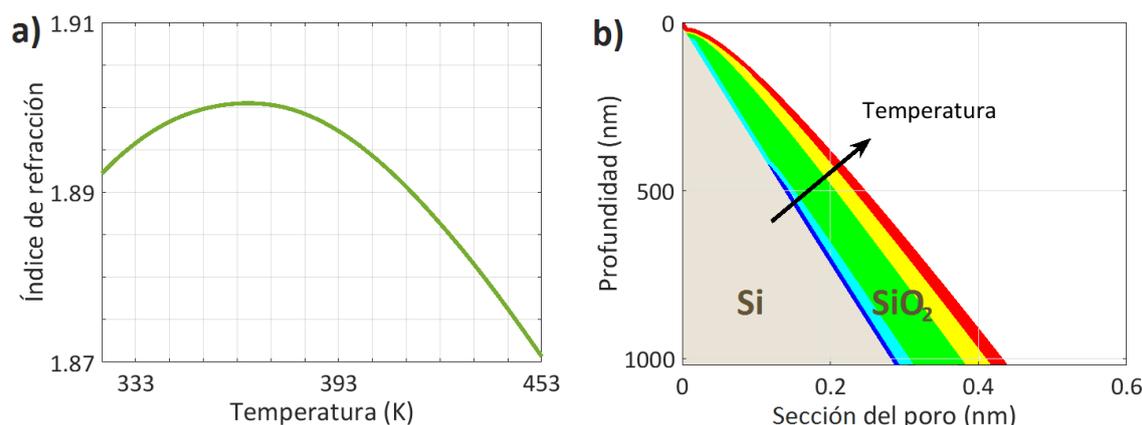


Figura 43. a) Simulación de la evolución del índice de refracción de una monocapa de PS con un 75% de porosidad y 1000 nm de espesor a medida que se oxida. b) Simulación del grosor de una capa de óxido en la pared de un poro con un radio de 0.6 nm en la superficie y 0.3 nm en el extremo inferior.

Se realizó un ajuste del porcentaje de óxido en cada muestra tras haber sido calentada cada una a 453 K. Los resultados se muestran en la Figura 44. Se comprobó que este grado de oxidación era proporcional a la porosidad e inversamente proporcional al espesor de la capa, lo cual coincidía con los experimentos y las medidas de absorbancia realizadas. En el caso de mayor oxidación, la muestra de la serie 1 con mayor porosidad, el grado de oxidación era superior a un 10%. La oxidación de las muestras de las series 3, 4 y 5 fue inferior a un 1%. Aunque se trata de un valor casi despreciable, podría explicar las

diferencias entre los valores de la sensibilidad y del TOC teóricos y los medidos experimentalmente.

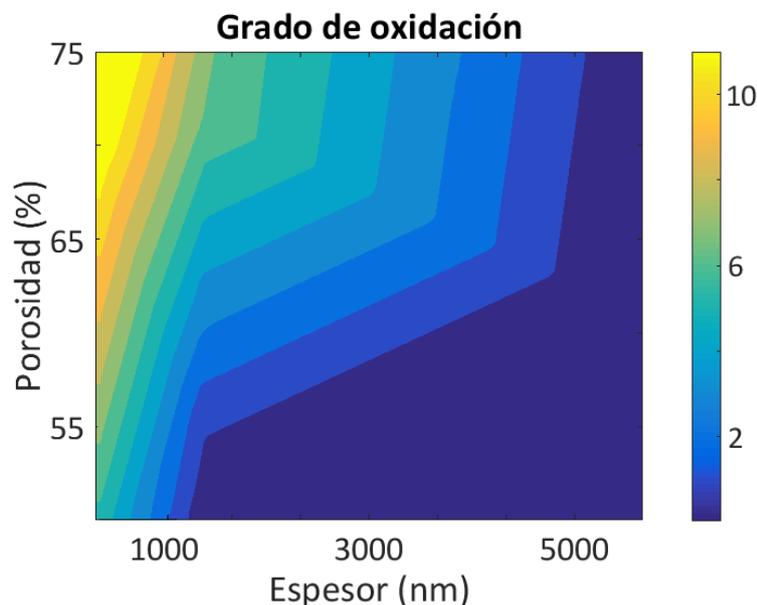


Figura 44. Porcentaje de oxidación de una monocapa de PS dependiente de la porosidad y del espesor, a una temperatura de 453 K. El grado de oxidación para las monocapas de más de 5000 nm fue igual que para estas últimas.

### 3.4. Oxidación del silicio poroso a altas temperaturas

Como se ha comentado anteriormente, el óxido térmico se puede utilizar para modificar la terminación química del silicio, de cara a una posterior inmovilización de la capa de reconocimiento, o para cambiar la hidrofobicidad de la estructura. El grosor de este recubrimiento depende de los siguientes parámetros:

- **Temperatura:** es el parámetro más importante, pues de él depende en mayor medida el grado de oxidación que se puede alcanzar. La oxidación completa de la estructura puede alcanzarse a 1000 K y temperaturas más bajas dan lugar a estructuras parcialmente oxidadas.
- **Tiempo:** las curvas que representan el grado de oxidación del PS a lo largo del tiempo muestran una saturación transcurrido pocos minutos. Por tanto, se puede controlar el grosor de óxido crecido en estos primeros instantes pero, por el contrario, tiempos elevados no incrementarán este valor proporcionalmente.
- **Flujo:** para que tenga lugar la oxidación, debe haber oxígeno. Suponiendo un proceso térmico en ambiente seco, el oxígeno puede estar presente en el aire o se puede fluir en exclusiva sobre la muestra. Como

es lógico, el flujo de oxígeno puro reducirá los tiempos de oxidación. El caudal también es determinante cuando se trata de materiales porosos, ya que altas velocidades, según el principio de Bernoulli, pueden dificultar la entrada de este gas en el interior de la estructura.

Aparte de estos parámetros, la oxidación depende del tipo de estructura que se quiera oxidar. Como se ha visto en la sección anterior, porosidades altas y espesores bajos favorecen la oxidación. Durante el proceso de oxidación térmica, una muestra de elevado espesor puede dificultar el suministro de oxígeno en el fondo de la estructura, lo cual causa en una oxidación no homogénea.

En este trabajo se analizaron los valores de los parámetros que permiten crear capas gruesas de óxido en las estructuras fabricadas para hacerlas hidrofílicas, favoreciendo la infiltración de sustancias en los poros y previniendo el desplazamiento del espectro hacia longitudes de onda menores debido a la oxidación durante los experimentos sensado. Para ello, fue utilizado un horno CTF 12 (Carbolite Gero Ltd, Reino Unido) que puede alcanzar temperaturas superiores a los 1100 °C (Figura 45).



Figura 45. Horno CTF 12 utilizado en este trabajo para la oxidación de PS.

Las muestras de PS fueron calentadas a 800 °C. La pendiente de crecimiento de la temperatura en este horno fue de aproximadamente 13 °C/min. En el transcurso hasta alcanzar el valor indicado, se fluyó nitrógeno con un caudal de 4 L/min. Una vez estabilizada la temperatura a 800 °C, se fluyó oxígeno con un caudal de 2.175 L/min durante un tiempo no superior a los 20 min. Posteriormente, se volvió a fluir nitrógeno hasta que el horno alcanzó la temperatura ambiente mediante radiación, con una pendiente de descenso de

aproximadamente 2 °C/min. Cabe destacar que si las pendientes de subida o bajada son muy pronunciadas, la estructura está en riesgo de sufrir estrés térmico, cuyo efecto es la rotura de las paredes de los poros y el colapso de la estructura.

Se corroboró que la oxidación convertía las muestras de PS en hidrofílicas. Este efecto se puede ver comprobar al depositar una gota de agua sobre una muestra antes y después de ser oxidada (Figura 46).

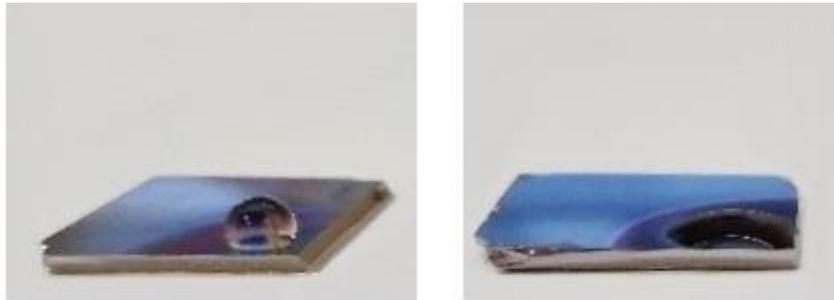


Figura 46. Fotografía de dos muestras de PS. A la derecha, sin oxidar; a la izquierda, oxidada durante 20 minutos a 800°C.

En el espectro de reflectividad, la presencia del recubrimiento de óxido causa un desplazamiento hacia longitudes de onda menores, como se comentó en la sección anterior, ya que se sustituye silicio por óxido de silicio, con un índice de refracción menor. En este caso, en cambio, al tratarse de un grado de oxidación mucho mayor, los desplazamientos son del orden de las centenas de nanómetros (Figura 47).

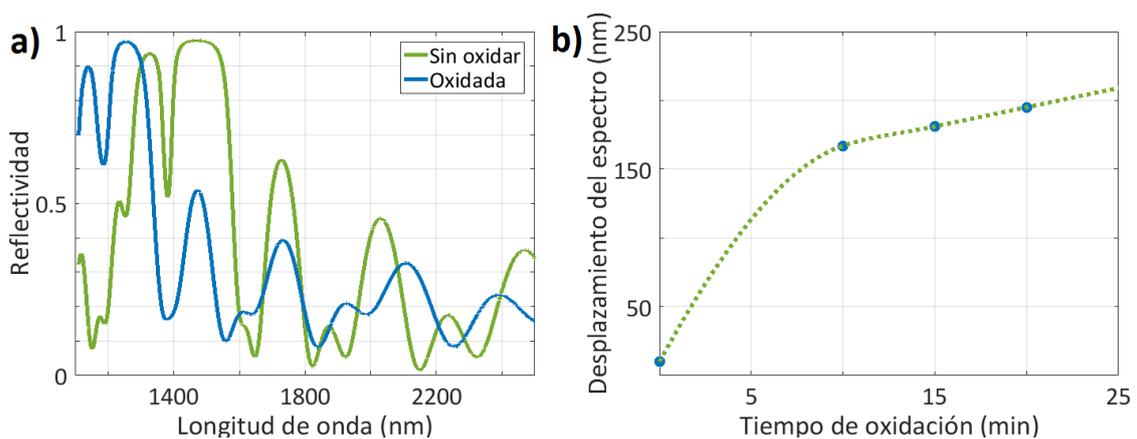


Figura 47. a) Reflectividad de una multicapa con cavidad de PS antes y después de haber sido oxidada durante 20 min a 800°C. b) Desplazamiento en valor absoluto del espectro dependiendo del tiempo de oxidación.

En nuestro caso se midió un desplazamiento del espectro de aproximadamente 160 nm, tras oxidar durante los primeros 10 min, y de unos 30 nm transcurridos 10 minutos adicionales.

Como puede observarse en la figura anterior, la muestra que no fue oxidada térmicamente también sufrió un desplazamiento de su espectro hacia longitudes de onda menores de aproximadamente 10 nm. Esto es debido al crecimiento del óxido nativo.

El análisis de las imágenes FESEM (Figura 48) de las muestras oxidadas y no oxidadas, permite determinar los cambios estructurales causados por este proceso. En la muestra oxidada, los poros presentan diámetro menor, debido al recubrimiento de los poros por el óxido de silicio. Tiempos elevados de oxidación o temperaturas superiores podrían suponer la obstrucción completa de los poros. Esto ocurre con mayor facilidad en estructuras con un diámetro de poro inicial muy pequeño. En nuestro caso, en las muestras con un diámetro de poro inicial inferior a los 15 nm, el óxido llegó a ocupar todo el espacio libre de la estructura. Por este motivo, se descartó la oxidación térmica de poros con diámetros inferiores a este valor. En la imagen se muestra el efecto sobre una monocapa con un diámetro inicial de poro de 35 nm de media. En la sección, se puede apreciar un incremento del brillo en la muestra oxidada. Esto es debido a que el óxido es peor conductor que el silicio.

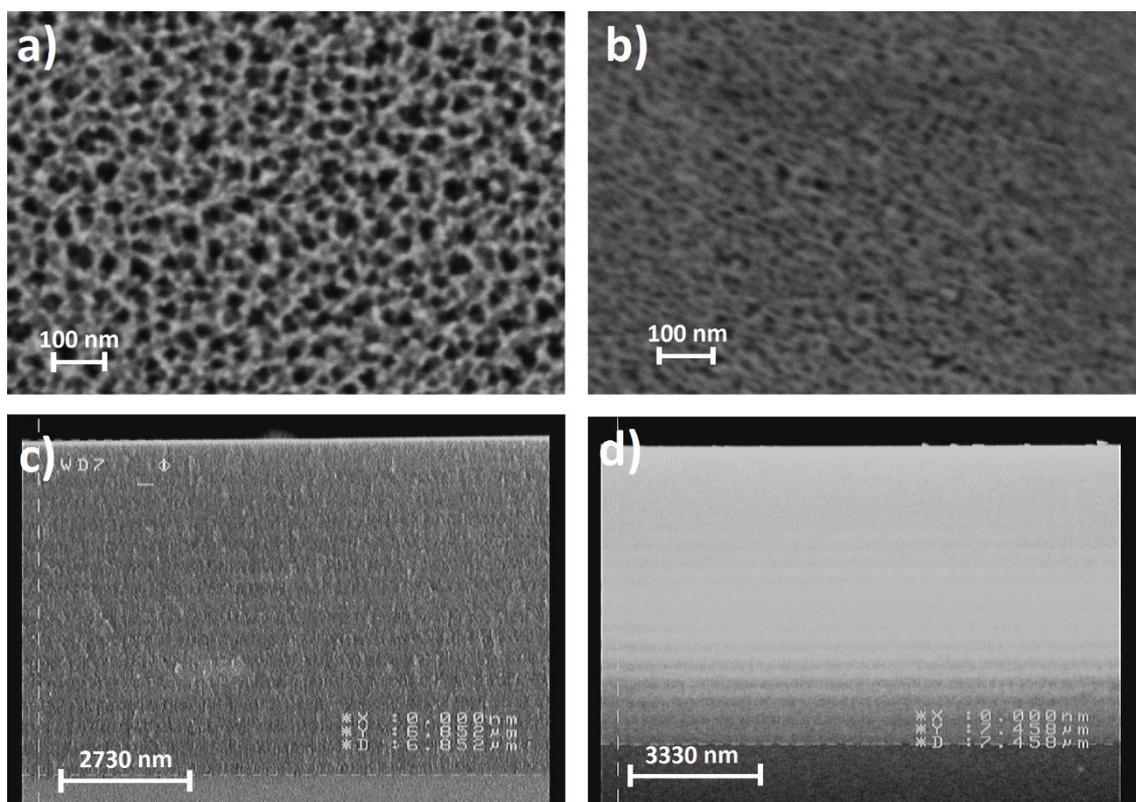


Figura 48. Imágenes FESEM de una monocapa de PS sin oxidar en superficie (a) y sección (c). Imágenes de una monocapa oxidada durante 20 min a 800°C en superficie (b) y sección (d).

Otro efecto observado tras la oxidación térmica fue el aumento del espesor de la estructura (Figura 49). Esto es debido al efecto de la expansión térmica del silicio [100]. Se observó una dependencia proporcional entre el incremento del espesor y el tiempo de oxidación, llegándose a incrementar el tamaño de la capa en aproximadamente un 8% (Figura 49).

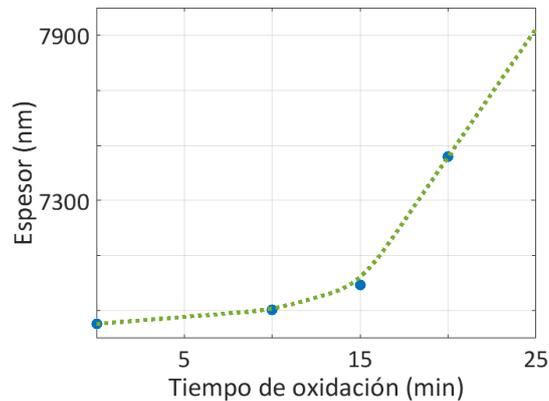


Figura 49. Crecimiento del espesor de una monocapa de PS en relación con el tiempo de oxidación.

Aunque se trata de un fenómeno interesante, en este trabajo no fue realizado ningún estudio acerca de este fenómeno, debido a la dificultad de medir el espesor sobre el mismo punto, oxidando a distintas temperaturas.

### 3.5. Conclusiones

Como se ha visto en este capítulo, la porosidad es un parámetro fundamental que determina las propiedades térmicas del PS. Menores porosidades dan lugar a mayores sensibilidades y mayores TOC. Hemos caracterizado este último coeficiente en el NIR, donde muchas aplicaciones ópticas trabajan, y hemos obtenido valores de entre  $3.2$  y  $7.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , para unas porosidades entre el 50% y el 75%.

También hemos calculado la sensibilidad térmica experimental de monocapas de PS, obteniendo valores de hasta  $90 \text{ pm}/^\circ\text{C}$  en una longitud de onda de  $2000 \text{ nm}$ . Este valor es similar a los que se han obtenido en algunos trabajos que hacen uso de estructuras fotónicas integradas [82,86]. En este aspecto, los transductores de PS presentados en este capítulo tienen la ventaja de poder ser fabricados de manera más sencilla y menos costosa.

Durante la realización de los experimentos hemos observado que el espesor también juega un papel importante en las propiedades térmicas. Un espesor

pequeño favorece la oxidación de la estructura. Como ha quedado demostrado, este proceso de oxidación puede comenzar incluso a temperaturas inferiores a los 500 K.

La oxidación puede ser un problema, por ejemplo, en aplicaciones de sensado de temperatura, ya que la respuesta del sensor es inversa si se está oxidando que cuando se calienta. Sin embargo, la oxidación térmica puede ser beneficiosa cuando se necesitan estructuras hidrofílicas, terminaciones Si—O o cuando se quiere reducir el desplazamiento hacia longitudes de onda menores que se tiene durante el sensado de un líquido.

Recubrir los poros con óxido reduce el diámetro. Por esta razón, si la estructura tiene un diámetro de poro medio inferior a 15 nm, estos se pueden obstruir. Además, diámetros pequeños pueden dificultar la difusión del oxígeno hacia el interior de la estructura e impedir una oxidación homogénea.

### 3.6. Contribuciones científicas

Los resultados del trabajo presentado en este capítulo han sido publicados en una revista científica y presentados en una conferencia internacional.

#### En revistas científicas

- D. Martín-Sánchez, M. Kovylyna, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Thermo-optic coefficient of porous silicon in the infrared region and oxidation process at low temperatures”, *Journal of the Electrochemical Society*, **166**(6), B355-B359 (2019).

#### En conferencias internacionales

- D. Martín-Sánchez, M. Kovylyna, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Thermo-optic Coefficient of Porous Silicon in the Infrared Region and Modelling of the Oxidation Process”, *Photonics & Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2019)*, Roma.

## Capítulo 4

# Aumento del diámetro del poro

Capítulo 4: Aumento del diámetro del poro.....	65
4.1.Introducción.....	65
4.2.Aumento del diámetro tras la fabricación.....	68
4.2.1.Oxidación y disolución en HF.....	68
4.2.2.Ataque químico con baños alcalinos.....	70
4.2.3.Disolución de capas microporosas.....	72
4.3.Baños orgánicos.....	74
4.4.Conclusiones.....	79
4.5.Contribuciones científicas.....	80

### 4.1. Introducción

Muchas aplicaciones requieren el control de la morfología del PS. Por ejemplo, en biosensado, según el tamaño de los poros, se pueden filtrar los analitos que entran en la estructura. Además, la sensibilidad depende en gran medida del diámetro de los poros, siendo inversamente proporcional a esta parámetro (Figura 50).

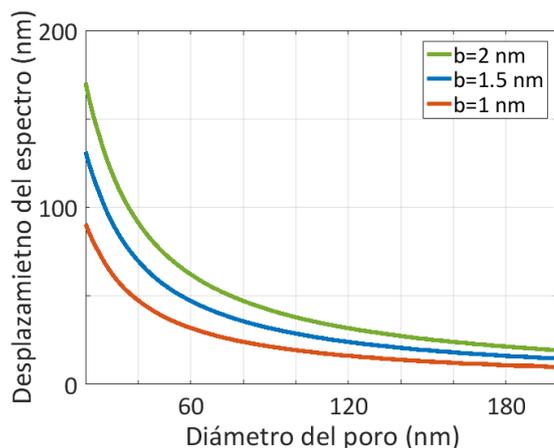


Figura 50. Simulación del desplazamiento que produce una capa biomolecular con un espesor de 2 nm (verde), 1.5 nm (azul) y 1 nm (naranja) según el diámetro del poro.

Según el valor del diámetro medio de los poros, se suele distinguir entre tres tipos de estructuras:

- **Microporos:** diámetros menores de 5 nm.
- **Mesoporos:** valores entre 5 y 50 nm.
- **Macroporos:** diámetros superiores a los 50 nm.

Observando la figura anterior, se podría deducir que, idealmente, las estructuras con microporos son más adecuadas para aplicaciones de biosensado. Sin embargo, en la realidad, estos tamaños dificultan la inmovilización de la capa de reconocimiento, reduciéndose su sensibilidad experimental. La fabricación de estructuras con diámetros de entre 20 y 100 nm ofrece mejores resultados, ya que la infiltración es mejor y, además, permiten ser oxidadas térmicamente, como se comentó en el capítulo anterior.

Durante la fabricación de PS se puede controlar el diámetro de los poros, la separación entre ellos y su perfil en sección, que puede ser recto o tener ramificaciones con poros secundarios [41]. A día de hoy, se han publicado numerosos trabajos en los que analizan los parámetros que afectan a la morfología de los poros. Sin embargo, una de las principales dificultades que se tienen para hacer estos estudios es que la anodización del silicio depende de un gran número de variables, como la composición del electrolito, la densidad de corriente y la resistividad de la oblea, y no se ha encontrado ninguna regla general que permita predecir el resultado para cada combinación de parámetros.

La formación de macroporos ha dado lugar a muchas aplicaciones desde el comienzo. El mecanismo para su obtención en obleas de silicio tipo n es bien

conocido, ya que al haber disponible una menor cantidad de cargas libres, el ataque electroquímico no está sujeto a una direccionalidad tan estricta y los poros pueden crecer en anchura [101]. Lo mismo ocurre con obleas tipo p poco dopadas, sobre las que también se suelen fabricar estructuras con macroporos [102]. Sin embargo, la obtención de macroporos y mesoporos en obleas tipo p altamente dopadas es más complicada porque, al haber mayor cantidad de cargas libres, los poros crecen rápidamente con un diámetro, por lo general, en el rango de los microporos. La obtención de macro y mesoporos en este tipo de obleas, por tanto, ha sido un tema recurrente en investigación. Algunos estudios han propuesto técnicas para alcanzar diámetros de poro mayores [103,104], pero es necesario su análisis experimental en algunos rangos de resistividad de obleas tipo p.

En nuestro trabajo se analizaron distintos métodos para la obtención de macro y mesoporos en obleas tipo p con resistividades entre 0.001 y 0.02  $\Omega\cdot\text{cm}$ . La anodización de este tipo de obleas con electrolitos basados en disoluciones de HF y EtOH daba lugar a diámetros inferiores a  $15 \pm 5$  nm (Tabla 2).

Tabla 2. Influencia de la resistividad en la morfología de los poros.

	Resistividad ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	
	0.001-0.005	0.016-0.018
Concentración HF	37.5%	37.5%
Resistencia del electrolito	10 $\Omega\cdot\text{cm}$	20 $\Omega\cdot\text{cm}$
Corriente límite	750 mA/cm <sup>2</sup>	300 mA/cm <sup>2</sup>
Corriente de anodización	400 mA/cm <sup>2</sup>	150 mA/cm <sup>2</sup>
Tiempo de ataque	30 s	310 s
Velocidad de ataque	250 nm/s	80 nm/s
Diámetro del poro	< 10 nm	< 10 nm
Espacio entre poros	$20 \pm 5$ nm	$20 \pm 5$ nm

Las distintas técnicas se pueden dividir en dos grupos. El primero recoge las técnicas que se pueden emplear tras la fabricación del PS para aumentar el diámetro de los poros. El segundo reúne métodos para la obtención de meso y macroporos directamente durante la anodización del silicio.

## 4.2. Aumento del diámetro tras la fabricación

### 4.2.1. Oxidación y disolución en HF

Una de las posibles opciones para incrementar el diámetro de los poros consiste en realizar ataques químicos sobre estructuras de PS ya formadas. Esto aumenta la complejidad del proceso de fabricación, pero puede suponer una mejora de las características de las estructuras.

El proceso más sencillo se basa en la disolución del recubrimiento de óxido mediante un baño en ácido fluorhídrico [105]. Como se comentó en el capítulo anterior, sobre la superficie de los poros crece de manera natural un óxido con un grosor de aproximadamente 1.5 nm. Este grosor se puede incrementar si se utilizan técnicas como la oxidación térmica. Este recubrimiento ocupa un volumen que originalmente estaba compuesto por silicio cristalino. Más concretamente, se suele decir que la mitad del grosor del óxido crece hacia el interior de los poros y la otra mitad hacia el exterior. Por tanto, si se disuelve este óxido, el diámetro de los poros aumenta. En el caso de tratarse de óxido nativo, el incremento sería de 0.75 nm.

El dióxido de silicio se puede disolver con una baja concentración de HF, y el resto de la estructura no sufre ninguna alteración. Es un proceso que se puede controlar fácilmente mediante medidas de espectrometría (Figura 51). La oxidación del PS desplaza el espectro de reflectividad hacia longitudes de onda menores, como se comentó en el capítulo anterior. Este desplazamiento es proporcional al grado de oxidación. Por otro lado, al disolver el dióxido de silicio, aumenta el volumen libre y, por tanto, la porosidad de la estructura. En este caso, el índice de refracción efectivo de la capa disminuirá aún más y el espectro de reflectividad se desplazará nuevamente hacia longitudes de onda menores. Este desplazamiento es mayor que el producido por la oxidación, ya que el contraste de índices entre el silicio y el aire es mayor que el que hay entre el silicio y el dióxido de silicio.

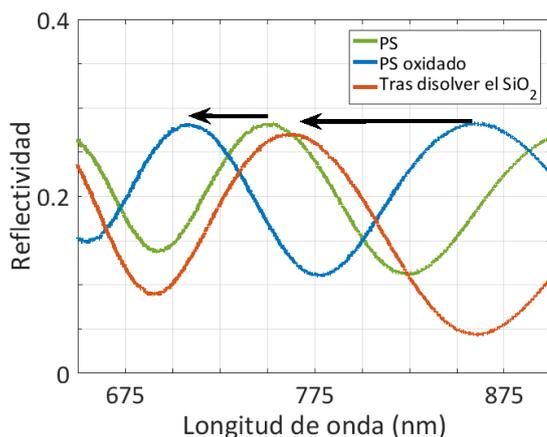


Figura 51. Espectro de reflectividad FTIR de una monocapa de PS atacada usando silicio tipo p de resistividad  $0.016\text{-}0.018\ \Omega\cdot\text{cm}$ , utilizando un baño de HF:EtOH 1:4,  $J = 6\ \text{mA}/\text{cm}^2$  y  $T = 100\ \text{s}$  (verde); tras ser oxidada durante 20 min en plasma (azul) y tras eliminar el óxido al introducirla en HF (naranja).

En nuestro caso, se empleó una técnica para incrementar el óxido de la estructura basada en una activación mediante plasma. La estructura se introdujo en un equipo microondas (PVA Tepla 200, Alemania) a 1.5 mbar de presión. Se generó plasma con una potencia de 400 W en un ambiente de oxígeno durante 30 min. Este proceso activa la generación del óxido nativo sobre el PS y su grosor es mayor que el que se obtiene de manera natural. Es preferible este tipo de oxidación para el aumento del diámetro de los poros frente a la oxidación térmica, ya que este último crea espesores mucho mayores que, tras disolverlos, pueden destruir la estructura.

Para este estudio fueron fabricadas monocapas de PS sobre obleas de silicio tipo p con una resistividad de  $0.016\text{-}0.018\ \Omega\cdot\text{cm}$ , con un baño que contenía HF y EtOH en una proporción volumétrica de 1:4. Se utilizaron valores de densidad de corriente de entre 6 y  $45\ \text{mA}/\text{cm}^2$ . Tras la oxidación por plasma, se disolvió el óxido con un baño que contenía un 5% de HF. El resultado que se observó fue un aumento del diámetro de los poros, aunque manteniéndose por debajo de 20 nm (Figura 52). Los valores no pudieron ser determinados estadísticamente debido a la resolución de los equipos de medida.

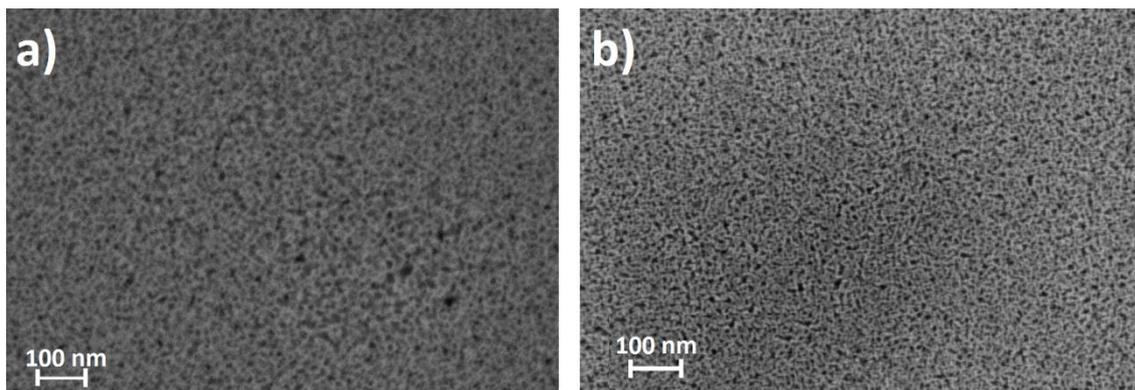
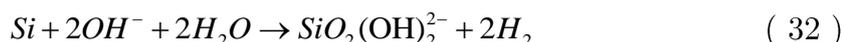


Figura 52. Imágenes FESEM de monocapas de PS atacadas sobre obleas de silicio tipo p con resistividad 0.016-0.018  $\Omega \cdot \text{cm}$ . a) Baño de HF:EtOH 1:4,  $J=6 \text{ mA/cm}^2$  y  $T=310 \text{ s}$ . b) Baño de HF:EtOH 1:4,  $J=6 \text{ mA/cm}^2$  y  $T=100 \text{ s}$ , oxidada durante 30 min y sumergida en HF.

Este proceso se puede repetir, es decir, la nueva estructura puede volver a oxidarse y este nuevo óxido puede disolverse para aumentar el diámetro de los poros. Sin embargo, cada vez que se haga esto las paredes de los poros serán más delgadas y la fragilidad de la estructura aumentará, pudiendo llegar a colapsar.

#### 4.2.2. Ataque químico con baños alcalinos

Una alternativa a este proceso es un ataque químico con una mezcla alcalina. Esta puede contener hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH). Cuando estas sales se disuelven en agua, reaccionan con el silicio [106].



La ventaja de este método es que, según la concentración de sales y el tiempo del ataque, se puede controlar mejor el aumento en el diámetro de poro que se obtiene. Este proceso se puede caracterizar igualmente mediante medidas de espectrometría. La disolución de cierta cantidad de silicio tiene como resultado el desplazamiento del espectro de reflectividad hacia longitudes de onda menores. Como puede verse en la Figura 53, este desplazamiento es similar al del caso anterior.

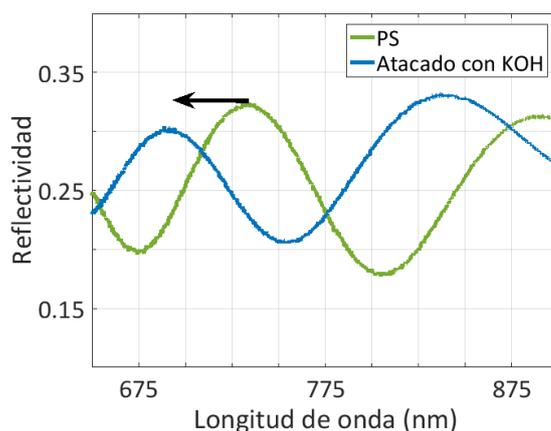


Figura 53. Reflectividad FTIR de una monocapa de PS fabricada en silicio tipo p de resistividad  $0.016\text{-}0.018\ \Omega\cdot\text{cm}$  con un baño de HF:EtOH 1:4,  $J = 6\ \text{mA}/\text{cm}^2$  y  $T = 100\ \text{s}$  (verde) y misma muestra tras ser atacada con 45 mg de KOH disueltos en 100 ml de DIW durante 5 min (azul).

En nuestro trabajo se analizó el efecto que tienen varias concentraciones de KOH en el aumento del diámetro de los poros. Las pruebas se realizaron sobre muestras de PS fabricadas en obleas tipo p con  $0.016\text{-}0.018\ \Omega\cdot\text{cm}$  de resistividad. Se mezcló KOH (Panreac S.L., España) con DIW y se atacaron químicamente las monocapas durante 5 min. Se observó un ligero incremento en el diámetro de los poros, proporcional a la cantidad de KOH disuelta en el DIW (Figura 54).

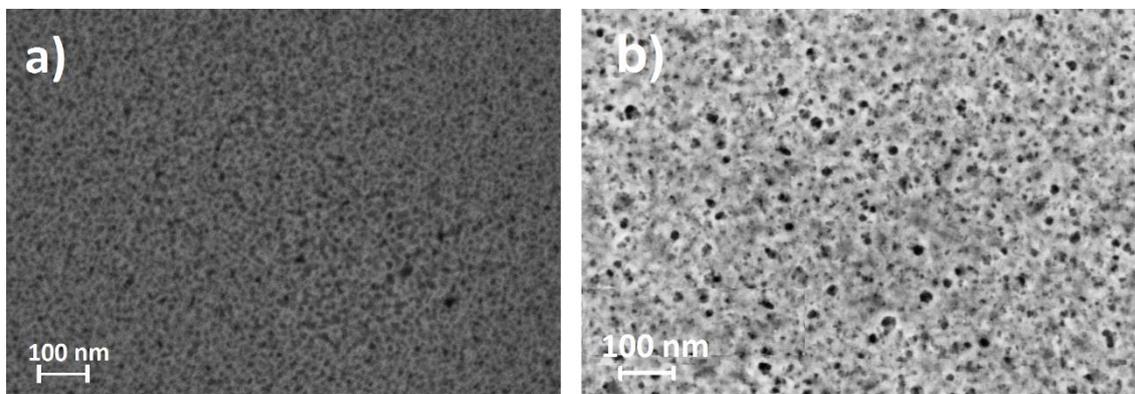


Figura 54. Imágenes FESEM de monocapas de PS atacadas sobre obleas de silicio tipo p con resistividad  $0.016\text{-}0.018\ \Omega\cdot\text{cm}$ . a) Baño de HF:EtOH 1:4,  $J=6\ \text{mA}/\text{cm}^2$  y  $T=310\ \text{s}$ . b) Baño de HF:EtOH 1:4,  $J=6\ \text{mA}/\text{cm}^2$  y  $T=120\ \text{s}$ , atacada con 45 mg de KOH disueltos en 100 ml de DIW durante 5 min.

El mejor resultado se obtuvo al atacar con 45 mg de KOH, con un incremento de 8 nm en el diámetro medio de los poros (Figura 55).

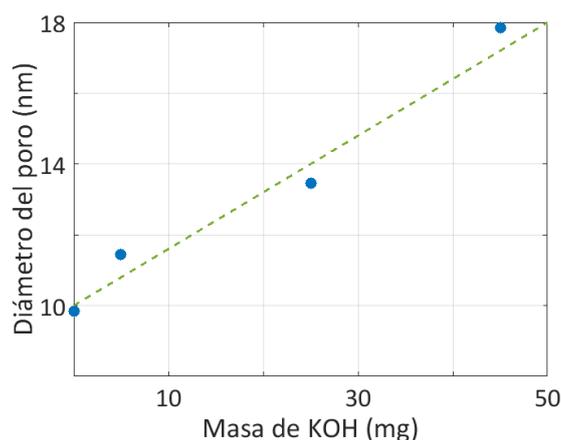


Figura 55. Aumento del diámetro del poro producido al atacar químicamente con distintas concentraciones de KOH.

Este proceso, sin embargo, tiene el mismo factor limitante que el anterior, que es el espaciado entre los poros. El diámetro sólo se puede aumentar hasta cierto punto para no comprometer la estabilidad estructural.

### 4.2.3. Disolución de capas microporosas

Se ha demostrado que se pueden obtener macroporos en obleas de muy baja resistividad utilizando concentraciones muy altas de HF y, a su vez, altas corrientes de anodización [59]. Para ello, es necesario grabar sobre la oblea un patrón con el diámetro de poro deseado antes de realizar el ataque electroquímico. Este ataque se puede realizar mediante procesos de litografía o, de manera más simple, creando una estructura porosa y disolviéndola con un baño alcalino. La rugosidad que queda en la superficie de la oblea es suficiente para servir de guía a la formación de macroporos.

Se realizaron unas pruebas utilizando monocapas de PS fabricadas en obleas tipo p de 0.001-0.005  $\Omega \cdot \text{cm}$  de resistividad. En un primer lugar, se empleó una densidad de corriente de 200 mA/cm<sup>2</sup> en un baño de HF y EtOH con una proporción volumétrica de 3:2. Las características de este baño hacen que las velocidades de ataque sean muy elevadas, por lo que en 30 s se pudieron formar poros con un espesor de 10  $\mu\text{m}$ .

Tras el ataque electroquímico, las muestras fueron sumergidas en un baño de 0.1 M de NaOH (Scharlab S.L., España) durante 2 min. En este tiempo, se disolvió, aproximadamente, toda la estructura, quedando una superficie rugosa que fue empleada como patrón para la obtención de macroporos (Figura 56).

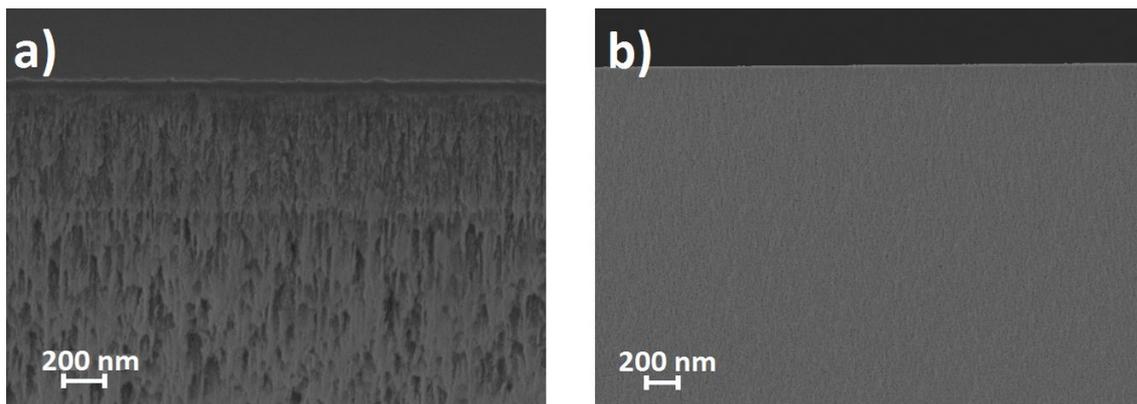


Figura 56. a) Imagen FESEM de la sección de una estructura de PS fabricada a partir de un patrón para obtener macroporos. b) Sección de una monocapa de PS formada sobre una oblea de silicio cristalino. Nótese el aumento de rugosidad en la superficie de la sección (a) debido a la disolución anterior de una estructura porosa.

Posteriormente, fue anodizada nuevamente con densidades de corriente de entre 200 y 750 mA/cm<sup>2</sup>. Se fabricaron varias monocapas porosas con espesores de entre 10 y 20 μm.

Se caracterizó el espectro de reflectividad de las monocapas durante este proceso (Figura 57). Como puede observarse en la figura, los espectros de reflectividad de una monocapa antes y después de este proceso, si se utiliza la misma corriente de anodización, son muy parecidos. Esto quiere decir que a pesar de haberse aumentado el diámetro de los poros, la porosidad de ambas estructuras es similar.

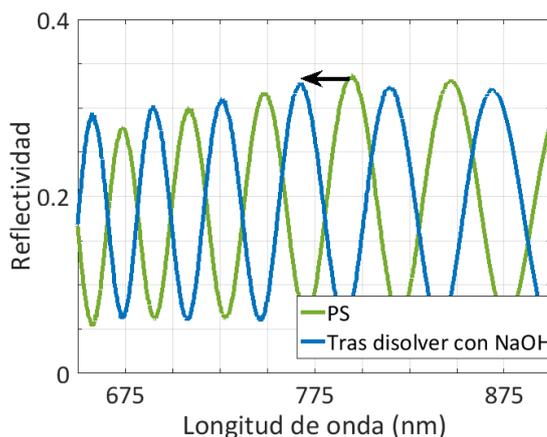


Figura 57. Espectro de reflectividad FTIR de una muestra fabricada con silicio tipo de p de resistividad 0.001-0.005 Ω·cm, usando un baño de HF:EtOH 3:2,  $J = 200$  mA/cm<sup>2</sup> y  $T = 30$  s (verde) y misma muestra tras la disolución con 0.1 M de NaOH durante 30 s (azul).

Este proceso permitió obtener poros de hasta 100 nm de diámetro, que ha sido el valor más alto de este parámetro obtenido en este trabajo (Figura 58).

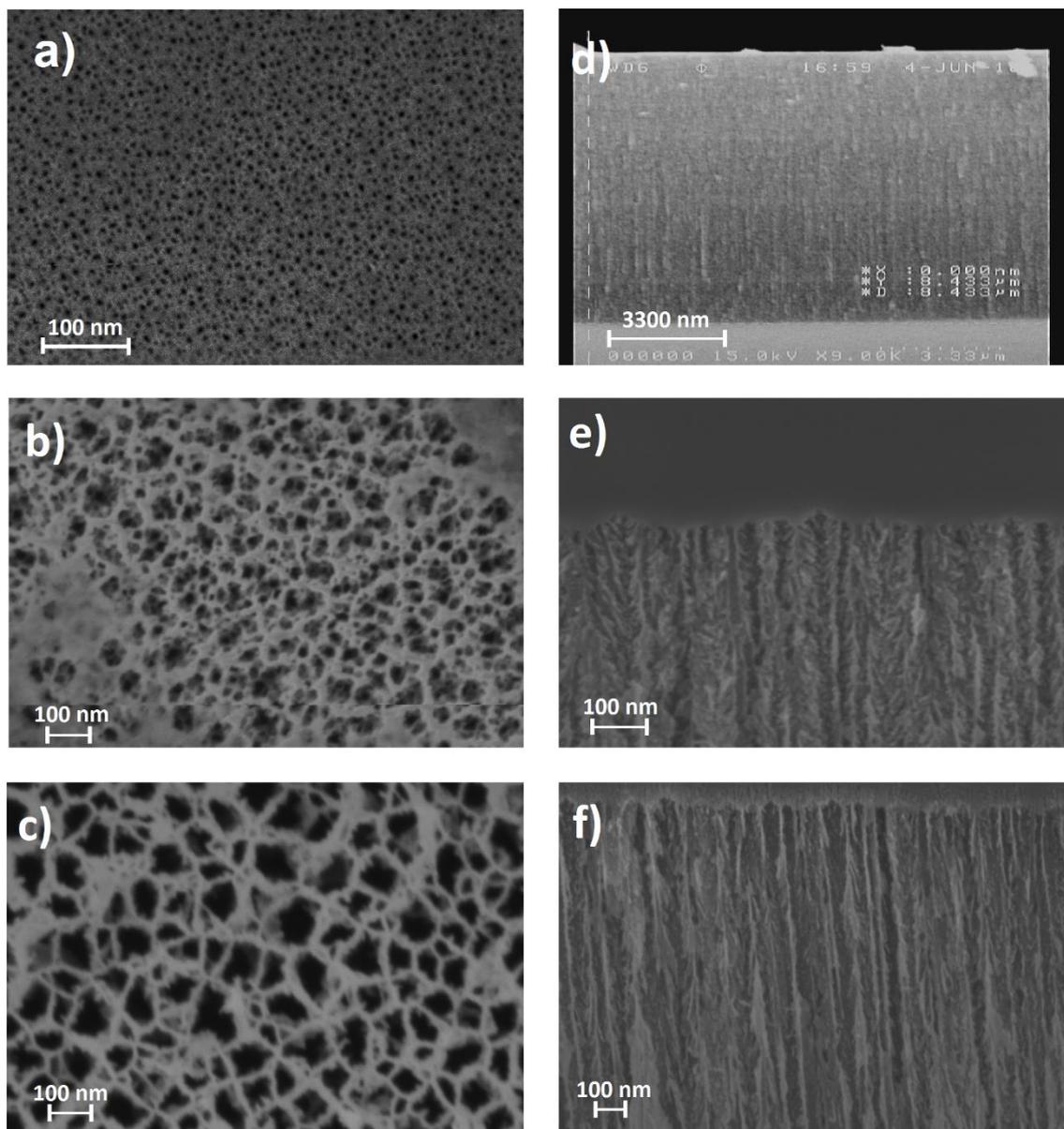


Figura 58. Imágenes FESEM de una oblea de silicio tipo p con resistividad 0.001-0.005  $\Omega$ -cm. a) Superficie y d) sección anodizada con HF:EtOH 3:2,  $J=450$  mA/cm<sup>2</sup> y  $T=30$  s. b) Superficie y e) sección anodizada con HF:EtOH 3:2,  $J=450$  mA/cm<sup>2</sup> y  $T=30$  s, disuelta durante 2 min en 0.1 M NaOH. c) Superficie y e) sección anodizada con HF:EtOH 3:2,  $J=730$  mA/cm<sup>2</sup> y  $T=30$  s, disuelta durante 2 min en 0.1 M NaOH.

### 4.3. Baños orgánicos

Los baños electrolíticos no acuosos que contienen algún compuesto orgánico se han utilizado en los procesos de anodización del silicio principalmente para

aumentar el diámetro de los poros. Los compuestos más comunes son el acetonitrilo (MeCN), la dimetilacetamida (DMA), la dimetilformamida (DMF) y el dimetilsulfóxido (DMSO) [63,107-109]. Todos favorecen el proceso de formación de óxido durante el ataque electroquímico, lo que incrementa la disolución del silicio. Por esta razón, el diámetro de los poros tiende a ser mayor cuando se utilizan baños no acuosos, aunque su efecto no sólo afecta a este parámetro.

En nuestro estudio se analizó el efecto de dos compuestos, el DMSO (Scharlab S.L., España) y el DMF (Sigma-Aldrich, Estados Unidos), teniendo el primero un mayor poder de oxidación que el segundo. Se seleccionaron estos dos elementos ya que ambos habían permitido en otros estudios formar macroporos en obleas de 1-5  $\Omega\cdot\text{cm}$  de resistividad [63].

Se fabricaron monocapas de PS utilizando distintas densidades de corriente y concentraciones de DMF y DMSO. Las obleas empleadas tuvieron una resistividad de 0.016-0.018  $\Omega\cdot\text{cm}$ .

Los mayores diámetros de poro se obtuvieron con un baño que contenía un 82% de DMSO, siendo el resto del electrolito ácido fluorhídrico y DIW en igual proporción volumétrica (Figura 59). Las densidades de corriente más altas permitieron obtener macroporos en este sustrato, alcanzando un diámetro de  $70 \pm 5$  nm. Sin embargo, la estabilidad estructural de este conjunto fue débil, debido al pequeño grosor de las paredes de los poros.

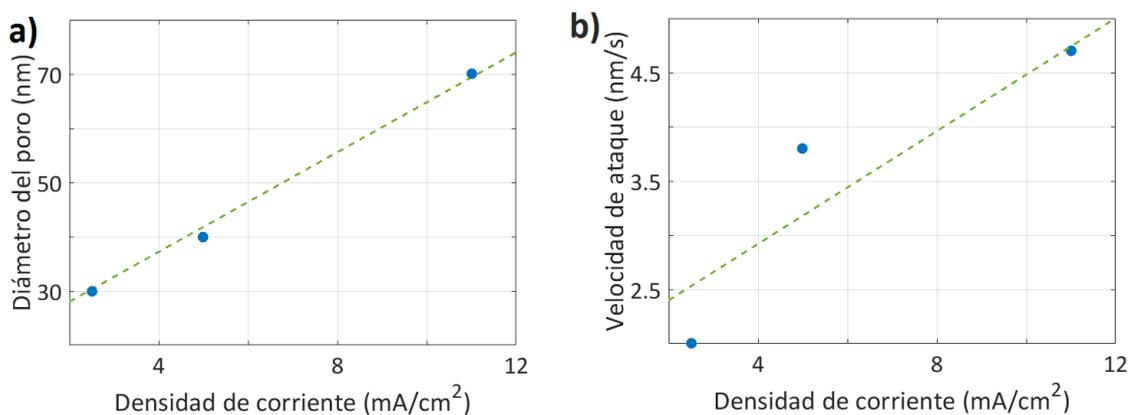


Figura 59. a) Valores experimentales del diámetro de poro obtenido con distintas corrientes de anodización usando electrolitos basados en DMSO. b) Velocidades de ataque de esas anodizaciones.

Se puede observar que las densidades de corriente altas redujeron las ramificaciones secundarias de los poros. Además, la alta densidad de poros dio lugar a la aparición de secciones cuadradas, pentagonales e incluso hexagonales. Sin embargo, con este electrolito, se registraron las velocidades de ataque más bajas de este trabajo (Figura 60). Por este motivo, la uniformidad de estas

muestras fue peor que con otras concentraciones. Este efecto se puede observar claramente en las imágenes FESEM mediante las diferencias de espesor de los distintos poros.

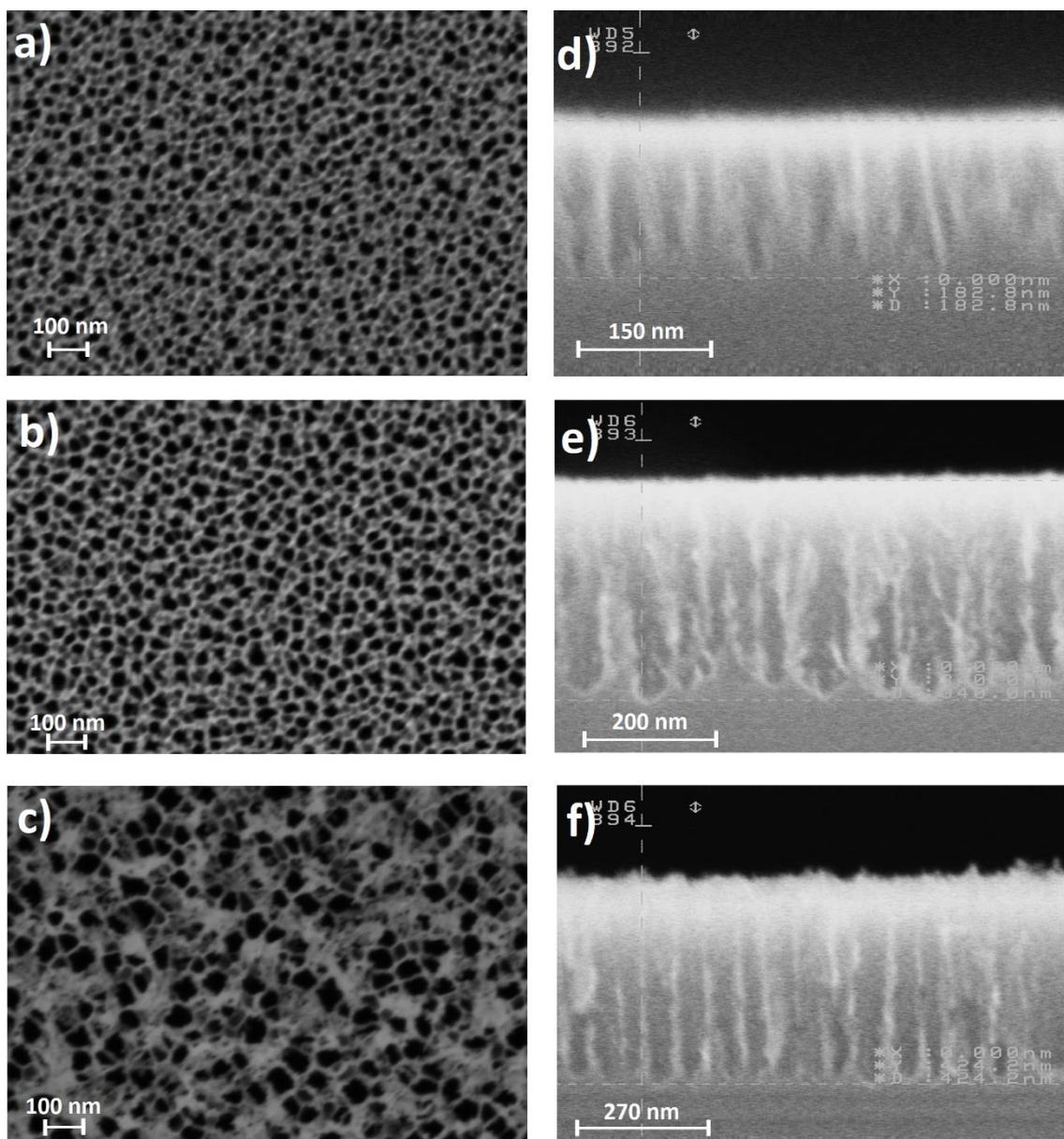


Figura 60. Imágenes FESEM de una oblea de silicio tipo p con resistividad  $0.016-0.018 \Omega \cdot \text{cm}$ . a) Superficie y d) sección anodizada con HF:DIW:DMSO 1:2:18,  $J=2.5 \text{ mA/cm}^2$  y  $T=90 \text{ s}$ . b) Superficie y e) sección anodizada con HF:DIW:DMSO 1:2:18,  $J=5 \text{ mA/cm}^2$  y  $T=90 \text{ s}$ . c) Superficie y f) sección anodizada con HF:DIW:DMSO 1:2:18,  $J=11 \text{ mA/cm}^2$  y  $T=90 \text{ s}$ .

Se podría mejorar la estabilidad de las estructuras fabricadas usando este electrolito si se aumentase la resistividad de la oblea, ya que cuanto menor es el dopado, menor es la densidad de los poros y mayor la separación entre estos. Sin embargo, no fue posible comprobar este efecto con obleas de entre  $9$  y  $10 \Omega \cdot \text{cm}$

de resistividad debido a la alta resistencia del electrolito y a la limitada potencia del generador de corriente.

Las pruebas con baños electrolíticos compuestos por DMF, al tener este menor poder de oxidación que el DMSO, dieron lugar a poros de inferior diámetro, en la frontera entre los mesoporos y los macroporos (Figura 61 y Figura 62). Con un 82% de DMF y una alta densidad de corriente se alcanzaron los  $50 \pm 5$  nm de diámetro máximo. Las velocidades de ataque fueron superiores a las registradas con DMSO, por lo que la uniformidad de las estructuras fue mejor.

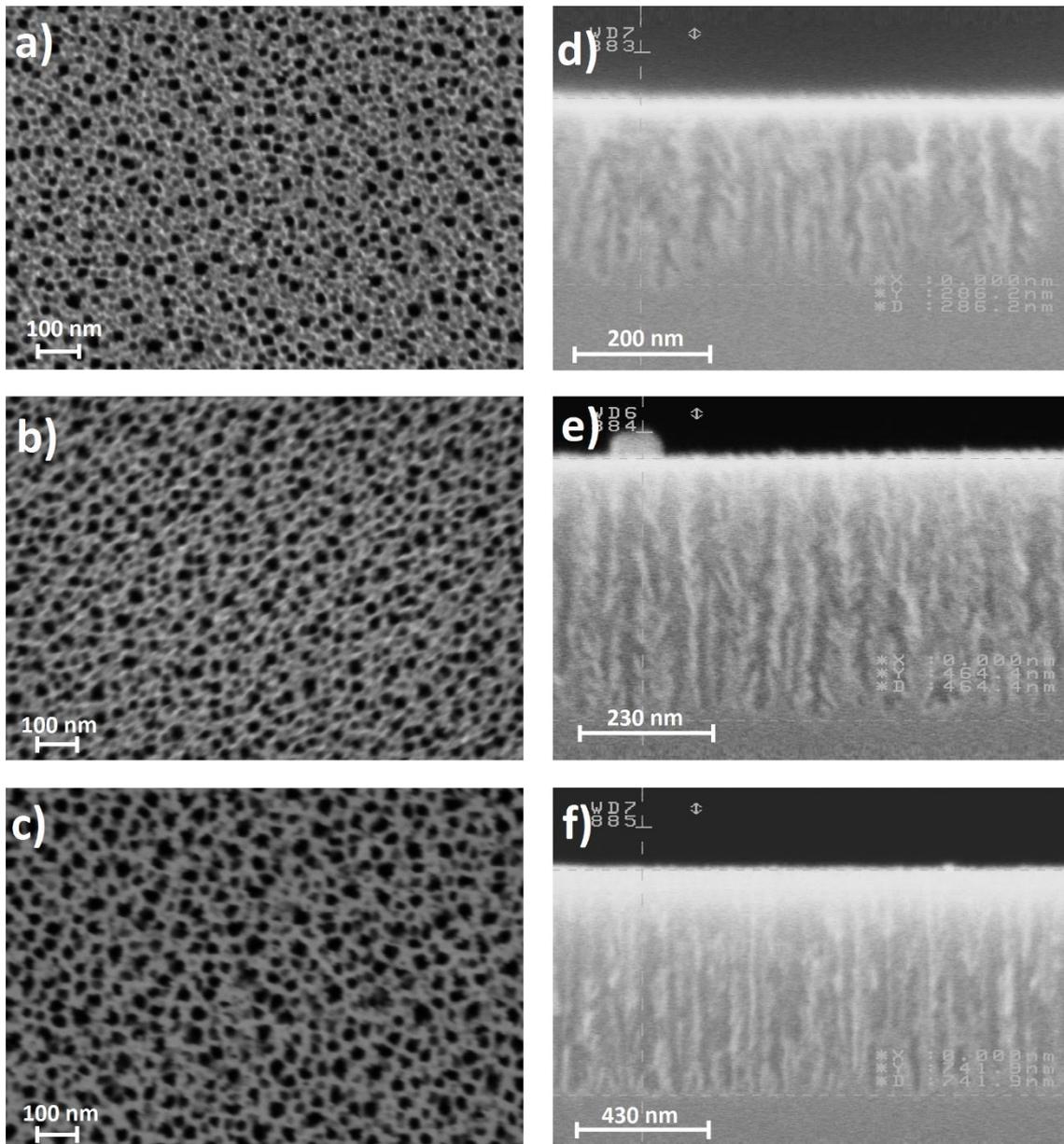


Figura 61. Imágenes FESEM de una oblea de silicio tipo p con resistividad  $0.016-0.018 \Omega \cdot \text{cm}$ . a) Superficie y d) sección anodizada con HF:DIW:DMF 1:2:18,  $J=2.5 \text{ mA/cm}^2$  y  $T=90 \text{ s}$ . b) Superficie y e) sección anodizada con HF:DIW:DMF 1:2:18,  $J=5 \text{ mA/cm}^2$  y  $T=90 \text{ s}$ . c) Superficie y f) sección anodizada con HF:DIW:DMF 1:2:18,  $J=11 \text{ mA/cm}^2$  y  $T=90 \text{ s}$ .

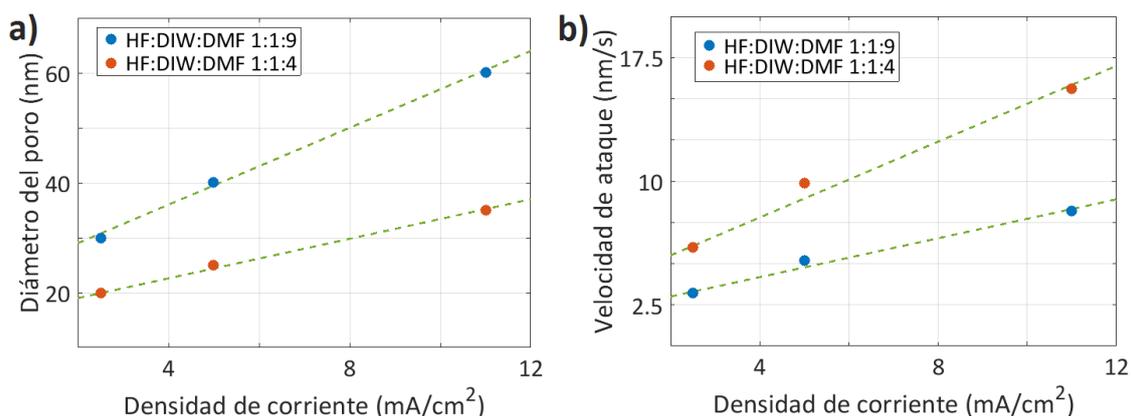


Figura 62. a) Valores experimentales del diámetro de poro obtenido con distintas corrientes de anodización usando electrolitos basados en DMF. b) Velocidades de ataque de esas anodizaciones.

En cuanto a la morfología de los poros, si se compara la sección de las capas obtenidas con DMSO y con DMF se puede apreciar que, en estas últimas, las ramificaciones secundarias son más notables. Esto es, en parte, debido al aumento de la distancia entre los poros.

Al reducir la concentración de DMF se observó una reducción en la densidad de los poros, al igual que una disminución del diámetro y un aumento en la velocidad de ataque. Además, la densidad de corriente límite antes del electropulido se incrementó, dando lugar a un mayor rango de porosidades.

Tras este estudio, se optó por utilizar un baño electrolítico con un 67% de DMF, que da lugar a estructuras mesoporosas (Figura 63).

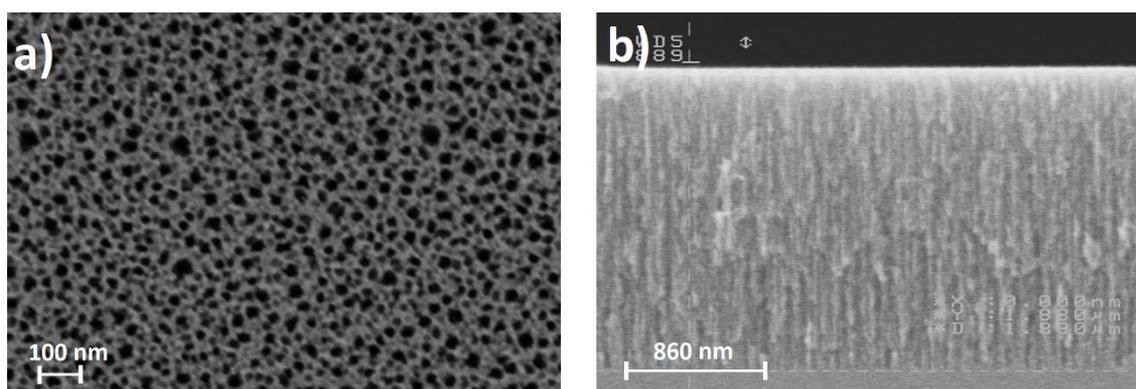


Figura 63. Imágenes FESEM de una oblea de silicio tipo p con resistividad 0.016-0.018  $\Omega \cdot \text{cm}$ . a) Superficie y d) sección anodizada con HF:DIW:DMF 1:2:8,  $J=22 \text{ mA/cm}^2$  y  $T=90 \text{ s}$ .

Con esta concentración, la anodización con corrientes de entre 8 y 22  $\text{mA/cm}^2$  forma poros con un diámetro superior a los  $30 \pm 5 \text{ nm}$ . Este tamaño es suficiente para la infiltración de moléculas bioquímicas y para la oxidación térmica

de la estructura, manteniendo un elevado valor teórico para la sensibilidad. La velocidad de ataque con estas corrientes es de  $10$  y  $20 \pm 1$  nm/s, lo que da lugar a una buena uniformidad en el espesor de la estructura. Además, esto reduce las ramificaciones secundarias de los poros.

El inconveniente de usar los baños electrolíticos orgánicos reside en la alta resistencia de los compuestos, superando en dos órdenes de magnitud la de los baños acuosos utilizados en este trabajo, que fue inferior a  $50 \Omega \cdot \text{cm}$  (Figura 64). Esto hace que la fabricación sea más susceptible a los cambios en la concentración del electrolito, perjudicando la repetibilidad del proceso.

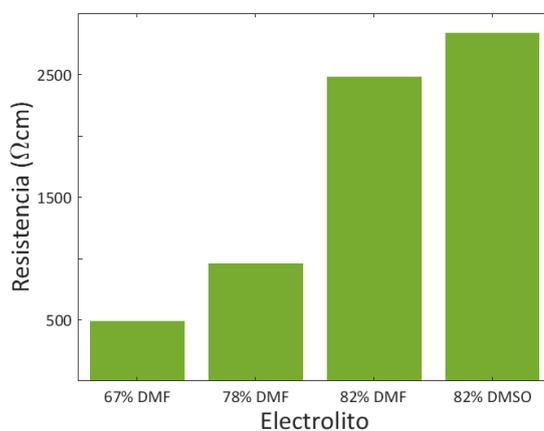


Figura 64. Dependencia de la resistencia del electrolito con la proporción de DMF y DMSO.

## 4.4. Conclusiones

La morfología de las capas porosas puede ser muy diversa y se pueden explorar muchas técnicas que tienen como objetivo modificar algunas de sus propiedades, ya sea durante la formación de los poros o tras la fabricación.

En nuestro caso, hemos investigado el aumento del diámetro de los poros, ya que el rango de resistividades de las obleas con las que trabajamos no era posible la formación de poros superiores a los 15 nm. Este valor es un tamaño demasiado pequeño si se quiere inmovilizar una capa de bioreceptores u oxidar térmicamente para dar estabilidad a la estructura. Por tanto, hemos analizado distintas técnicas que tienen como objetivo aumentar exclusivamente el tamaño de los poros. Existen otras técnicas que permiten modificar otras propiedades que no se han estudiado aquí.

Los procesos adicionales tras la fabricación pueden ser una solución rápida al aumento de los poros. Sin embargo, sus capacidades son limitadas y pueden no ser viables en algunas aplicaciones.

Los baños orgánicos son una buena alternativa a la hora de aumentar el diámetro de los poros. Nuestros resultados demuestran que en obleas altamente dopadas permiten obtener macroporos. La ventaja frente a otras alternativas es que ofrecen el control de las propiedades del PS directamente durante su formación, lo que, además del control del diámetro, permite el control sobre la densidad y la forma del poro. Con DMSO se pueden obtener poros cilíndricos de gran tamaño, mientras que con DMF son más pequeños y rugosos pero con una mayor estabilidad estructural.

Los resultados de este estudio fueron muy útiles para el resto del trabajo, ya que permitieron obtener estructuras de PS con un diámetro de poro suficientemente amplio para cumplir los requisitos de las aplicaciones.

## 4.5. Contribuciones científicas

Los resultados del trabajo presentado en este capítulo han sido publicados en una revista científica y presentados en una conferencia internacional.

### En revistas científicas

- D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara, P. Martínez-Pérez and J. García-Rupérez, “Macropore formation and pore morphology characterization of heavily doped p-type porous silicon”, *Journal of the Electrochemical Society*, **166**(2), B9-B12 (2019).

### En conferencias internacionales

- D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Pore morphology of heavily doped p-type porous silicon”, *5th International Electronic Conference on Sensors and Applications (ECSA 2018)*.

## Capítulo 5

# Flujo activo en silicio poroso

Capítulo 5: Flujo activo en silicio poroso.....	81
5.1.Introducción.....	81
5.2.Membranas de silicio poroso.....	83
5.3.Fabricación.....	86
5.3.1.Membranas con diámetro de poro pequeño.....	86
5.3.2.Membranas con diámetro de poro grande.....	89
5.4.Comparación del flujo activo y pasivo.....	92
5.5.Conclusiones.....	94
5.6.Contribuciones científicas.....	95

### 5.1. Introducción

Como se vio en el Capítulo 1, el PS se ha utilizado en numerosos trabajos para aplicaciones de sensado. Estructuras como el interferómetro de Fabry-Pérot, los reflectores distribuidos de Bragg y las microcavidades han servido para detectar distintos analitos [110-112]. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la muestra que se desea analizar se fluye de manera pasiva sobre el transductor. Bajo esta

condición, la sustancia, sea gaseosa o líquida, accede al interior de los poros por difusión. Esto presenta tres problemas principalmente [113,114]:

- Contaminación de la muestra al mezclarse con sustancias que han sido fluidas previamente sobre la estructura de PS.
- Atrapamiento de líquido o gas en el interior de los poros, restringiendo la capacidad de sensado máxima.
- Limitación de la penetración de la sustancia en los poros debido a la inercia del caudal de flujo.

El resultado de estos efectos coincide en una reducción de la sensibilidad y de la capacidad de detección.

Por este motivo, cada vez es más común encontrar estudios que implementan el flujo activo. Esta condición consiste en forzar la muestra a fluir a través de los poros. Para ello, estos tienen que estar abiertos por ambos extremos de la estructura y el sistema de fluidica y el de medición óptica deben ser adaptados para este tipo de estructuras (Figura 65). Con un flujo activo se consigue no sólo optimizar la sensibilidad del dispositivo sino también reducir el tiempo de detección y evitar la mezcla de fluidos [105].

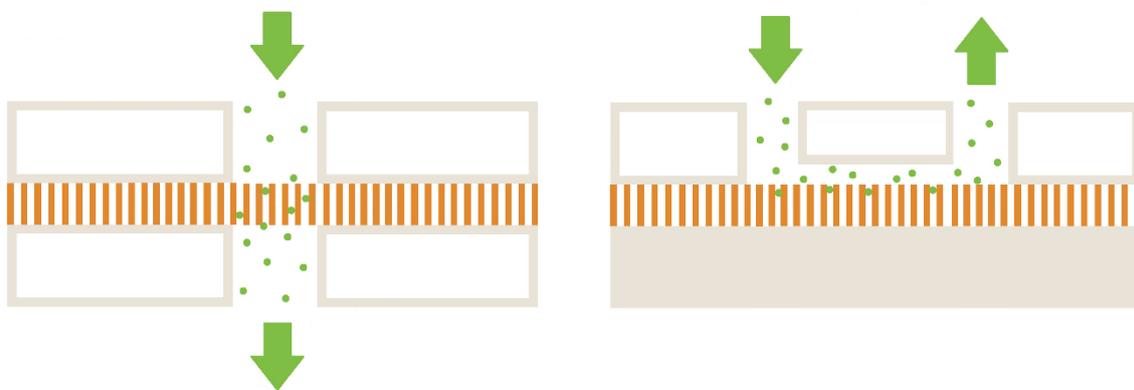


Figura 65. Ilustración de las dos condiciones flujo. A la izquierda, flujo activo. A la derecha, flujo pasivo.

Se ha realizado un trabajo en el que se ha implementado el flujo activo en los sensores basados en PS y se ha llevado a cabo un análisis comparando ambos regímenes.

## 5.2. Membranas de silicio poroso

Existen varias técnicas para fabricar membranas de silicio poroso, en las que ambas caras de la estructura tienen los poros abiertos. Las dos más usadas son la eliminación del sustrato mediante ataque químico [116] y el despegue de la capa del sustrato [117]. La primera se describirá en el siguiente capítulo mientras que la segunda ocupará este.

El despegue del PS es el método más fácil y rápido para la obtención de membranas. Consiste en un único paso adicional durante el ataque electroquímico del silicio. Una vez formada la estructura, se aplica una corriente de anodización con un valor cercano al de electropulido. Esto crea una capa con una porosidad muy alta, es decir, con unas paredes de poros muy delgadas y débiles (Figura 66). Aunque, como se vio en el primer capítulo, el ataque electroquímico está concentrado en el extremo de los poros y la variación de los parámetros no tiene efecto en las capas que ya se han formado, en este caso sí puede apreciarse un leve incremento generalizado de la porosidad de la estructura debido a la alta densidad de corriente.

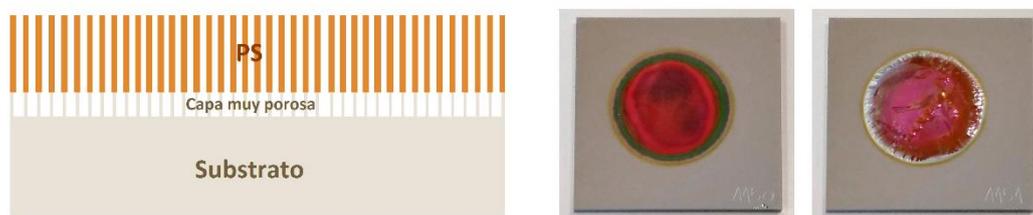


Figura 66. Izquierda: ilustración de la sección de una muestra tras fabricar una estructura de PS y aplicar posteriormente una corriente cercana al electropulido. Derecha: fotografía de dos muestras que tienen el perfil de la ilustración de la izquierda. En la muestra de la derecha, las paredes de la capa muy porosa se han roto y la capa aparece flotando sobre el sustrato.

La presión que ejerce el electrolito en el interior de los poros puede ser el propio responsable de romper las paredes de los poros de la última capa y despegar la estructura completa del sustrato. En algunos trabajos se recoge la capa directamente mientras flota en el baño electroquímico [118]. En otros casos, como en este trabajo, se despega del sustrato en un paso posterior con una capa de polidimetilsiloxano (PDMS). El PDMS logra una buena adhesión con el PS, sin requerir otros adhesivos líquidos, como la silicona, que pueden entrar en los poros y obstruirlos. Además, tiene cierta flexibilidad, lo que beneficia el paso de despegue [119]. Una pieza muy rígida puede romper la estructura durante este proceso.

En nuestro caso, utilizamos para despegar las capas de PS unas piezas de PDMS en las que se habían abierto unos canales para fluir los líquidos (Figura 67). Las membranas de PS son muy delgadas y frágiles, por lo que los orificios en el PDMS tuvieron un diámetro de aproximadamente 1 mm.

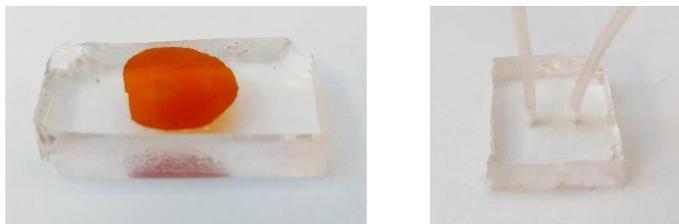


Figura 67. Izquierda: fotografía de una capa de PS despegada mediante PDMS. Derecha: fotografía de los tubos ensamblados en la pieza de PDMS.

El objetivo del estudio llevado a cabo en este trabajo fue, además de la implementación del flujo activo durante el sensado con capas de PS despegadas, la comparación de ambos regímenes de flujo. Por este motivo, se diseñó una celda fluídica en la que se daban ambas condiciones simultáneamente. Nuestra configuración obligaba al líquido a atravesar la membrana dos veces, una a la entrada y otra a la salida del circuito. Entre ambos puntos, la sustancia fluía sobre el PS recorriendo un el canal, entrando en los poros por difusión (Figura 68).

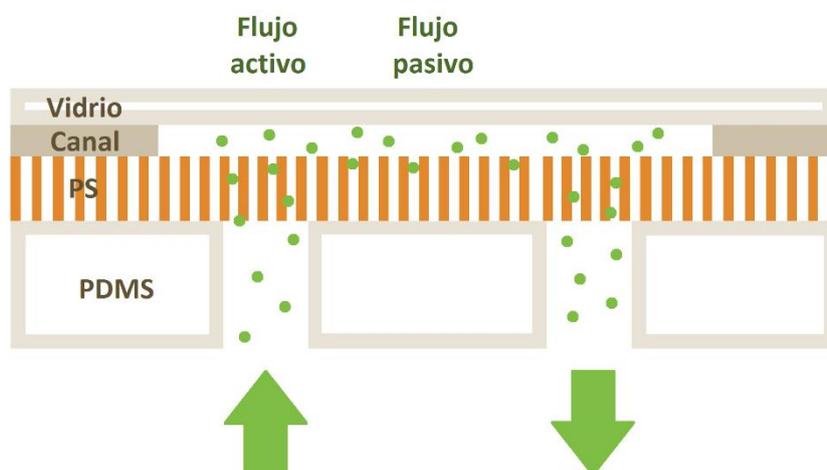


Figura 68. Esquema de la celda utilizada durante los experimentos con las capas de PS despegadas. En el camino que recorre la sustancia que se fluye se dan ambas condiciones de flujo activo y pasivo.

Al diseñar la celda fluídica es muy importante tener en cuenta los materiales que se emplean. En nuestro caso, la medida de reflectividad debía hacerse atravesando el vidrio con el que se sellaba el conjunto. Este vidrio actúa como un interferómetro de Fabry-Pérot, introduciendo un ruido sinusoidal de alta

frecuencia que puede eliminarse fácilmente mediante un filtrado. Otros materiales pueden presentar una diferente respuesta espectral que sea más difícil de eliminar.

Por otro lado, se minimizó la altura del canal fluídico, no sólo para reducir el consumo de la muestra que se fluía sino para que su presencia no afectase a la medida. El coeficiente de extinción del agua, que define cómo se atenúa la luz al atravesar este medio, al igual que el de otros líquidos que suelen usarse como el EtOH y el alcohol isopropílico (IPA), es cien veces mayor en el NIR que en el visible. Es decir, mientras que en el rango visible estos líquidos pueden ser considerados transparentes, en el NIR pueden llegar a ser opacos si se tiene suficiente espesor. Como puede verse en la Figura 69, la transmitancia de estos líquidos es inferior al 50% en el NIR cuando su grosor es superior a 2 mm. Esto reduce la proporción señal a ruido.

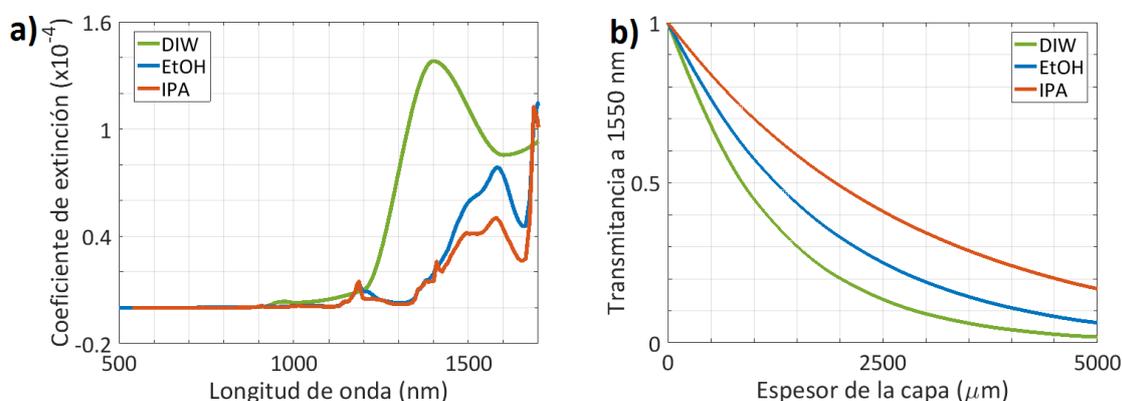


Figura 69. a) Coeficiente de extinción del DIW/EtOH/IPA en el rango visible y NIR. b) Transmitancia medida a 1550nm de cada líquido según su espesor. Los coeficientes de extinción han sido tomados de [120,121].

El flujo de una sustancia a través de membranas de PS está descrito por la Ley de Darcy, que describe el movimiento de un líquido a través de un material poroso, y por la Ecuación de Lucas-Washburn, que modela la absorción capilar [122]. En relación a esto, podemos encontrar la ecuación que determina la habilidad que tiene un líquido para moverse a través de una estructura porosa [123]:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{r^3 P}{\tau}}, \quad (33)$$

donde  $r$  es el radio del poro,  $P$  es la porosidad y  $\tau$  la tortuosidad de la estructura, que depende de si las paredes de los poros son lisas, rugosas o de si hay ramificaciones secundarias. Como puede deducirse de esta ecuación, mayores diámetros de poro permiten al fluido desplazarse mejor a través de él. De igual

modo, una mayor porosidad favorece el flujo, pero su peso es mucho menor en esta ecuación.

Teniendo en cuenta el rango de diámetros de poro que se obtuvieron en el Capítulo 4, se puede tener un valor para la capacidad de desplazamiento 30 veces mayor si los poros tienen un diámetro de 100 nm frente a unos poros de sólo 10 nm de diámetro. En un caso intermedio, como es un diámetro de 35 nm, se obtiene un valor 7 veces mayor al de los poros pequeños.

La consecuencia de estas diferencias en el flujo se puede deducir con la ecuación de Darcy, que se expresa de la siguiente forma:

$$q = -\frac{k}{\mu} \nabla p, \quad (34)$$

donde  $q$  es el flujo,  $k$  la permeabilidad del medio poroso,  $\mu$  la viscosidad del fluido y  $\nabla p$  el gradiente de presión. Dado un mismo valor de flujo, para una membrana de PS con poros de 10 nm se deberá ejercer una presión mayor que con una estructura que tenga diámetros mayores. Debido a la fragilidad de las membranas obtenidas por despegue, un exceso de presión puede llegar a fracturarlas.

### 5.3. Fabricación

Se realizaron una serie de experimentos de sensado con capas de PS despegadas del substrato. Estas fueron fabricadas mediante un ataque electroquímico, usando una oblea tipo p dopada con boro, con una resistividad de 0.016-0.018  $\Omega \cdot \text{cm}$  y orientación cristalográfica  $\langle 100 \rangle$ . Fueron analizadas dos tipos de estructuras: una obtenida mediante un baño electrolítico acuoso, que daba lugar a diámetros de poro de 10 nm de media, y otra anodizada con un baño orgánico, produciendo diámetros superiores a 30 nm.

#### 5.3.1. Membranas con diámetro de poro pequeño

Inicialmente se diseñó una estructura multicapa de 16 periodos, alternando capas de alta (H) y baja (L) porosidad, con una microcavidad en el centro para obtener un pico de resonancia en 1550 nm, centrada en el PBG. Se seleccionaron unas porosidades altas para obtener una sensibilidad teórica elevada y para favorecer el desplazamiento del fluido. Para su fabricación se empleó un baño electroquímico acuoso con una proporción volumétrica 1:1 de HF y EtOH, que da lugar a poros

con un diámetro medio de 10 nm. A continuación se exponen en una tabla los valores de los parámetros utilizados.

Tabla 3. Valores teóricos de los parámetros para la estructura diseñada con bajo diámetro de poro y receta de fabricación.

	Espesor	Porosidad	Tiempo de ataque	Densidad de corriente
H	262 nm	77%	7.6 s	45 mA/cm <sup>2</sup>
L	221 nm	65%	10.4 s	16 mA/cm <sup>2</sup>

Tras la fabricación de la estructura anterior, se aplicó una densidad de corriente de 120 mA/cm<sup>2</sup> para formar una capa muy porosa. Cuando se emplea el baño electrolítico comentado anteriormente, la densidad de corriente límite es cercana a 300 mA/cm<sup>2</sup>, por lo que la corriente aplicada crea capas con porosidades de en torno al 90%. Se aplicó durante un tiempo de 15 s.

A continuación se muestra la reflectividad de una de las muestras que se fabricaron de este modo y una imagen FESEM de su sección (Figura 70). El pico de resonancia se obtuvo en torno a 1540 nm y el espesor total de la estructura fue de aproximadamente  $7900 \pm 100$  nm.

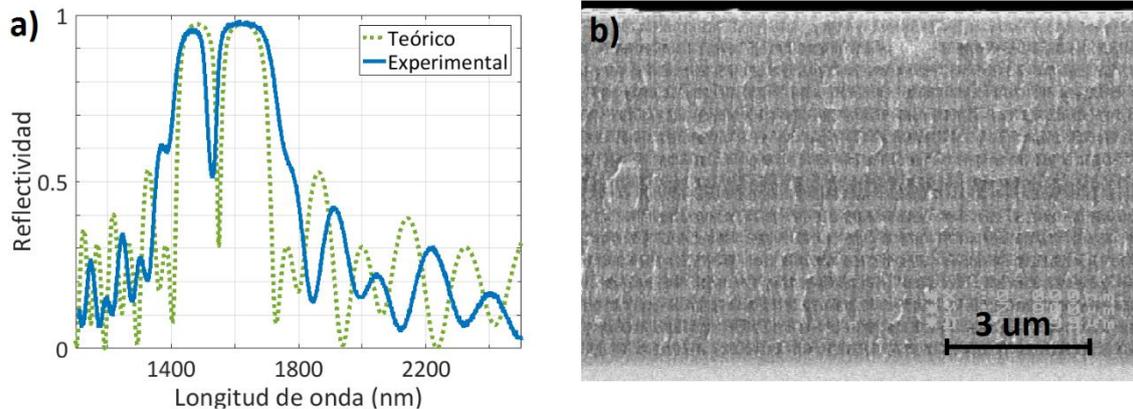


Figura 70. a) Reflectividad FTIR de la muestra fabricada con poro pequeño.

b) Sección FESEM de la misma muestra.

Los valores experimentales de los parámetros fueron similares a los diseñados teóricamente (Tabla 4).

Tabla 4. Valores experimentales de los parámetros para la estructura diseñada con bajo diámetro de poro.

	Espesor	Porosidad
H	$275 \pm 5$ nm	$75 \pm 2\%$
L	$215 \pm 5$ nm	$57 \pm 2\%$

Se realizaron una serie de experimentos de sensado con estas estructuras, fluyendo DIW, EtOH e IPA. El índice de refracción de estas sustancias en 1550 nm es de 1.318, 1.3505 y 1.3673, respectivamente [120,121]. Los cálculos realizados con el modelo matemático estimaron una sensibilidad teórica de 670 nm/RIU para esta estructura, lo que supondría un desplazamiento espectral de 33 nm entre DIW e IPA. Cada líquido se fluyó durante 5 min a un ratio de 20  $\mu$ l/min mientras se registraba su reflectividad.

El espectro de absorbancia se midió con un interrogador óptico modelo PXle-4844 (National Instruments, Estados Unidos) en el rango de 1510 nm a 1590 nm, con una tasa de adquisición de 10 espectros por segundo y una resolución de 4 pm. Estas características permiten el sensado en tiempo real y con un límite de detección muy bajo. En la Figura 71 se muestra un ejemplo de la posición de la reflectividad con cada sustancia.

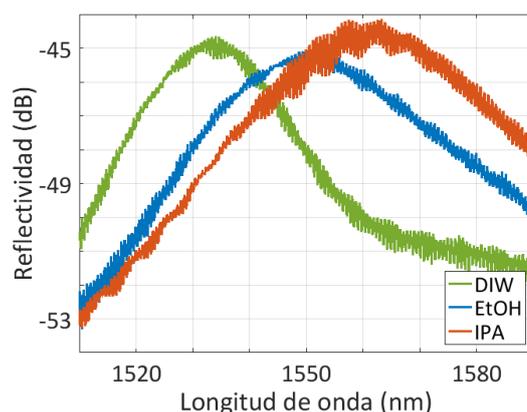


Figura 71. Reflectividad medida con un interrogador óptico de una estructura multicapa al fluir activamente tres sustancias distintas.

Se midió un desplazamiento máximo de 27 nm, lo que supone una sensibilidad experimental máxima de 550 nm/RIU. Este valor es inferior al estimado, lo que hace suponer que no se cumplió la condición de flujo activo. Además, durante los experimentos se observaron una serie de efectos que perjudicaron la respuesta del sensor. Por un lado, dado que la estructura no había sido oxidada térmicamente debido a su bajo tamaño de poro, se registró un desplazamiento continuo hacia longitudes de onda menores de aproximadamente 100 pm/min, solapado al seguimiento espectral debido al cambio de medio. Por otra parte, debido a la hidrofobicidad del silicio y al reducido diámetro de los poros, se tuvo que emplear una alta presión para fluir las sustancias a través de la estructura. Debido a esto, la estructura terminaba fracturándose a los pocos minutos de empezar el experimento. Por este motivo, no fue posible llevar a cabo

un estudio detallado con este tipo de membranas y se descartó su uso para sensado.

### 5.3.2. Membranas con diámetro de poro grande

Tras las pruebas iniciales, se diseñó una estructura multicapa de 12 periodos con una microcavidad central utilizando un baño orgánico que contenía una proporción en volumen 1:2:8 de HF, DIW y DMF. Se realizó un análisis tanto en el rango visible como en el NIR, por lo cual se fabricaron dos tipos de estructuras; una con un pico de resonancia en 800 nm y otra con un pico en 1550 nm. Se seleccionaron unos valores de porosidad del 82% y del 62% para las capas de la estructura, lo cual da lugar a un alto contraste de índices. Para la microcavidad también fue seleccionado el valor del 82% de porosidad. Por último, los espesores se calcularon teniendo en cuenta la condición del reflector de Bragg (7), de modo que ambas estructuras tuvieron un espesor total teórico de 4572 y 7296 nm. Los espesores de cada capa aparecen en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores teóricos de los parámetros para la estructura diseñada con alto diámetro de poro y receta de fabricación.

		Espesor	Porosidad	Tiempo de ataque	Densidad de corriente
VIS	H	218 nm	82%	12.3 s	22 mA/cm <sup>2</sup>
	L	163 nm	62%	19.2 s	8 mA/cm <sup>2</sup>
NIR	H	347 nm	82%	19.8 s	22 mA/cm <sup>2</sup>
	L	261 nm	62%	29.8 s	8 mA/cm <sup>2</sup>

En la fabricación de estas estructuras porosas, se aplicaron unas corrientes de anodización de 22 y 8 mA/cm<sup>2</sup>, las cuales tienen unas velocidades de ataque de  $17 \pm 1$  nm/s y  $8 \pm 1$  nm/s, respectivamente. Los tiempos requeridos para la formación de cada capa también se muestran en la Tabla 5.

Se obtuvieron respuestas espectrales con resonancias en torno a 810 y 1550 nm, valores similares a los diseñados (Figura 72). Los parámetros experimentales se muestran en la Tabla 6.

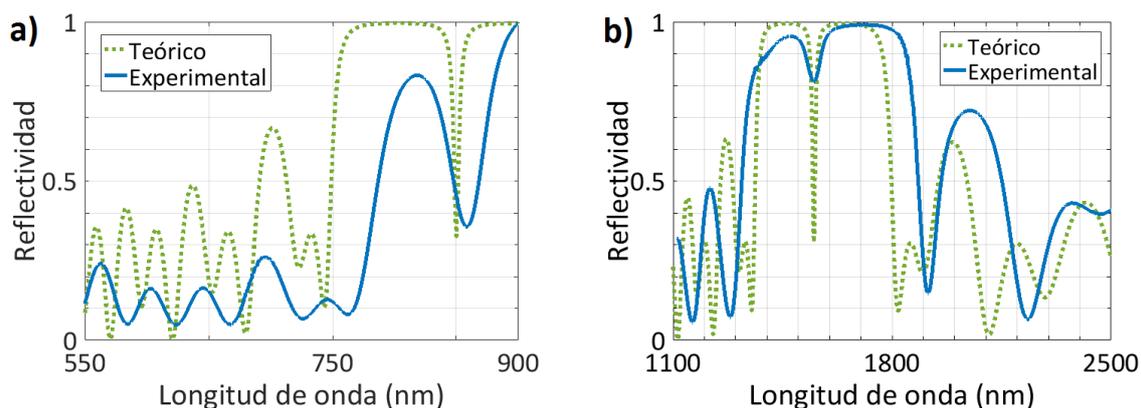


Figura 72. a) Espectro de reflectividad en el visible de la estructura diseñada (línea discontinua) y de la estructura fabricada (línea continua). b) Espectro de reflectividad en el NIR.

Tabla 6. Valores experimentales de los parámetros para la estructura diseñada con alto diámetro de poro.

		Espesor	Porosidad
VIS	H	$230 \pm 5$ nm	$82 \pm 2\%$
	L	$170 \pm 5$ nm	$62 \pm 2\%$
NIR	H	$360 \pm 5$ nm	$83 \pm 2\%$
	L	$270 \pm 5$ nm	$62 \pm 2\%$

El análisis de las imágenes obtenidas con el FESEM de la sección de las estructuras dio como resultado unos espesores totales de  $4800 \pm 100$  y  $7500 \pm 100$  nm para las estructuras del rango visible y el NIR, respectivamente. En la Figura 73 se muestra la sección y la superficie de una de las estructuras que se fabricaron para el NIR.

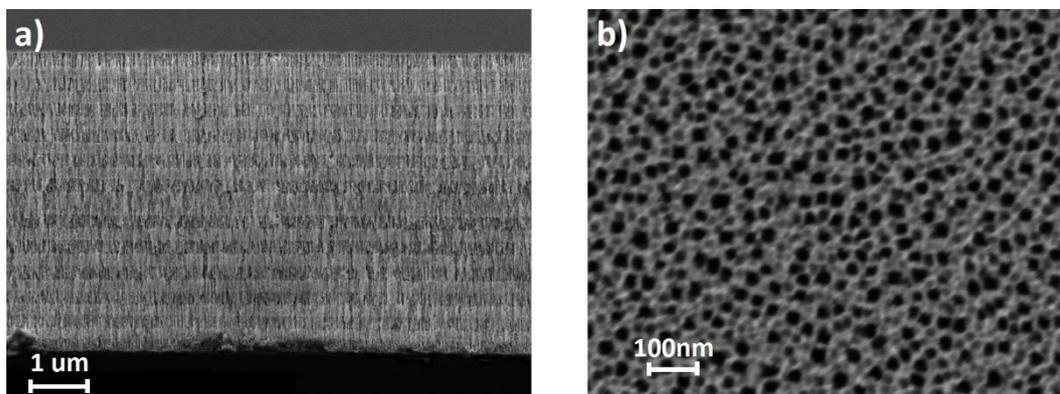


Figura 73. a) Imagen de la sección de una estructura multicapa con cavidad de  $7.25 \mu\text{m}$  de espesor total. b) Imagen FESEM de la superficie de esa misma estructura, con poros de  $35$  nm de diámetro medio.

Tras la formación de las multicapas, se aplicó una densidad de corriente de  $45 \text{ mA/cm}^2$  para formar una capa muy porosa. Cuando se emplea el baño electrolítico comentado anteriormente, la densidad de corriente límite se sitúa entre los  $55$  y los  $60 \text{ mA/cm}^2$ , por lo que la corriente seleccionada crea capas con porosidades cercanas al  $100\%$ . En total se aplicó durante  $15 \text{ s}$ .

Posteriormente, las muestras fueron oxidadas térmicamente a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $15 \text{ min}$  fluyendo un caudal de oxígeno de  $2.175 \text{ L/min}$ . Las medidas de elipsometría indicaron que el grosor del óxido formado fue de  $7.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ .

Durante los experimentos de sensado, fue empleado un espectrómetro FTIR para obtener los espectros de reflectividad, en un rango entre  $500$  y  $900 \text{ nm}$  y entre  $1100$  y  $2500 \text{ nm}$ , con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y promediando  $32$  barridos. Cada medida tuvo una duración de  $20 \text{ s}$  y se adquirieron con un periodo de  $30 \text{ s}$ .

Se fluyó consecutivamente DIW, EtOH e IPA durante  $5 \text{ min}$  con un ratio de  $20 \text{ } \mu\text{l/min}$ . Cada sustancia pasó al menos tres veces por el sistema fluídico. Se observó un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores cuando se pasaba de DIW a EtOH/IPA, debido al incremento del índice de refracción efectivo (Figura 74).

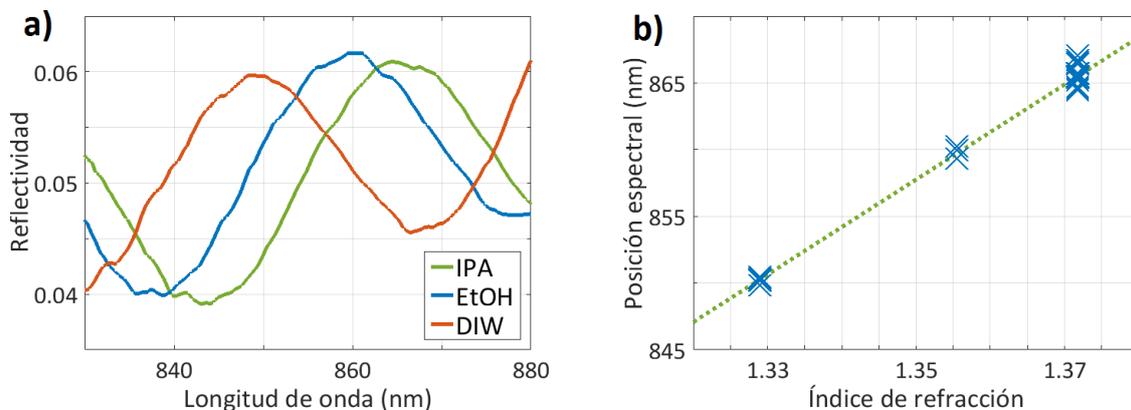


Figura 74. a) Desplazamiento del espectro debido al cambio de medio. b) Dispersión de la posición espectral de un punto característico durante el experimento y regresión lineal.

Los espectros fueron procesados para extraer la posición espectral de puntos característicos como los máximos de los lóbulos laterales del PBG o el pico de resonancia. Al representar estas posiciones según el índice de refracción del medio fluido, se obtuvo una dispersión de puntos que describía la relación entre ambos parámetros. Se observó una proporcionalidad directa, cuya magnitud era la sensibilidad experimental del sensor. Para calcular este valor se llevó a cabo una regresión lineal.

## 5.4. Comparación del flujo activo y pasivo

Las estructuras de poro grande descritas en la sección anterior tenían, considerando que los poros se rellenasen por completo, una sensibilidad teórica máxima que variaba linealmente entre los 200 y los 900 nm/RIU en el rango de longitudes de onda que van desde los 500 nm a los 1900 nm (línea discontinua en Figura 75 y Figura 77).

Se realizaron una serie de medidas sobre los puntos del sensor en los que se daban la condición de flujo activo y flujo pasivo. Los espectros de reflectividad fueron procesados para obtener la sensibilidad experimental en todo el rango analizado. En la figura siguiente se representan todos los valores obtenidos para cada uno de los regímenes de flujo. El error asociado fue calculado como el error estándar de la media, teniendo en cuenta todos los espectros registrados.

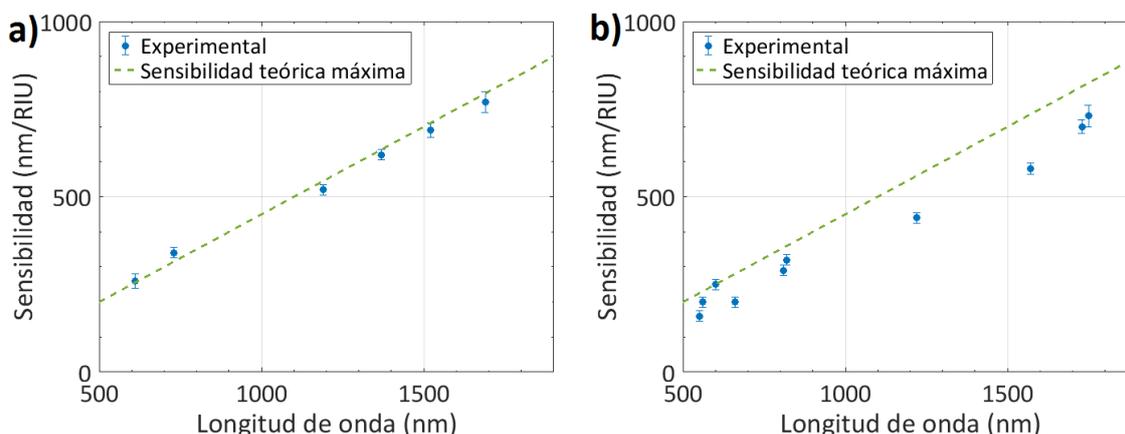


Figura 75. a) Sensibilidad medida experimentalmente (puntos) al fluir a través de una membrana de PS. b) Sensibilidad experimental al fluir en esa misma estructura con flujo pasivo.

Para el flujo activo, se obtuvo una sensibilidad experimental mínima de  $260 \pm 10$  nm/RIU a 600 nm y una sensibilidad experimental máxima de  $770 \pm 20$  nm/RIU a 1700 nm. Estos valores fueron muy próximos a las estimaciones teóricas, lo que implicaba que los poros habían sido completamente rellenados con el flujo activo.

En el caso de las medidas realizadas sobre la parte en la que predominaba el flujo pasivo, se obtuvieron valores inferiores a los teóricos, con un valor mínimo experimental de  $160 \pm 10$  nm/RIU en 550 nm y un valor máximo de  $730 \pm 20$  nm/RIU en 1750 nm. Esto suponía una reducción de en torno a un 20-30% respecto a las estimaciones teóricas. Por lo tanto, se concluyó que el sensor no había alcanzado su sensibilidad máxima debido a que no se había rellenado por completo por cada sustancia, ya fuese porque se mezcló con el medio que había

previamente en el interior de los poros o porque había aire atrapado. Ambas opciones tienen como resultado la reducción del índice de refracción efectivo y, por tanto, de la sensibilidad. Además, se observó que esta reducción no era fija en todos los experimentos, sino que variaba aleatoriamente hasta un 30%. Esto implica que no se puede predecir el valor experimental del sensor que utiliza un flujo pasivo.

No fue posible medir el desplazamiento espectral a longitudes de onda superiores a 1900 nm ya que la reflectividad dejaba de tener la forma típica de una multicapa. Se cree que es debido a la absorbancia de las sustancias fluidas o de los materiales utilizados para fabricar la celda fluídica. Por este motivo no se presentan valores de sensibilidad medidos entre 1900 y 2500 nm. Es decir, las membranas presentadas en este trabajo tienen un rango de medida que va de 500 a 1900 nm.

También se llevaron a cabo una serie de experimentos de referencia, empleando muestras sin despegar del sustrato de silicio, sobre las que predominaba el flujo pasivo. De este modo se podía comprobar el efecto de emplear membranas sobre PDMS, dado que la adhesión entre ambos materiales no es tan fuerte como entre el PS y su sustrato.

Se emplearon las mismas estructuras que las descritas en la Tabla 5 y sus parámetros experimentales fueron los mismos que los que aparecen en la Tabla 6. La única diferencia reside en que no se anodizó con una corriente de 45 mA/cm<sup>2</sup> para crear una capa de aproximadamente un 100% de porosidad.

En este caso, los canales para fluir las sustancias fueron fabricados en el vidrio, ya que no fue necesaria la capa de PDMS (Figura 76). El canal utilizado, no obstante, fue el mismo.

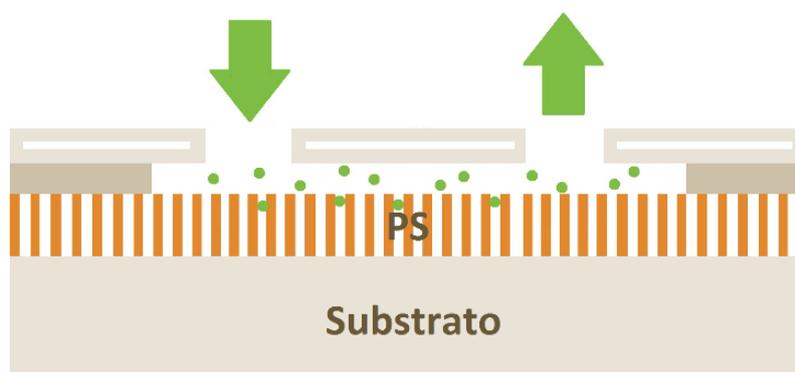


Figura 76. Ilustración de la celda fluídica empleada con la muestra de PS sin despegar del sustrato.

Los resultados se han representado en la Figura 77. Se obtuvo una sensibilidad experimental mínima de  $115 \pm 10$  nm/RIU en 500 nm y una máxima

de  $810 \pm 20$  nm/RIU en 1850 nm. De nuevo, se obtuvieron unas reducciones de entre el 20 y el 30% respecto a la sensibilidad teórica máxima. Por tanto, no se apreciaron diferencias significativas respecto al caso del flujo pasivo con la membrana de PS, por lo que se considera que ambos casos son similares.

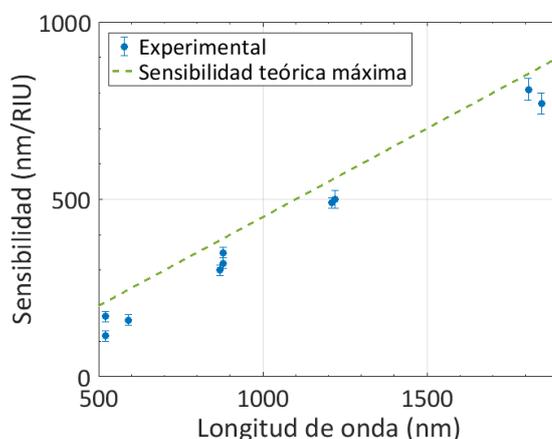


Figura 77. Sensibilidad experimental de una estructura de PS unida al sustrato de silicio.

## 5.5. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado el uso de membranas de PS como sensores. Por lo general se prefiere fabricar sensores de PS que estén unidos al sustrato de silicio y en la mayoría de los experimentos se fluyen los líquidos sobre la superficie, por lo cual la muestra entra en los poros por difusión.

Se ha demostrado que las membranas de PS obtenidas mediante despegue del sustrato pueden ser utilizadas en aplicaciones de sensado fluyendo activamente a través de ellas. Este tipo de estructuras no son las que se emplean normalmente para este fin debido a problemas de fragilidad. Sin embargo, hemos comprobado que teniendo en cuenta el tamaño de los poros, la hidrofilia de la estructura y el diseño de la celda fluidica, se puede conseguir realizar experimentos con ellas.

Por otro lado, hemos demostrado que el flujo activo logra optimizar la respuesta del sensor, coincidiendo su valor experimental con el teórico. El empleo de esta condición es muy recomendable ya que reduce las posibilidades de que distintas sustancias se mezclen y hace mucho más predecible el comportamiento del sensor. En nuestro caso hemos empleado una configuración que hace imprescindible el uso de medidas de reflexión. Por tanto, sería interesante buscar una solución que permita medir en transmisión, así como en otros puntos simultáneamente en los que predomine el flujo activo.

El flujo pasivo reduce entre un 20 y un 30% la respuesta del sensor y la causa de esta reducción no está descrita con certeza. Podría deberse a la mezcla de las sustancias fluidas o al atrapamiento de aire.

## 5.6. Contribuciones científicas

Los resultados del trabajo presentado en este capítulo han sido publicados en una revista científica y presentados en dos conferencias internacionales.

### En revistas científicas

- D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Sensitivity comparison of a self-standing porous silicon membrane under flow-through and flow-over conditions”, *IEEE Sensors Journal*, **19**(9), 3276-3281 (2019).

### En conferencias internacionales

- D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Sensitivity Comparison under Flow-through and Flow-over Conditions of a Porous Silicon Film Detached by Lift-off”, *Photonics & Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2019)*, Roma.
- D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Flow-through self-standing porous silicon sensor”, *5th International Electronic Conference on Sensors and Applications (ECSA 2018)*.



## Capítulo 6

# Sensado múltiple con silicio poroso

Capítulo 6: Sensado múltiple con silicio poroso.....	97
6.1.Introducción.....	97
6.2.Membranas de silicio poroso mediante ataque alcalino.....	99
6.3.Medidas simultáneas múltiples.....	105
6.3.1.Sistema óptico de medida.....	105
6.3.2.Experimentos de sensado.....	107
6.4.Conclusiones.....	109

### 6.1. Introducción

En los últimos años, se han desarrollado varias técnicas para obtener membranas de silicio poroso. La más sencilla se describió en el capítulo anterior, la cual consiste en despegar la membrana del substrato con una alta corriente de anodización. Este proceso sólo requiere un paso adicional durante la fabricación del silicio y permite obtener membranas de en torno a 1 cm<sup>2</sup>. Por contra, es poco repetible y algunas estructuras pueden llegar a romperse durante el despegado.

Para solucionar esto, se han elaborado trabajos en los que se combina litografía y ataques químicos para controlar mejor la separación entre el PS y el substrato [124]. Sin embargo, al tratarse de estructuras que carecen de apoyo, son frágiles y difíciles de manejar, lo que limita sus aplicaciones. Por este motivo, las alternativas que han ido surgiendo buscaban crear las membranas sobre un soporte. Una manera de hacer esto es eliminar selectivamente el substrato bajo el área porosificada (Figura 78). De este modo, ambos extremos de los poros quedan abiertos y la estructura sigue integrada en la oblea de silicio.



Figura 78. Membrana de PS obtenida tras la eliminación del substrato bajo la estructura porosa.

Para quitar el silicio bajo la membrana se emplean procesos de ataque seco o húmedo. Los primeros pueden consistir en un bombardeo iónico o en un ataque con plasma reactivo. Ofrecen un mayor control sobre el espesor del substrato rebajado y son altamente anisotrópicos, creando paredes completamente verticales, aunque con una gran rugosidad. En algunos trabajos se ha empleado el ataque profundo de iones reactivos (DRIE) en un plasma acoplado inductivamente (ICP) para obtener membranas de PS inferiores a los 10  $\mu\text{m}$  [125].

Los ataques húmedos, por el contrario, son procesos menos precisos que los anteriores pero más fáciles de implementar. Consisten en la disolución química del silicio con compuestos que suelen contener grupos OH, como son el hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), el KOH y el NaOH. Todos ellos reaccionan con el silicio de la manera que se vio en la expresión (32). Por lo general, con estos reactivos se pueden obtener membranas de entre 10 y 50  $\mu\text{m}$  de espesor [126], aunque según la técnica que se emplee para detener el ataque se pueden alcanzar espesores menores.

Para delimitar las zonas donde se desea eliminar el substrato, tanto el ataque húmedo como el seco son precedidos por un proceso de litografía. Por este motivo, la oblea se recubre con capas de dióxido de silicio o nitruro de silicio mediante deposición química de vapor (CVD), que se utilizan como máscara durante los ataques. Esto permite obtener múltiples membranas de PS en una

misma muestra de silicio, con un área micrométrica [115]. Gracias a esto, se puede obtener un sensor compuesto por numerosos transductores, lo que permite mejorar la fiabilidad, al realizar la medida de manera redundante, o detectar diferentes analitos en el mismo dispositivo.

La detección simultánea de distintos analitos presentes en una muestra aporta una información más concluyente en aplicaciones de diagnóstico [127]. Para ello, es necesario la inmovilización de distintos receptores en diferentes zonas del transductor (Figura 79) y un sistema de medida capaz de interrogar a la vez todos estos puntos de modo que pueda diferenciar las distintas señales de reconocimiento.

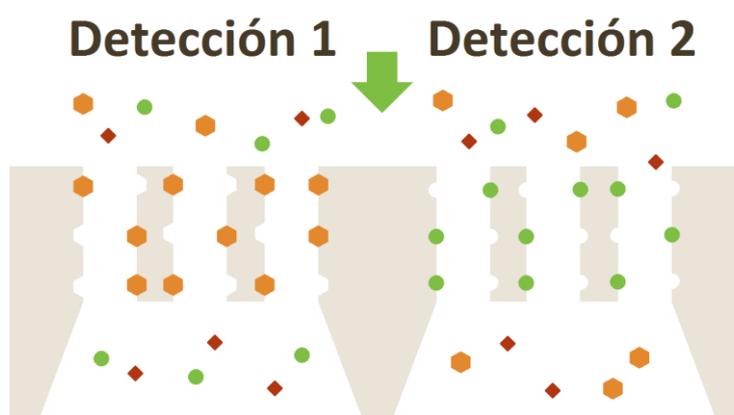


Figura 79. Detección de dos analitos presentes en una muestra con un mismo sensor.

El trabajo que se presenta en este capítulo agrupa el estudio que se realizó para la obtención de membranas de PS mediante ataque húmedo con KOH, el cual buscó reducir la complejidad del proceso, y el desarrollo de un sistema óptico de medida sobre múltiples puntos de la muestra, permitiendo el sensado simultáneo en distintas regiones con un mismo sensor.

## 6.2. Membranas de silicio poroso mediante ataque alcalino

El ataque húmedo con KOH elimina selectivamente grandes cantidades de silicio de un substrato, en un tiempo menor que el que requieren otros compuestos químicos. Es un proceso que está controlado por el ratio de reacción, que determina la tasa de ataque, a diferencia de otros procesos controlados por el ratio de difusión, que afecta a soluciones más viscosas. El principal parámetro que influye en este ratio es la temperatura, cuyo efecto está definido por la ecuación de Arrhenius:

$$R = R_0 e^{-E_A/kT}, \quad (35)$$

donde  $R$  es el ratio de ataque,  $R_0$  una constante que depende de la densidad y difusividad del reactivo,  $E_A$  es la energía de activación,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. A mayor temperatura, mayor será la tasa de eliminación de silicio, algo que se puede ver en la Figura 80.

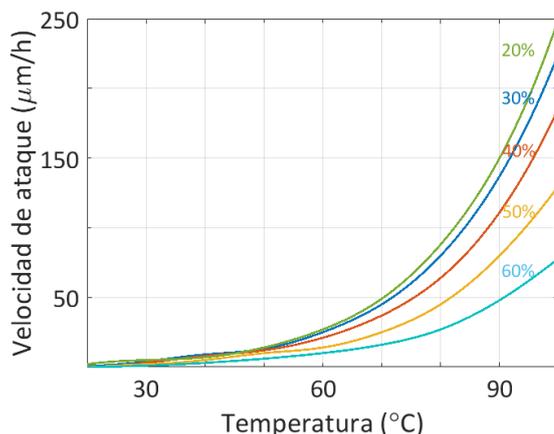


Figura 80. Velocidad de ataque de un ataque húmedo de silicio <100> con distintas concentraciones de KOH y a diferentes temperaturas [128].

En una oblea de silicio, los átomos en los distintos planos del cristal tienen diferentes energías de activación. Por este motivo, el plano  $\{100\}$  se ataca hasta 400 veces más rápido que el plano  $\{111\}$ , que es muy estable. Esto da lugar a perfiles trapezoidales con un ángulo de las paredes respecto a la superficie de  $54.7^\circ$ . De este modo, pueden crearse grandes diferencias de nivel en pequeñas áreas. Por otro lado, la velocidad de ataque del PS es mucho mayor que la del silicio cristalino. De hecho, el PS ha sido empleado en algunas aplicaciones como capa de sacrificio para crear, por ejemplo, estructuras flotantes [129]. Esta es la razón por la que en el proceso de obtención de membranas presentado en este trabajo primero se realizó el rebaje de la oblea de silicio y posteriormente se anodizó para obtener PS.

La selectividad es un parámetro que mide el ratio entre las tasas de ataque que tiene un compuesto químico sobre dos materiales distintos. Si el valor es alto, se dice que el compuesto es muy selectivo y que, por tanto, se puede grabar un material sin afectar al otro. Este es el fundamento tras las máscaras empleadas para delimitar las zonas que se desean atacar, ya que se selecciona para ellas un material lo suficientemente resistente. En nuestro caso, fue empleado dióxido de silicio, ya que su velocidad de ataque con KOH es de entre 250 y 450 nm/h para una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .

En esta ocasión, el dióxido de silicio no se desarrolló térmicamente sino que fue depositado sobre la oblea mediante PCVD, ya que esta técnica permite obtener grandes espesores de óxido en poco tiempo y proporciona capas muy uniformes y más rápidamente solubles. Para la reacción, se empleó un plasma que fue generado mediante una radiofrecuencia de 270 W en una cabina que se encontraba a 400 °C de temperatura y a 3.6 mbar de presión. El óxido de silicio se formó a partir de gas silano ( $\text{SiH}_4$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y fue depositado durante 264 s para obtener un espesor de  $3.55 \pm 0.05 \mu\text{m}$  (Figura 81).

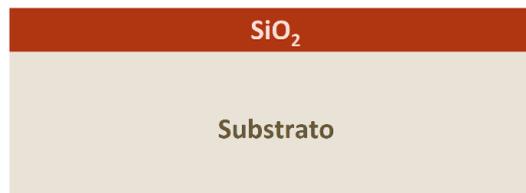


Figura 81. Ilustración de una capa de dióxido de silicio depositada sobre un sustrato de silicio.

Para crear el patrón sobre la capa de óxido anterior, se pueden utilizar otros pasos de nanofabricación, que suelen consistir en el depósito de un segundo material y en la realización de un proceso de litografía. Sin embargo, para reducir la complejidad del proceso, en este trabajo se ha empleado una cinta adhesiva de poliimida (Kapton), de 100  $\mu\text{m}$  de altura. Se trata de un material resistente a químicos y que no deja residuos en la superficie de la oblea tras retirarlo. Sobre esta cinta se crearon orificios de manera manual con diámetros inferiores a 500  $\mu\text{m}$  (Figura 82).



Figura 82. Ilustración del uso de una máscara de Kapton para crear un patrón en una capa de dióxido de silicio. A la derecha, vista superior de esa máscara en la que se han abierto varios orificios.

Las zonas de dióxido de silicio expuestas fueron atacadas con vapor de HF, en una disolución del 48%, obtenido a temperatura ambiente. El vapor de HF disuelve el óxido a una velocidad de 5 nm/s, por lo que para eliminar todo el espesor se empleó un tiempo de aproximadamente 12 min. Este ataque es isotrópico y se crea un pequeño receso bajo la máscara de Kapton (Figura 83).

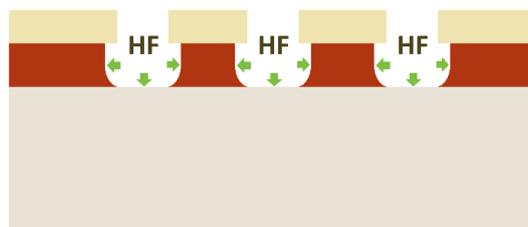


Figura 83. Ilustración del ataque con vapor de HF para disolver el dióxido de silicio en las zonas expuestas por la máscara de Kapton.

En siguiente lugar, se llevó a cabo el ataque húmedo con KOH. Se empleó una solución acuosa con una concentración en peso del 35%, a una temperatura de 80 °C. Con estos valores se pueden alcanzar velocidades moderadamente altas, de hasta 70  $\mu\text{m}/\text{h}$ , y perfiles muy poco rugosos. Las obleas utilizadas tenían un espesor de  $450 \pm 25 \mu\text{m}$ , por lo que el tiempo de ataque fue de aproximadamente 6 h. Para la reacción, se empleó una celda similar a la electroquímica, sellada herméticamente y fabricada con un material resistente química y térmicamente (Figura 84). Debido a que el ataque aumenta la fragilidad de la muestra, se empleó un soporte con las mismas dimensiones que esta para soportar la fuerza realizada para sellar la celda.

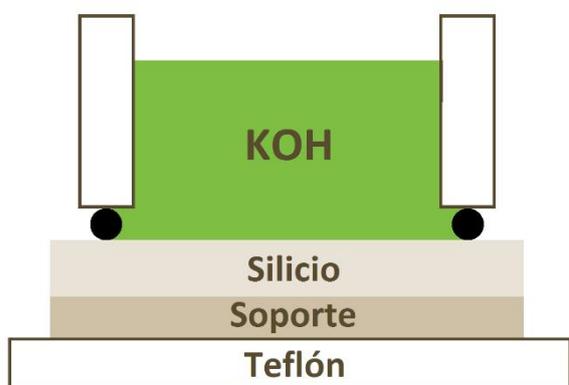


Figura 84. Ilustración de la celda utilizada para el ataque húmedo con KOH y fotografía de ella.

La celda, con una capacidad de 2 ml, fue introducida en un horno Selecta 210 (Grupo Selecta, Barcelona) para llevar a cabo el ataque húmedo. El ataque con KOH, como se ha comentado, crea secciones trapezoidales, por lo que el área al final de la zona rebajada es menor que el área expuesta inicialmente (Figura 85).

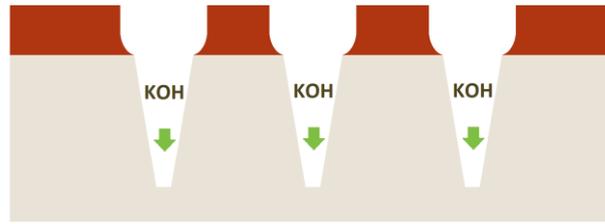


Figura 85. Ilustración del ataque húmedo con KOH de las regiones de silicio expuestas tras la disolución del dióxido de silicio.

En otros trabajos, se polariza la oblea de silicio con la solución de KOH para monitorizar la característica corriente-tiempo [130]. De este modo se puede controlar precisamente el espesor rebajado, ya que la corriente se reduce de manera proporcional. Sin embargo, por simplicidad, ese sistema de control no se ha implementado en nuestro proceso. Las capas de parada del ataque son otra buena opción para controlar el espesor rebajado. Por ejemplo, en algunos trabajos que fabrican el PS antes de eliminar el sustrato, se oxida térmicamente para que cuando el KOH llegue a la región oxidada el ataque se ralentice [131]. El dopado es otro de los parámetros que se manipulan para detener el ataque húmedo. La velocidad de ataque se reduce considerablemente a partir de dopados superiores a  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , que equivale a una resistividad de  $0.005 \Omega \cdot \text{cm}$  [132]. Por este motivo, no fue posible fabricar membranas porosas con este método en obleas con resistividades de  $0.001\text{-}0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ . El medio de control que se empleó en este trabajo fueron las medidas realizadas con un equipo de perfilometría Dektak 150 (Veeco, Estados Unidos) para determinar el espesor rebajado y el tamaño de estas regiones (Figura 86). El menor espesor que se logró alcanzar fue de  $20 \mu\text{m}$ . Como puede verse en la gráfica siguiente, la capa de óxido se redujo en aproximadamente  $2 \mu\text{m}$  durante todo el proceso, lo que permitió que sólo las zonas de silicio inicialmente expuestas estuvieran en contacto con el KOH.

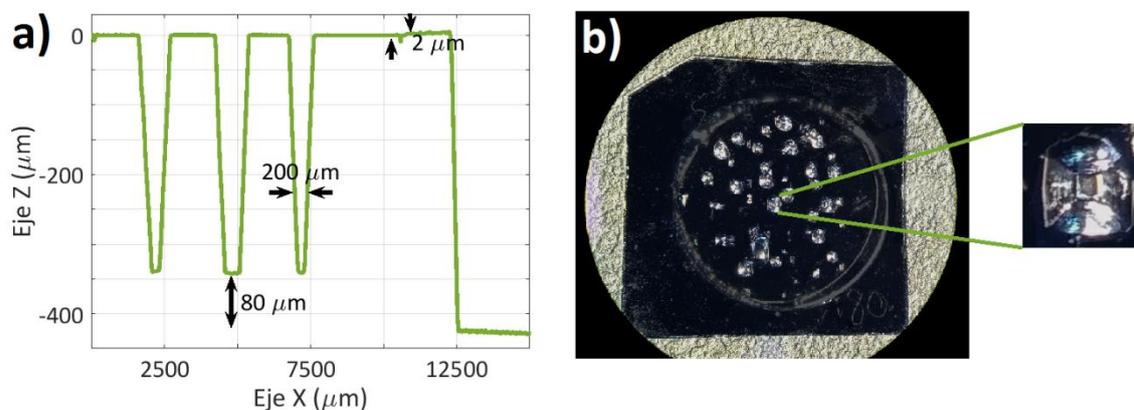


Figura 86. Perfil de una muestra de silicio atacada químicamente con KOH para obtener espesores de  $80 \mu\text{m}$ .

El siguiente paso consistió en la disolución del dióxido de silicio, introduciendo la muestra durante 30 s en un baño acuoso que contenía un 48% de HF. El óxido de silicio depositado por PCVD se elimina más rápidamente que el crecido de manera térmica, por lo que sólo fueron necesarios 30 s. A continuación se llevó a cabo la anodización del silicio por la cara sin zonas rebajadas, de la misma forma que se ha visto en los anteriores capítulos. Se empleó una disolución de ácido fluorhídrico, DIW y DMF en una proporción volumétrica 1:1:4 para crear una estructura multicapa de 16 periodos con cavidad resonante en 600 nm, cuyos parámetros se especifican en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores teóricos de los parámetros para la estructura multicapa con cavidad y receta de fabricación.

	Espesor	Porosidad	Tiempo de ataque	Densidad de corriente
H	85 nm	82%	4.9 s	22 mA/cm <sup>2</sup>
L	66 nm	62%	7.6 s	8 mA/cm <sup>2</sup>
S	18 μm	68%	1000 s	11 mA/cm <sup>2</sup>

Tras la formación de la estructura, se fabricó una capa de sacrificio, S, hasta porosificar todo el volumen de las zonas rebajadas. De este modo, se obtuvo una membrana de PS con ambos extremos de los poros abiertos (Figura 87).



Figura 87. Ilustración de la anodización de un sustrato de silicio con regiones de espesor rebajado para la obtención de una estructura de PS.

La capa de sacrificio actúa como un interferómetro de Fabry-Pérot. Su espectro de reflectancia contiene un gran número de interferencias de baja amplitud, que se superponen al espectro de una multicapa con cavidad (Figura 88). La reducción de la diferencia entre los máximos y los mínimos de reflectividad se debe a la ausencia de silicio bajo la estructura. Las interferencias de la capa de sacrificio se pueden eliminar mediante un filtrado paso bajo. Sin embargo, en las zonas rebajadas, esta componente del espectro también puede ser empleada para el sensado.

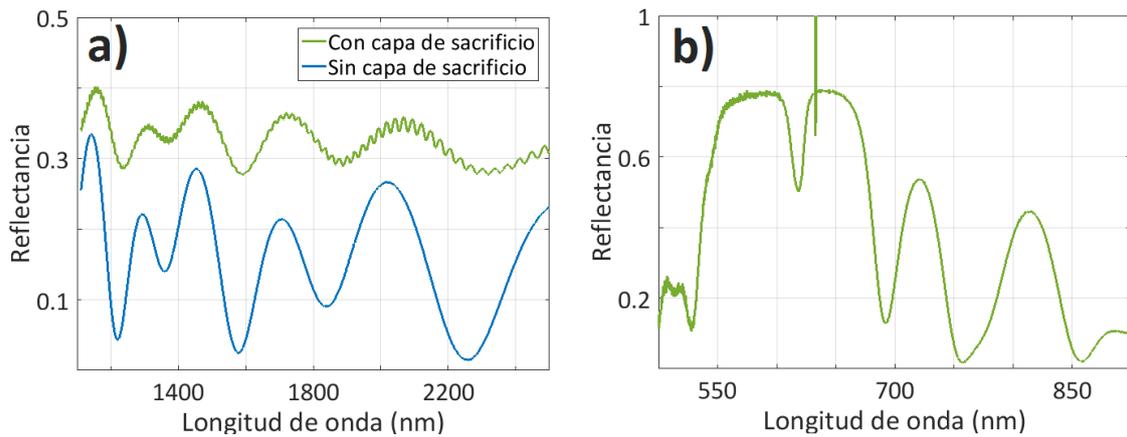


Figura 88. a) Comparación del efecto de la capa de sacrificio en el espectro de reflectividad de la estructura fabricada. b) Espectro de reflectividad FTIR de la estructura multicapa con cavidad.

### 6.3. Medidas simultáneas múltiples

#### 6.3.1. Sistema óptico de medida

Para la evaluación de los sensores, se desarrolló un sistema óptico que permitió medir múltiples puntos de una muestra simultáneamente (Figura 89). Para ello, fue utilizada una cámara de infrarrojos para registrar toda el área de interés. Esta cámara se comunicaba con un láser sintonizable de modo que podía medir la potencia en cada píxel para cada longitud de onda y así representar el espectro de cada región. Para simplificar el montaje, se decidió medir la transmitancia en vez de la reflectancia.

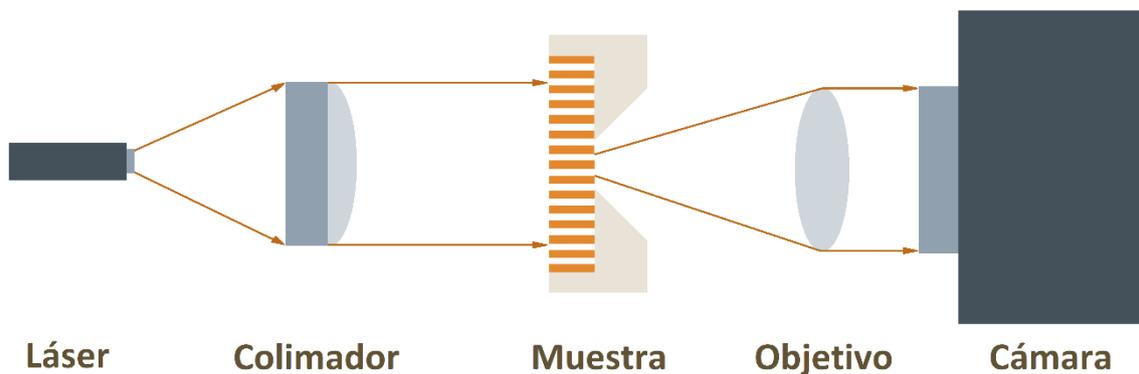


Figura 89. Sistema óptico de medida para muestras con múltiples membranas de PS.

Como fuente, se empleó un láser sintonizable 81980A (Keysight Technologies, Estados Unidos) en un rango de longitudes de onda entre 1465 y 1575 nm, con una velocidad de barrido de 10 nm/s y 6 dBm de potencia de salida. La luz fue guiada hasta la muestra mediante una fibra óptica monomodo, conectada por el extremo de salida a un colimador. Con este elemento se incrementó la direccionalidad del haz y se expandió para interrogar un área de aproximadamente 7 mm<sup>2</sup>.

La transmitancia de las distintas membranas fue medida con una cámara infrarroja XEVA-1508 (Xenics, Bélgica) con 20  $\mu$ m de resolución. Para focalizar la cara trasera de la muestra, se utilizó un objetivo acromático PLN (Olympus, Japón) con una magnificación 20x, apertura numérica de 0.4 y un número de campo de 22 mm. De este modo, en las imágenes capturadas por la cámara se pudo distinguir claramente las regiones porosificadas del resto. En la Figura 90 se puede ver una fotografía del sistema óptico utilizado en este trabajo.

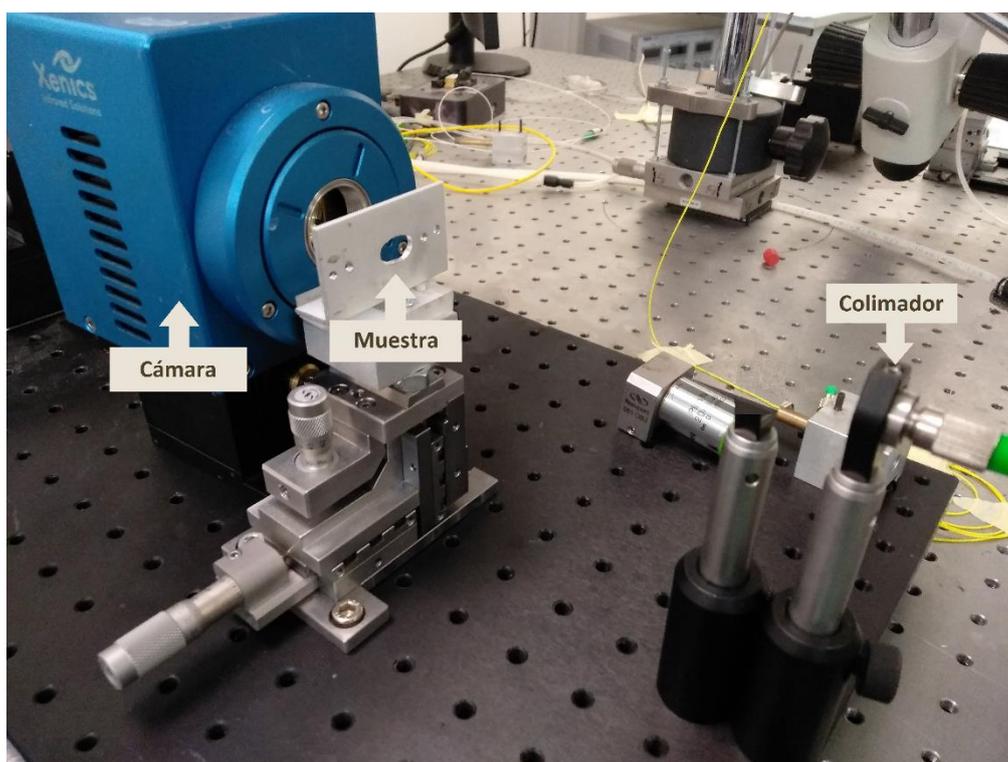


Figura 90. Fotografía del sistema óptico para la medida de múltiples puntos sobre una muestra de PS.

Todo el sistema estaba controlado por una aplicación basada en LabView, que se encargaba de realizar el barrido del láser sintonizable y adquirir las imágenes con la cámara. La misma aplicación tenía implementada una función que permitía seleccionar las regiones en las cuales se deseaba medir el espectro de

transmitancia. Gracias a esto, cada membrana se podía delimitar como una región para monitorizar simultáneamente las respuestas de todo el conjunto. Además, se seleccionaba una región no rebajada con KOH como referencia.

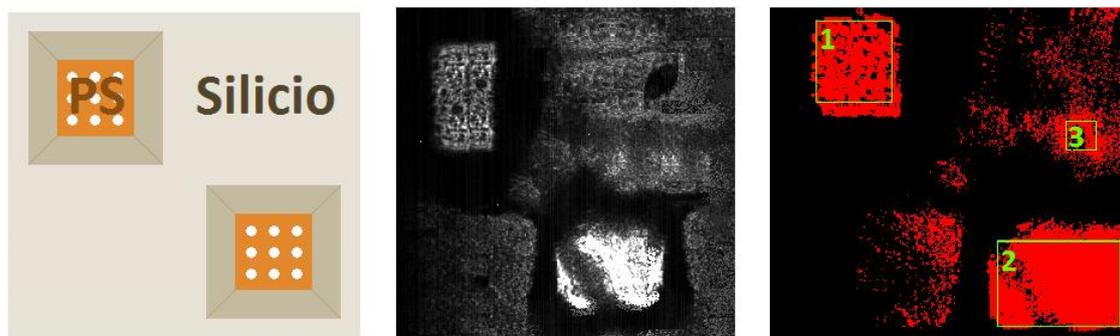


Figura 91. Izquierda: ilustración de la vista superior de una muestra con regiones rebajadas y membranas de PS. Centro: fotografía tomada con la cámara infrarroja. Derecha: zonas seleccionadas con la aplicación de Labview para medir los espectros de transmitancia de las membranas 1 y 2 y de la región de referencia 3.

### 6.3.2. Experimentos de sensado

Para la realización de experimentos de sensado, se diseñó una celda fluídica similar a la presentada en el capítulo anterior. En este caso, se prescindió del PDMS y en su lugar se emplearon dos piezas de vidrio de 1 mm de grosor. Los canales utilizados tenían unas dimensiones de 1x0.5 cm, para abarcar varias membranas de PS y se fabricaron tres orificios (dos en una cara y uno en la otra) para poder seleccionar un flujo activo o pasivo durante los experimentos (Figura 92).

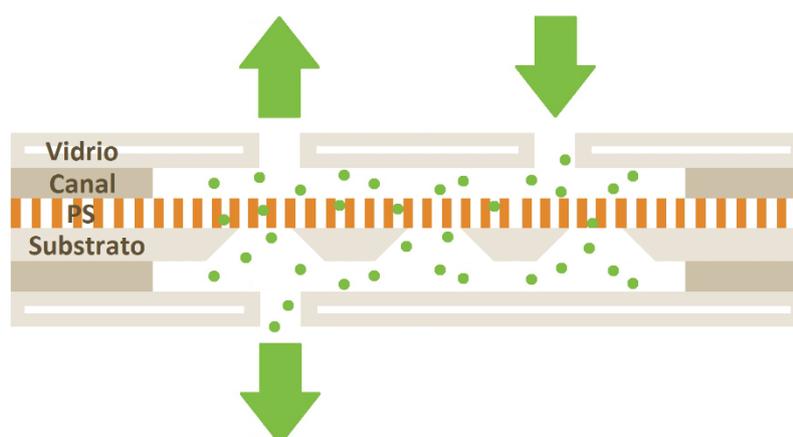


Figura 92. Celda fluídica para muestras de silicio con regiones rebajadas sobre las que se formó PS.

Para comprobar el funcionamiento del sistema, se monitorizó el espectro de transmitancia de dos membranas a la vez que se fluyó DIW, IPA y EtOH sobre el PS. Se observó que el espectro se desplazaba hacia longitudes de onda mayores cuando se pasaba de DIW a EtOH/IPA, debido al incremento del índice de refracción efectivo. Posteriormente, mediante una aplicación basada en Matlab, se procesaron los datos obtenidos por la cámara para calcular la magnitud del desplazamiento y calcular la sensibilidad.

La multicapa con cavidad fabricada, cuyos parámetros se mostraron en la Tabla 7, tiene una sensibilidad teórica de 725 nm/RIU en una longitud de onda de 1550 nm. Experimentalmente, se ha determinado que las membranas porosas tenían una sensibilidad de  $360 \pm 20$  nm/RIU, lo que supone una reducción de aproximadamente un 50% respecto a su valor teórico. Este decremento es superior que el obtenido con membranas despegadas del substrato, en cuyo caso se encontraba en torno a un 20-30%. Esto es debido a que el espesor de las membranas sostenidas por la oblea tienen un espesor mayor ya que, además de la multicapa con cavidad, hay una capa de sacrificio con 18  $\mu\text{m}$  de espesor, y esto causa que el líquido rellene un menor porcentaje de los poros. Como se vio en el Capítulo 2, en la Figura 20, la sensibilidad depende proporcionalmente del grado de infiltración de una sustancia en los poros y por este motivo la sensibilidad medida en esta ocasión es menor.

No obstante, con los experimentos realizados fue posible demostrar la monitorización simultánea de los espectros de transmitancia de varias membranas porosas durante el sensado (Figura 93). Las distintas respuestas que se obtuvieron presentaron comportamientos similares frente a los cambios de medio, tanto en el tiempo como en la magnitud. Esto implica una mejora en la fiabilidad del sensor. En nuestro caso, al tratarse del sensado de la misma sustancia, la información redundante permite comprender mejor el comportamiento del sensor. Por ejemplo, en el experimento mostrado en la Figura 93, puede observarse un desplazamiento abrupto hacia longitudes de onda menores cerca del minuto 25, para la segunda membrana. En comparación con la respuesta de la otra membrana, en la cual no se observa este fenómeno, se puede calificar como una anomalía, la cual pudo ser causada por el paso de una burbuja de aire a través del canal.

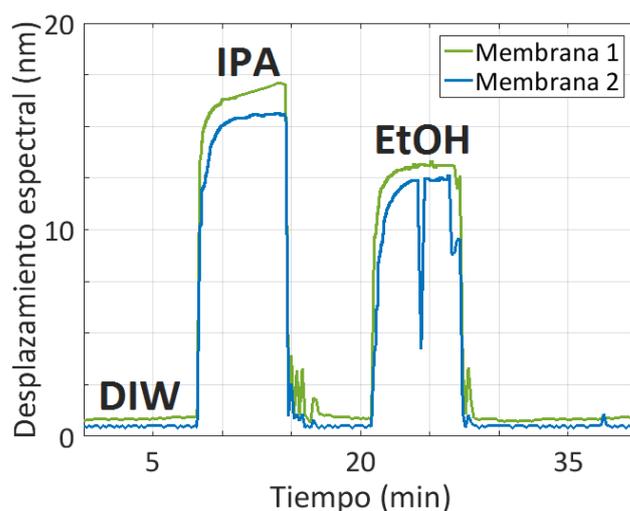


Figura 93. Desplazamiento del espectro medido al fluir DIW, IPA y EtOH sobre una muestra de PS con regiones rebajadas por KOH.

Para implementar el flujo activo, se oxidó térmicamente la estructura para hacerla hidrofílica. Sin embargo, debido a la expansión térmica, las membranas se separaron de la oblea. Por este motivo, no ha sido posible realizar aún experimentos en los que las sustancias se fluyen a través de los poros. Para solucionar esto se pueden probar técnicas adicionales para modificar la hidrofobicidad del PS o modificar el proceso de fabricación para oxidar la estructura antes de eliminar por completo el silicio bajo esta.

## 6.4. Conclusiones

En este último capítulo se ha presentado el desarrollo de membranas de PS sostenidas por su propio substrato. Se ha diseñado un proceso de fabricación con un reducido número de etapas, prescindiendo de litografía y proponiendo alternativas que requieren un equipamiento más sencillo y menos costoso. Se han obtenido membranas con un área de en torno a  $0.05 \text{ mm}^2$  y espesores mínimos de  $20 \text{ }\mu\text{m}$ .

La fabricación de múltiples membranas sobre la misma muestra de silicio ha dado lugar a la medida simultánea de todo el conjunto. Gracias a esto, se pueden ampliar las capacidades de cada aplicación, haciendo las medidas más fiables o permitiendo la detección de varios analitos presentes en una muestra. En este trabajo se ha desarrollado un sistema óptico compuesto por un láser sintonizable y una cámara infrarroja capaz de monitorizar el desplazamiento espectral de la transmitancia de múltiples membranas porosas.

Se ha demostrado el funcionamiento de este sistema con experimentos de sensado en los que las sustancias se fluyeron pasivamente sobre la estructura. La sensibilidad experimental que se obtuvo fue de  $360 \pm 20$  nm/RIU en una longitud de onda de 1550 nm. Se observó que el comportamiento de las diversas membranas medidas era similar.

En los siguientes pasos, se deberá encontrar la manera de modificar la hidrofobicidad del PS en este tipo de estructuras para poder fluir activamente a través del sensor. De este modo, se puede maximizar la sensibilidad y se evita el mezclado de las distintas sustancias.

# Conclusiones y futuras líneas de investigación

En diferentes ámbitos, como la medicina, la agricultura, la defensa o la industria alimentaria, está aumentando la demanda de sistemas de análisis más avanzados, que permitan controlar un mayor número de parámetros y con más precisión que los sistemas tradicionales. Los biosensores nacen a partir de esta necesidad, con el objetivo de desempeñar una tarea concreta, en el menor tiempo posible, a un coste muy reducido y de manera autónoma.

El cumplimiento de todos estos requisitos no es fácil. Para ello, el diseño de los biosensores debe resolver conjuntamente la detección de las moléculas bioquímicas de interés, la transducción de este reconocimiento y la medida de la señal generada. Este trabajo es de gran complejidad e intervienen en él un gran número de estudios de diferentes aspectos para poder llegar al resultado final. Con esta Tesis, se ha querido avanzar en el desarrollo de transductores fotónicos basados en silicio poroso, con el objetivo de mejorar el control que se tiene sobre su fabricación, ampliar el conocimiento de sus propiedades ópticas y analizar distintas configuraciones experimentales que afectan a su funcionamiento.

El trabajo realizado ha comprendido el diseño y la fabricación de estructuras de tamaño nanométrico en silicio poroso. Se han analizado diversas morfologías con el objetivo de mejorar la sensibilidad de los sensores, prestando especial atención al diámetro de los poros. Su valor puede incrementar hasta 10 veces la magnitud de la detección y, por este motivo, se investigaron diversas

técnicas para controlar su tamaño en obleas de silicio tipo p altamente dopadas. Este substrato da lugar, por lo general, a diámetros inferiores a 15 nm, lo cual dificulta la entrada de biomoléculas.

Una estrategia que se siguió fue aumentar el diámetro de los poros tras la fabricación del silicio poroso mediante disolución química. Estos procesos se caracterizaron por su sencillez y rápida acción. El diámetro de los poros se logró aumentar hasta un 50%. Sin embargo, en todos los casos se comprometió la estabilidad estructural, ya que las paredes de los poros se hicieron más delgadas.

Entre las alternativas analizadas, las que dieron mejores resultados fueron la formación de silicio poroso sobre una superficie rugosa y el uso de baños electrolíticos orgánicos durante la creación de los poros. En relación a estos últimos, en este trabajo se han empleado los compuestos químicos DMSO y DMF, llegando a obtener poros de hasta 70 nm de diámetro. Con este método se obtuvo el mejor control sobre la morfología de los poros.

Un inconveniente que presentan los baños orgánicos es que tienen una alta resistencia eléctrica, lo que dificulta la formación de silicio poroso especialmente para obleas de mayor resistividad que las utilizadas en este trabajo. Una posible línea de desarrollo es estudiar qué aditivos pueden reducir la resistencia del baño electrolítico. De este modo, se podrían emplear obleas con menor dopado, las cuales dan lugar a mayores diámetros de poro.

Por otro lado, dada la gran variedad de parámetros que entran en juego durante la formación del silicio poroso y la interdependencia entre ellos, sería interesante trabajar en un modelo que determine sus valores a partir de un diseño teórico. Esto contribuiría a la automatización del proceso de fabricación, favorecería la extensión de su uso y facilitaría la transición al cambiar de substrato o cualquier otro parámetro.

Otro aspecto cubierto por este trabajo ha sido el estudio de las propiedades ópticas de los transductores. Más concretamente, se ha dedicado especial atención a la caracterización del efecto térmico en silicio poroso. Este fenómeno es de relevancia debido a que la temperatura afecta al índice de refracción del material óptico. Además, el óxido de silicio que se crea a partir de cierta temperatura cambia la hidrofobicidad y la dureza de la estructura, así como otras cualidades.

Se ha caracterizado experimentalmente por primera vez el efecto termo-óptico del silicio poroso en el rango infrarrojo del espectro. Los valores obtenidos han estado en el rango de  $3.2$  y  $7.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para el rango de estructuras analizadas, lo que lo sitúa entre los materiales con mayor coeficiente termo-óptico. Esto implica una alta sensibilidad térmica, que en este trabajo ha alcanzado un valor máximo de  $90 \text{ pm}/^\circ\text{C}$  medido a una longitud de onda de  $2000 \text{ nm}$ . Es un valor

similar al alcanzado por algunas estructuras fotónicas integradas aplicadas al sensado de temperatura, por lo que estos resultados demuestran que el silicio poroso podría ser una alternativa más sencilla y de coste más reducido.

Este estudio profundiza en el conocimiento de las propiedades del silicio poroso en un rango del espectro y de temperaturas que son usados en numerosas aplicaciones. En aquellos casos en los que el principio de transducción del sensor se basa en variaciones del índice de refracción, permite discriminar el efecto de la detección de la temperatura, evitando la generación de falsos positivos. Por tanto, aporta mayor información sobre su funcionamiento, lo que repercute en la fiabilidad del dispositivo.

Durante el desarrollo de este estudio, se detectó un comportamiento no esperado relacionado con el espesor de las estructuras. Se observó que cuanto menor era su espesor, mayor era su grado de oxidación. Este efecto no se había considerado ya que el rango de temperaturas era inferior a los 500 K, que es la temperatura que se marca como comienzo de la oxidación del silicio poroso. Sin embargo, medidas de ATR demostraron que las muestras estaban en una fase inicial del proceso de oxidación.

La oxidación del silicio poroso puede ser tanto un problema como una solución, dependiendo de cada aplicación. El óxido recubre toda la superficie de estructura, convirtiendo la capa en hidrofílica, reduciendo a su vez el índice de refracción del transductor y alterando la morfología de los poros. Es, por tanto, fundamental conocer qué condiciones favorecen su creación y con este trabajo se ha contribuido a esto.

No fue posible caracterizar el efecto de la expansión térmica, aunque su estudio también es de gran interés. Se ha advertido cierto incremento en el espesor de las estructuras oxidadas pero se desconoce su efecto en la forma de los poros y en el espectro de reflectividad. El estudio que se lleve a cabo sobre esta propiedad permitirá comprender mejor el estrés térmico que sufre el silicio poroso.

A partir del estudio térmico, también se podría analizar el efecto de la humedad en los sensores de silicio poroso. Este fenómeno afecta a las estructuras que trabajan en un ambiente normal, el cual causa que el agua se condense en el interior de los poros. Conociendo el efecto de la temperatura, se pueden realizar medidas de ATR mientras se calienta el sensor, para analizar cómo evoluciona la humedad y qué parámetros están involucrados.

Otro aspecto comprendido por este trabajo ha sido la evaluación de varias configuraciones que favorecen el sensado. En primer lugar, se han fabricado membranas de silicio poroso para poder fluir la sustancia a analizar a través de

los poros. Esto soluciona inconvenientes como el atrapamiento de aire en su interior y la mezcla de sustancias.

En este trabajo se han analizado dos tipos de estructuras: membranas despegadas del substrato y membranas sostenidas por este. Las primeras se caracterizan por su facilidad de fabricación y su gran área. Las segundas, por el contrario, son más complejas de fabricar, aunque mejoran la estabilidad de la estructura.

Con las membranas despegadas fue posible demostrar que el flujo activo optimiza la respuesta del sensor, alcanzando una sensibilidad experimental muy similar a la calculada teóricamente. En este trabajo se ha presentado un valor máximo de 770 nm/RIU medido a 1700 nm. En comparación con los sensores que trabajan con un flujo pasivo, es decir, en los que la sustancia entra en los poros por difusión, estos últimos tienen una sensibilidad hasta un 30% inferior a su valor teórico máximo.

A la vista de estos resultados, se puede imaginar que la tendencia en el futuro será el desarrollo de sensores basados en membranas porosas que permitan el flujo activo. Sin embargo, para que esto ocurra, se debe reducir la fragilidad de estas estructuras. Una posible opción puede ser la fabricación de membranas despegadas de obleas tipo p moderadamente dopadas con baños electrolíticos orgánicos. De este modo se pueden obtener poros y paredes de poro del orden de micrómetros, mientras que en las estructuras con las que se ha trabajado no se superaron las centenas de nanómetros.

Otra posible opción para mejorar la estabilidad de las membranas, y que ha sido analizada en este trabajo, es la fabricación de membranas sostenidas por la oblea de silicio. En este trabajo se ha optado por eliminar selectivamente el substrato bajo el silicio poroso mediante un ataque químico con KOH. Sin embargo, para que esta solución sea efectiva, el área de las membranas debe ser del orden de los micrómetros cuadrados. Se ha desarrollado un método alternativo a los procesos de litografía para conseguir estructuras del tamaño adecuado. Por otro lado, esto ha dado lugar a la fabricación de múltiples membranas sobre un mismo substrato.

La detección múltiple en un mismo sensor mejora la fiabilidad, si se tiene una única biomolécula de interés, y la relevancia del resultado, si se detectan paralelamente varias biomoléculas. En este trabajo se ha desarrollado un sistema óptico, que consta de un láser sintonizable y de una cámara infrarroja, para medir simultáneamente un conjunto de membranas porosas sobre un mismo sensor. Se ha obtenido una sensibilidad máxima de  $360 \pm 20$  nm/RIU y se ha observado un comportamiento similar de las distintas regiones analizadas. En el futuro, se

podría sustituir el láser sintonizable por una fuente de luz visible y la cámara infrarroja por una cámara estándar, reduciendo el coste del sistema de medida.

Es todavía necesario encontrar un método para cambiar la hidrofobicidad de estas muestras de silicio poroso y poder así fluir activamente a través de ellas. Esto puede consistir en encontrar una alternativa a la oxidación térmica o en modificar el proceso de fabricación para permitir la oxidación de la estructura antes de eliminar el silicio bajo los poros.

En paralelo al desarrollo de esta Tesis, mi compañera Paula Martínez Pérez ha estado trabajando en la inmovilización de capas de reconocimiento sobre los transductores de silicio poroso. Por un lado, ha sido posible la silanización de monocapas de silicio poroso oxidadas con 3-aminopropiltriétoxilano (APTES) y su activación mediante glutaraldehído, que es un proceso de aproximadamente 1 h de duración y que ocurre a temperatura ambiente. Además, se ha llevado a cabo la funcionalización de monocapas sin oxidar con ácido undecilénico y su activación mediante clorhidrato N-etil-N'-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) y N-hidroxisuccinimida (NHS), el cual es un proceso que dura más de 16 h y que se realiza a una temperatura de 120 °C. Ambos métodos no alteran la estructura porosa y dan lugar a capas muy estables.

Tras la funcionalización de la superficie del transductor, se inmovilizó un aptámetro para la detección específica de trombina, una enzima que forma parte del proceso de coagulación sanguínea. Hasta ahora se han realizado experimentos en el rango visible del espectro y utilizado un flujo pasivo sobre las estructuras porosas. Con estas condiciones, ha sido posible la detección de concentraciones del orden de los  $\mu\text{g/mL}$ , tras haber realizado un bloqueo con albúmina de suero bovino (BSA) para evitar uniones no específicas.

El paso siguiente es funcionalizar membranas de silicio poroso. El flujo activo permitirá aumentar la sensibilidad y reducir la concentración de analito en la muestra. Se cree que con esto se podrían detectar niveles de  $\text{ng/mL}$ . Por otro lado, las membranas sostenidas por la oblea de silicio posibilitan la detección de múltiples analitos, por lo que se plantea desarrollar técnicas para inmovilizar distintos bioreceptores en cada una de las membranas.



# Listado de publicaciones

## En revistas científicas

- D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Sensitivity comparison of a self-standing porous silicon membrane under flow-through and flow-over conditions”, *IEEE Sensors Journal*, **19**(9), 3276-3281 (2019).
- D. Martín-Sánchez, M. Kovylyna, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Thermo-optic coefficient of porous silicon in the infrared region and oxidation process at low temperatures”, *Journal of the Electrochemical Society*, **166**(6), B355-B359 (2019).
- D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara, P. Martínez-Pérez and J. García-Rupérez, “Macropore formation and pore morphology characterization of heavily doped p-type porous silicon”, *Journal of the Electrochemical Society*, **166**(2), B9-B12 (2019).
- S. Ponce-Alcántara, D. Martín-Sánchez, A. Pérez-Márquez, J. Maudes, N. Murillo and J. García-Rupérez, “Optical sensors based on polymeric nanofibers layers created by electrospinning”, *Optical Materials Express*, **8**(10), 3163-3175 (2018).
- R. Caroselli, D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quilez, L. Torrijos-Morán and J. García-Rupérez, “Experimental study of a real-time and highly sensitive fiber-optic porous silicon temperature sensing probe”, *IEEE Sensors Journal*, **18**(13), 5361-5367 (2018).

- R. Caroselli, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quilez, D. Martín-Sánchez, L. Torrijos-Morán, A. Griol-Barres, L. Berrieles, H. Bandarenka, K. Girel, V. Bondarenko and J. García-Rupérez, “Experimental study of the sensitivity of a porous silicon ring resonator sensor using continuous in-flow measurements”, *Optics Express*, **25**(25), 31651-31659 (2017).
- R. Caroselli, D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quilez, L. Torrijos-Morán and J. García-Rupérez, “Real-time and in-flow sensing using a high sensitivity porous silicon microcavity-based sensor”, *Sensors*, **17**, 2813 (2017).

### En conferencias internacionales

- D. Martín-Sánchez, M. Kovylyna, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Thermo-optic Coefficient of Porous Silicon in the Infrared Region and Modelling of the Oxidation Process”, *Photonics & Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2019)*, Roma.
- D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Sensitivity Comparison under Flow-through and Flow-over Conditions of a Porous Silicon Film Detached by Lift-off”, *Photonics & Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2019)*, Roma.
- D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Flow-through self standing porous silicon sensor”, *5th International Electronic Conference on Sensors and Applications (ECSA 2018)*.
- D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara and J. García-Rupérez, “Pore morphology of heavily doped p-type porous silicon”, *5th International Electronic Conference on Sensors and Applications (ECSA 2018)*.
- R. Caroselli, S. Ponce-Alcántara, D. Martín-Sánchez, L. Torrijos-Morán and Jaime García Rupérez, “Development and experimental study of a porous silicon fiber-optic temperature sensing probe”, *ImagineNano 2018*, Bilbao.
- R. Caroselli, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quilez, D. Martín-Sánchez, L. Torrijos-Morán, A. Griol-Barres, L. Bellieres, H. Bandarenka, K. Girel, V. Bondarenko and Jaime García Rupérez, “In-flow and in-continuum refractive index sensing using a highly sensitive porous silicon ring resonator”, *ImagineNano 2018*, Bilbao.

- R. Caroselli, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quilez, D. Martín-Sánchez, L. Torrijos-Morán, A. Griol-Barres, L. Bellieres, H. Bandarenka, K. Girel, V. Bondarenko and Jaime García Rupérez, “Development and experimental study of a highly sensitive porous silicon ring resonator”, *20th European Conference on Integrated Optics (ECIO 2018)*, Valencia.



# Bibliografía

- [1] M.A. Cooper, “Label-free biosensors: Techniques and applications”, *Cambridge University Press*, Cambridge, Reino Unido (2009).
- [2] O. Lazcka, F. J. Del Campo y F. X. Muñoz, “Pathogen detection: a perspective of traditional methods and biosensors”, *Biosens. Bioelectron.*, **22** (7), 1205-1217 (2007).
- [3] J.P. Chambers, B.P. Arulanandam, L.L. Matta, A. Weis y J.J. Valdes, “Biosensor recognition elements”, *Curr. Issues Mol. Biol.*, **10**(1-2), 1-12 (2008).
- [4] K.R. Rogers, “Principles of affinity-based biosensors”, *Mol. Biotechnol.*, **14**, 109-129 (2000).
- [5] N. Bhalla, P. Jolly, N. Formisano y P. Estrela, “Introduction to biosensors”, *Essays Biochem.*, **60**, 1-8 (2016).
- [6] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös y E. Reimhult, “Electrochemical biosensors: sensors principles and architectures”, *Sensors*, **8**(3), 1400-1458 (2008).
- [7] L.M. Lechuga y A. Calle, “Biosensores: los dispositivos analíticos del futuro I”, *Revista de Plásticos Modernos*, **470**, 132-140 (1995).
- [8] S. Vigneshvar, C.C. Sudhakumari, B. Senthilkumaran y H. Prakash, “Recent advances in biosensor technology for potential applications, an overview”, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **4**, 11 (2016).
- [9] R. Bharadwaj y A.K. Singh, “Autonomous lab-on-a-chip technologies”, en *Autonomous Sensors Networks: Collective Sensing Strategies for Analytical Purposes*, D. Filippini, Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, **13**, 217-236 (2013).
- [10] L. Soleymani y F. Li, “Mechanistic challenges and advantages of biosensor miniaturization into the nanoscale”, *ACS Sens.*, **2**, 458-467 (2017).

- [11] L. Madianos, G. Tsekenis, E. Skotadis, L. Patsiouras y D. Tsoukalas, “A highly sensitive impedimetric aptasensor for the selective detection of acetamiprid and atrazine based on microwires formed by platinum nanoparticles”, *Biosens. Bioelectron.*, **101**, 268-274 (2018).
- [12] S. Chen, X. Chen, L. Zhang, J. Gao y Q. Ma, “Electrochemiluminescence detection of Escherichia coli O157:H7 based on a novel polydopamine Surface imprinted polymer biosensor”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(6), 5430-5436 (2017).
- [13] J. Antunes, C. Justino, J. Pinto da Costa, S. Cardoso, A.C. Duarte y T. Rocha-Santos, “Graphene immunosensors for okadaic acid detection in seawater”, *Microchem. J.*, **138**, 465-471 (2018).
- [14] E. Povedano, E. Vargas, V. Ruiz-Valdepeñas Montiel, R. M. Torrente-Rodríguez, M. Pedrero, R. Barderas, P. San Segundo-Acosta, A. Peláez-García, M. Mendiola, D. Hardisson, S. Campuzano y J.M. Pingarrón, “Electrochemical affinity biosensors for fast detection of gene-specific methylations with no need for bisulfite and amplification treatments”, *Scientific Reports*, **8**, 5418 (2018).
- [15] S.M. Borisov y O.S. Wolfbeis, “Optical biosensors”, *Chem. Rev.*, **108**, 423-461 (2008).
- [16] M. Strianese, M. Staiano, G. Ruggiero, T. Labella, C. Pellicchia y S. D’Auria, “Fluorescence-based biosensors”, en *Spectroscopic methods of Analysis. Methods in Molecular Biology*, W. Bujalowski, Humana Press, Totowa, NJ, EEUU, 193-216 (2012).
- [17] G. Zanchetta, R. Lanfranco, F. Giavazzi, T. Bellini y M. Buscaglia, “Emerging applications of label-free optical biosensors”, *Nanophotonics*, **6**(4), 627-645 (2017).
- [18] A. Sereda, J. Moreau, M. Boulade, A. Olivéro, M. Canva y E. Maillart, “Compact 5-LEDs illumination system for multi-spectral surface plasmon resonance sensing”, *Sens. Actuator B Chem.*, **209**, 208-211 (2015).
- [19] Y. Liu, Q. Liu, S. Chen, F. Cheng, H. Wang y W. Peng, “Surface plasmon resonance biosensor based on smart phone platforms”, *Scientific Reports*, **5**, 12864 (2015).
- [20] S. Mena, M. Morant, J. Hurtado y R. Llorente, “Tapered fibre optic biosensor (TFOBS) by optically controlled etching for label-free glucose concentration monitoring”, *Proceedings of the 6th international conference of photonics, optics and laser technology (PHOTOPTICS)*, 166-173 (2018).
- [21] D.D. Nolte, “Optical interferometry for biology and medicine”, *Springer- Verlag*, 3-49 (2012).
- [22] N. Ismail, C.C. Kores, D. Geskus y M. Pollnau, “Fabry-Pérot resonator: spectral line shapes, generic and related airy distributions, linewidths, finesse and performance at low or frequency-dependent reflectivity”, *Opt. Express*, **24**(15), 16366-16389 (2016).

- 
- [23] A.R. Bastos, C.M.S. Vicente, R. Oliveira-Silva, N.J.O. Silva, M. Tacão, J.P. da Costa, M. Lima, P.S. André y R.A.S. Ferreira, “Integrated optical Mach-Zehnder interferometer based on organic-inorganic hybrids for photonics-on-a-chip biosensing applications”, *Sensors*, **18**(3), 840 (2018).
- [24] M. Caño-García, D. Poudereux, F.J. Gordo, M.A. Geday, J.M. Otón y X. Quintana, “Integrated Mach-Zehnder interferometer based on liquid cristal evanescent field tuning”, *Crystals*, **9**(5), 225 (2019).
- [25] A. Al-Jawdah, A. Nabok, R. Jarrah, A. Holloway, A. Tsargorodska, E. Takacs y A. Szekacks, “Mycotoxin biosensor based on optical planar waveguide”, *Toxins*, **10**, 272 (2018).
- [26] J. Maldonado, A.B. González-Guerrero, C. Domínguez y L.M. Lechuga, “Label-free bimodal waveguide immunosensor for rapid diagnosis of bacterial infections in cirrhotic patients”, *Biosens. Bioelectron.*, **85**, 310-316 (2016).
- [27] K. Zinoviev, A.B. González-Guerrero, C. Domínguez y L.M. Lechuga, “Integrated bimodal waveguide interferometric biosensor for label-free analysis”, *J. Light. Technol.*, **29**(13), 1926-1930 (2011).
- [28] A.B. González-Guerrero, S. Dante, D. Duval, J. Osmond y L.M. Lechuga, “Advanced photonic biosensors for point-of-care diagnostics”, *Procedia Eng.*, **25**, 71-75 (2011).
- [29] E. Luan, H. Shoman, D.M. Ratner, K.C. Cheung y L. Chrostowski, “Silicon photonic biosensors using label-free detection”, *Sensors*, **18**(10), 3519 (2018).
- [30] B. Jalali y S. Fathpour, “Silicon Photonics”, *J. Light. Technol.*, **24**(12), 4600-4615 (2006).
- [31] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn y R.D. Meade, “Photonic crystals. Molding the flow of light”, *Princeton University Press*, Princeton, NY, EEUU, 1-5 (2007).
- [32] L. Canham, “Routes of formation for porous silicon”, en *Handbook of porous silicon*, L. Canham, Springer International Publishing, Suiza, 3-10 (2014).
- [33] O. Bisi, S. Ossicini y L. Pavesi, “Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics”, *Surf. Sci. Rep.*, **38**(1), 6-21 (2000).
- [34] A. Uhlir, “Electrolytic shaping of germanium and silicon”, *Bell Syst. Tech. J.*, **35**(2), 333-347 (1956).
- [35] K. Imai, “A new dielectric isolation method using porous silicon”, *Solid State Electron.*, **24**(2), 159-164 (1981).
- [36] J.D. Benjamin, J.M. Keen, A.G. Cullis, B. Innes y N.G. Chew, “Large area, uniform silicon-on-insulator using a buried layer of oxidized porous silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 716 (1986).
- [37] J. Choi, N.S. Wang y V. Reipa, “Photoassisted tuning of silicon nanocrystals photoluminescence”, *Langmuir*, **23**, 3388-3394 (2007).

- [38] G. Di Francia, L. Quercia, I. Rea, P. Maddalena y S. Lettieri, "Nanostructure reactivity: confinement energy and charge transfer in porous silicon", *Sens. Actuat. B*, **B111-B112**, 117-124 (2005).
- [39] G. Benedetto, L. Boarino y R. Spagnolo, "Evaluation of thermal conductivity of porous silicon layers by a photoacoustic method", *Appl. Phys. A*, **64**, 155-159 (1997).
- [40] N. Noguchi y I. Suemune, "Luminescent porous silicon synthesized by visible light irradiation", *Appl. Phys. Lett.*, **62**(12), 1492-1431 (1993).
- [41] P. Kumar, T. Hofmann, P. Huber, P. Scheib y P. Lemmens, "Tuning the pore wall morphology of mesoporous silicon from branchy to smooth tubular by chemical treatment", *J. Appl. Phys.*, **103**, 024303 (2008).
- [42] G.X. Zhang, "Porous silicon: morphology and formation mechanisms", en *Modern Aspects of Electrochemistry*, C. Vayenas y M.E. Gamboa-Adelco, Springer, Boston, EEUU, 65-133 (2006).
- [43] C.M.A. Ashruf, P.J. French, P.M.M.C. Bressers y J.J. Kelly, "Galvanic porous silicon formation without external contacts", *Sens. Actuat. A*, **74**(1), 118-122 (1999).
- [44] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov y M. Kamenova, "Preparation of thin porous silicon layers by stain etching", *Thin Solid Films*, **297**(1), 285-290 (1997).
- [45] J. Jakubowicz, K. Smardz y L. Smardz, "Characterization of porous silicon prepared by powder technology", *Physica*, **38**(1-2), 139-143 (2007).
- [46] V. Torres-Costa y R.J. Martín-Palma, "Application of nanostructured porous silicon in the field of optics. A review", *J. Mater. Sci.*, **45**(11), 2823-2838 (2010).
- [47] A.G. Cullis, L.T. Canham y P.D.J. Calcott, "The structural and luminescence properties of porous silicon", *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [48] M. Ashuri, Q. He, L.L. Shaw, "Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter", *Nanoscale*, **8**, 74 (2016).
- [49] M. Ashuri, Q. He, Y. Liu, K. Zhang, S. Emani, M. S. Sawicki, J. S. Shamie, L. L. Shaw, "Hollow Silicon Nanospheres Encapsulated with a Thin Carbon Shell: An Electrochemical Study", *Electrochim. Acta*, **215**, 126-141 (2016).
- [50] M. Ashuri, Q. He, Y. Liu, S. Emani, L. L. Shaw, "Synthesis and performance of nanostructured silicon/graphite composites with a thin carbon shell and engineered voids", *Electrochim. Acta*, **258**, 274-283 (2017).
- [51] N. Liu, K. Huo, M. T. McDowell, J. Zhao, Y. Cui, "Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes", *Sci. Rep.*, **3**, 1919 (2013).
- [52] R. Yi, F. Dai, M. L. Gordin, S. Chen, D. Wang, "Micro-sized Si-C Composite with Interconnected Nanoscale Building Blocks as High-Performance Anodes for Practical Application in Lithium-Ion Batteries", *Adv. Energy Mater.*, **3**, 295-300 (2013).

- 
- [53] V.S.Y. Lin, K. Montesharei, K.P.S. Dancil, M.J. Sailor y M.R. Ghardiri, “A porous silicon-based optical interferometric biosensor”, *Science*, **278**(5339), 849-843 (1997).
- [54] K.P.S. Dancil, D.G. Greiner y M.J. Sailor, “A porous silicon optical biosensor: detection of reversible binding of IgG to a protein a-modified surface”, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(34), 7925-7930 (1999).
- [55] L.T. Canham, “Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques”, *Adv. Mater.*, **7**, 1033 (1995).
- [56] C. Baker, J. L. Gole, “Interface modifications of porous silicon for chemical sensor applications”, *JSM Nanotechnol. Nanomed.*, **2**(1), 1021 (2014).
- [57] S. Dhanekar, S. Jain, “Porous silicon biosensor: current status”, *Biosens. Bioelectron.*, **41**, 54-64 (2013).
- [58] C. Pacholski, “Photonic crystal sensors based on porous silicon”, *Sensors*, **13**, 4697 (2013).
- [59] S. Mariani, L.M. Strambini, G. Barillaro, “Femtomole detection of proteins using a label-free nanostructured porous silicon interferometer for perspective ultrasensitive biosensing”, *Anal. Chem.*, **88**, 8502 (2016).
- [60] W. Li, Z. Liu, F. Fontana, Y. Ding, D. Liu, J. T. Hirvonen, H. A. Santos, “Tailoring Porous Silicon for Biomedical Applications: From Drug Delivery to Cancer Immunotherapy”, *Adv. Mater.*, **30**, 1703740 (2018).
- [61] Loni, A., 2014, “Porous silicon formation by anodization”, en *Handbook of porous silicon*, L.T. Canham, Springer International Publishing, Suiza, 11-22 (2014).
- [62] M.J. Sailor, “Fundamentals of porous silicon preparation”, en *Porous silicon practice: preparation, characterization and applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Alemania, 1 (2011).
- [63] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen y G. Hasse, “Formation and application of porous silicon”, *Mater. Sci. Eng. R.*, **39**, 93 (2002).
- [64] E. quiroga-González y H. Föll, “Fundamentals of silicon porosification via electrochemical etching”, en *Porous silicon, from formation to application* de G. Korotcenkov, CRC Press, 31 (2016).
- [65] L. De Stefano, I. Rea, A. Calì, J. Politi, M. Terracciano y G. Korotcenkov, “Porous silicon-based optical chemical sensors”, en *Porous silicon: from formation to application, Biomedical and Sensors applications II*, ed. G. Korotcenkov, CRC Press, Boca Raton, FL, EEUU, 69-91 (2016).
- [66] S. Ponce, D. Martín-Sánchez, A. Pérez-Márquez, J. Maudes, N. Murillo y J. García-Rupérez, “Optical sensors based on polymeric nanofibers layers created by electrospinning”, *Opt. Mater. Express*, **8**(10), 3163-3175 (2018).
- [67] R. Caroselli, D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quílez, L. Torrijos-Morán y J. García-Rupérez, “Real-time and in-flow sensing using a high sensitivity porous silicon microcavity-based sensor”, *Sensors*, **17**, 2813 (2017).

- [68] C.J.R. Sheppard, “Approximate calculation of the reflection coefficient from a stratified medium”, *Pure Appl. Opt.*, **4**(5), 665-669 (1995).
- [69] R. Caroselli, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quílez, D. Martín-Sánchez, L. Torrijos-Morán, A. Griol-Barres, L. Bellieres, H. Bandarenka, K. Girel, V. Bondarenko y J. García-Rupérez, “Experimental study of the sensitivity of a porous silicon ring resonator sensor using continuous in-flow measurements”, *Opt. Express*, **25**(25), 31651-31658 (2017).
- [70] R. Caroselli, D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara, F. Prats-Quílez, L. Torrijos-Morán and J. García-Rupérez, “Experimental study of a real-time and highly sensitive fiber-optic porous silicon temperature sensing probe”, *IEEE Sensors Journal*, **18**(13), 5361-5367 (2018).
- [71] M. Born, E. Wolf, “Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light”, *Cambridge University Press*, Cambridge, Reino Unido, 1-11, (2001).
- [72] D.W. Prather, S. Shi, A. Sharkawy, J. Murakowski y G.J. Schneider, “Photonic Crystals. Theory, applications and fabrication”, *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, NJ, EEUU (2009).
- [73] E. Xifré Pérez, “Design, fabrication and characterization of porous silicon multilayer optical devices”, *Universitat Rovira i Virgili*, ISBN 978-84-691-0362-3/DL, c. 4 (2007).
- [74] D. A. G. Bruggeman, “Calculation of various physics constants in heterogeneous substances I: dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances,” *Ann. Phys.* **416**(7), 636–664 (1935).
- [75] H. Looyenga, “Dielectric constants of heterogeneous mixtures,” *Physica*, **31**(3), 401–406 (1965).
- [76] G. Korotcenkov y B. Cho, “MEMS-based pressure sensor”, en *Porous silicon: from formation to application, Biomedical and Sensors applications II*, ed. G. Korotcenkov, CRC Press, Boca Raton, FL, EEUU, 136-146 (2016).
- [77] W. S. Rasband, J. Image, *U. S. National Institutes of Health*, Bethesda, Maryland, USA, (1997–2016), <https://imagej.nih.gov/ij/>.
- [78] L. Moretti, L. Stefano, A.M. Rossi e I. Rendina, “Dispersion of thermo-optic coefficient in porous silicon layers of different porosities”, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 061107 (2005).
- [79] Q. Zhao, K. Cui, Z. Huang, X. Feng, D. Zhang, F. Liu, W. Zhang y Y. Huang, “Compact thermo-optic switch based on tapered w1 photonic crystal waveguide”, *IEEE Photonics J.*, **5**(2), 2200606 (2013).
- [80] H. Wang y T. Wang, “Refractive index sensor utilizing thermo-optic effect of silicon waveguide”, *Optik*, **127**(16), 6407-6411 (2016).
- [81] R.C. Kamikawachi, I. Abe, A.S. Paterno, H.J. Kalinowski, M. Muller, J.L. Pinto y J.L. Fabris, “Determination of thermo-optic coefficient in liquids with fiber Bragg grating refractometer”, *Opt. Commun.*, **281**, 621-625 (2008).

- 
- [82] G. Liu, M. Han y W. Hou, “High-resolution and fast-response fiber-optic temperature sensor using silicon Fabry-Pérot cavity”, *Opt. Express*, **23**(6), 7237 (2015).
- [83] J. Sik, J. Hora y J. Humlicek, “Optical functions of silicon at high temperatures”, *J. Appl. Phys.*, **84**(11), 6291 (1998).
- [84] N. Hirayama e Y. Sano, “Fiber Bragg grating temperature sensor for practical use”, *ISA T.*, **39**, 169 (2000).
- [85] J. Kou, S. Qiu, F. Xu y Y. Lu, “Demonstration of a compact temperature sensor based on first-order Bragg grating in a tapered fiber probe”, *Opt. Express*, **19**, 18452 (2011).
- [86] P. Lu, L. Men, K. Sooley y Q. Chen, “Tapered fiber Mach-Zehnder interferometer for simultaneous measurement of refractive index and temperature”, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 131110 (2009).
- [87] T. Unagami, “Oxidation of Porous Silicon and Properties of Its Oxide Film”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(2), 231 (1980).
- [88] H.H. Li, “Refractive index of silicon and germanium and its wavelength and temperature derivatives”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**(3), 561 (1980).
- [89] L.P. López, A.I. Mabilangan, M.A.B. Faustino, N.G.E. Saplagio, A.A. Salvador y A.S. Somintac, “Thermo-optic coefficient of electrochemically etched porous silicon”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, 8079 (2014).
- [90] A.E. Pap, K. Kordás, T.F. George y S. Leppävuori, “Thermal Oxidation of Porous Silicon: Study on Reaction Kinetics”, *J. Phys. Chem. B*, **108**(34), 12744 (2004).
- [91] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami y M. Ohwada, “Growth of native oxide on a silicon surface”, *J. Appl. Phys.*, **68**(3), 1272-1281 (1990).
- [92] Y.H. Ogata, T. Tsuboi, T. Sakka y S. Naito, “Oxidation of Porous Silicon in Dry and Wet Environments under Mild Temperature Conditions”, *J. Porous Mat.*, **7**, 63 (2000).
- [93] B.E. Deal y A.S. Grove, “General relationship for the termal oxidation of silicon”, *J. Applo. Phys.*, **36**(12), 3770-3778 (1965).
- [94] D.B. Mawhinney, J.A. Glass y J.T. Yates, “FTIR Study of the Oxidation of Porous Silicon”, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1202 (1997).
- [95] I.H. Malitson, “Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica”, *J. Opt. Soc. Am.*, **55**(10), 1205-1208 (1965).
- [96] I. Suárez, V. Chirvony, D. Hill y J. Martínez-Pastor, “Simulation of surface-modified porous silicon photonic crystals for biosensing applications”, *Photonic Nanostructures: Fundam. Appl.*, **10**(3), 304 (2012).
- [97] I.A. Levitsky, “Porous silicon structures as optical gas sensors”, *Sensors*, **15**(8), 19968-19991 (2015).
- [98] C. Baker y J.L. Gole, “Interface modifications of porous silicon for chemical sensor applications”, *JSM Nanotechnol. Nanomed.*, **2**(1), 1021 (2014).

- [99] W. Li, Z. Liu, F. Fontana, Y. Ding, D. Liu, J.T. Hirvonen y H.A. Santos, "Tailoring Porous Silicon for Biomedical Applications: From Drug Delivery to Cancer Immunotherapy", *Adv. Mater.*, **30**(24), 1703740 (2018).
- [100] H. Watanabe, "Lineal thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1000 K", *Int. J. Thermophys.*, **25**(1), 221-236 (2004).
- [101] V. Lehman y H. Föll, "Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon", *J. Electrochem. Soc.*, **137**(2), 653-659 (1990).
- [102] V. Lehman y S. Rönnebeck, "The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon", *J. Electrochem. Soc.*, **146**(8), 2968-2975 (1999).
- [103] S. Mariani, L. Pino, L.M. Strambini, L. Tedeschi y G. Barillaro, "10000-fold improvement in protein detection using nanostructured porous silicon interferometric aptasensors", *ACS Sens.*, **1**, 1471-1479 (2016).
- [104] V. Lehman, R. Stengl y A. Luigart, "On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon", *Mater. Sci. Eng. B*, **69-70**, 11-22 (2000).
- [105] H.W. Lau, G.J. Parker y R. Greef, "High aspect ratio silicon pillars fabricated by electrochemical etching and oxidation of macroporous silicon", *Thin. Solid. Films*, **276**, 29 (1996).
- [106] R.A. Wind y M.A. Hines, "Macroscopic etch anisotropies and microscopic reaction mechanisms: a micromachined structure for the rapid assay of etchant anisotropy", *Surf. Science*, **460**, 21-38 (2000).
- [107] E.A. Ponomarev y C. Lévy-Clément, "Macropore Formation on p-Type Silicon", *J. Porous Mat.*, **7**, 51-56 (2000).
- [108] A.V. Chernienko, E.V. Astrova, Y.A. Zharova, "Zigzag structures obtained by anisotropic etching of macroporous silicon", *Tech. Phys. Lett.*, **39**(11), 990-993 (2013).
- [109] F. Zacharatos, V. Gianneta y A.G. Nassiopoulou, "Highly ordered hexagonally arranged sub-200 nm diameter vertical cylindrical pores on p-type Si using non-lithographic pre-patterning of the Si substrate", *Phys. Status Solidi A*, **206**(6), 1286-1289(2009).
- [110] T. Hutter, M. Horesh y S. Ruschin, "Method for increasing reliability in gas detection based on indicator gradient in a sensor array", *Sens. Actuators B Chem.*, **152**(1), 29-36 (2011).
- [111] A. Kovacs, A. Malisauskaite, A. Ivanov, U. Mescheder y R. Wittig, "Optical sensing and analysis system based on porous layers", *Proceedings of the 17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences*, Freiburg, Alemania, 275-277 (2013).
- [112] L. Pavesi, "Porous silicon dielectric multilayers and microcavities", *Riv. Nuovo Cimento*, **20**(10), 1-76 (1997).

- [113] Y. Zhao, G. Gaur, R.L. Mernaugh, P.E. Laibinis y S.M. Weiss, “Comparative kinetic analysis of closed-ended and open-ended porous sensors”, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, 395 (2016).
- [114] N. Kumar, E. Froner, R. Guider, M. Scarpa y P. Bettotti, “Investigation of non-specific signals in nanoporous flow-through and flow-over based sensors”, *Analyst*, **139**(6), 1345-1349 (2014).
- [115] Y. Zhao, G. Gaur, S.T. Retterer, P.E. Laibinis y S.M. Weiss, “Flow-Through Porous Silicon Membranes for Real-Time Label-Free Biosensing”, *Anal. Chem.*, **88**(22), 10940-10948 (2016).
- [116] R. Iosub, C. Moldovan y M. Modreanu, “Silicon membranes fabrication by wet anisotropic etching”, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, **99**(1-2), 104-111 (2002).
- [117] C.S. Solanki, R.R. Bilyalov, J. Poortmans, J.P. Celis, J. Nijs y R. Mertens, “Self-standing porous silicon films by one-step anodizing”, *J. Electrochem. Soc.*, **151**(5), C307-C314 (2004).
- [118] M. Kaasalainen, “Characterization of porous silicon nanoparticles for biomedical applications”, *Annales Universitatis Turkuensis*, 11-16 (2017).
- [119] H. Ning, N.A. Krueger, X. Sheng, H. Keum, C. Zhang, K.D. Choquette, X. Li, S. Kim, J.A. Rogers y P.V. Braun, “Transfer-printing of tunable porous silicon microcavities with embedded emitters”, *ACS Photonics*, **1**, 1144-1150 (2014).
- [120] G. M. Hale y M. R. Querry, “Optical constants of water in the 200-nm to 200- $\mu$ m wavelength region”, *Appl. Opt.* **12**, 555-563 (1973).
- [121] E. Sani y A. Dell'Oro, “Spectral optical constants of ethanol and isopropanol from ultraviolet to far infrared”, *Opt. Mater.* **60**, 137-141 (2016).
- [122] B.M. Cummins, R. Chinthapatla, F.S. Ligler y G.M. Walker, “Time-dependent model for fluid flow in porous materials with multiple pore sizes”, *Anal. Chem.* **89**(8), 4377-4381 (2017).
- [123] S. Gruener y P. Huber, “Capillarity-driven oil flow in nanopores: Darcy scale analysis of Lucas-Washburn imbibition dynamics”, *Transport in Porous Media*, **126**(3), 599-614 (2019).
- [124] P. Bobo, W. Fei, L. Tao, Y. Zhenya, W. Lianwei, R.K.Y. Fu y P.K. Chu, “Novel method of separating macroporous arrays from p-type silicon substrate”, *J. Semicond.*, **33**(4), 43004 (2012).
- [125] O. Garel, C. Breluzeau, E. Dufour-German, A. Bosseboeuf, B. Belier, V. Mathet y F. Verjus, “Fabrication of free-standing porous silicon microstructures”, *J. Micromech. Microeng.*, **17**, S164-S167 (2017).
- [126] C.F. Chau y T. Melvin, “Design and fabrication of quasi-ordered nanoporous silicon membrane suitable for thermally induced drug release”, *J. Micromech. Microeng.*, **22**, 085028 (2012).
- [127] J.K. Ng y S. Chong, “Multiplexing capabilities of biosensors for clinical diagnostics”, en *Biosensors for Health, Environment and Biosecurity*, P.A. Serra, IntechOpen, 241-256 (2011).

- [128] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger y H. Baumgärtel, “Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(11), 3612-3632 (2011).
- [129] F. Hedrich, S. Billat y W. Lang, “Structuring of membrane sensors using sacrificial porous silicon”, *Sens. Actuator*, **84**, 315-323 (2000).
- [130] K. Mathwig, M. Geilhufe, F. Müller y U. Gösele, “Bias-assisted KOH etching of macroporous silicon membranes”, *J. Micromech. Microeng.*, **21**, 035015 (2011).
- [131] R. T. Rajendra Kumar, X. Badel, G. Viktor, J. Linnros y R. Schuch, “Fabrication of silicon dioxide nanocapillary arrays for guiding highly charged ions”, *Nanotechnology*, **16**, 1697-1700 (2005).
- [132] J.R. Senna y R.L. Smith, “Gallium doping for silicon etch stop in KOH”, *Proceedings of the International Solid-State Sensors and Actuators Conference TRANSDUCERS '95*, Estocolmo, Suecia, 1995.