

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas

Facultad de Ingeniería Química

Instituto de Física del Litoral



Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctora en Física

ESTUDIO Y APLICACIONES DE PROPIEDADES ÓPTICAS, MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE DE CARGA DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN MEMBRANAS POROSAS

Luisina Forzani

Director de Tesis: Roberto R. Koropecski

Co-director de Tesis: Ana María Gennaro

Lugar de realización: Laboratorio de Física de Semiconductores –
Instituto de Física del Litoral

-2018-

*De los verdes campos
no existe uno tan maravilloso
como el del espíritu humano*

*Árboles y frutos
flores y aromas
vientos y verdes mareas*

*Si algo impulsa
el alma viva
es esa magia del saber.*

LMV.

*“Aventurarse al estudio de materiales nanoestructurados,
jugando a ser una arquitecta de la nanoescala,
fue una lección de lo infinito que es
este mundo”*

ÍNDICE

Resumen	V
Abstract.....	VII
 Capítulo I - Introducción.....	 1
Antecedentes	1
Motivación y objetivos	6
Organización de la tesis.....	7
Referencias	9
 Capítulo II – Semiconductores y aisladores nanoestructurados	 13
Introducción	13
Alúmina anódica porosa nanoestructurada	15
Silicio Poroso nanoestructurado	24
Propiedades ópticas de nanoestructuras porosas.....	33
Estructuras de multicapas de materiales porosos.....	37
Referencias	42
 Capítulo III – Alúmina anódica porosa nanoestructurada	 45
Introducción	45
Equipamiento utilizado para la fabricación	46
Metodología aplicada para la fabricación	49
Metodología aplicada para la caracterización.....	57
Resultados y discusión	63
Parte I: Caracterización estructural	63
Parte II: Caracterización óptica - Birrefringencia	69
Resumen de resultados	86
Referencias	87
 Capítulo IV – Microcavidades ópticas: Estructura híbrida.....	 89
Introducción	89

Metodología.....	90
Análisis teórico.....	92
Resultados experimentales.....	97
Resumen de principales resultados	103
Referencias	103
 Capítulo V – Nanohilos magnéticos en alúmina porosa.....	 105
Introducción.....	105
Aspectos teóricos.....	105
Arreglo de Nanohilos magnéticos en alúmina porosa	112
Metodología de trabajo experimental	116
Resultados experimentales y discusión	124
Parte I: Optimización del proceso de fabricación	124
Parte II: Magnetoelasticidad	134
Parte II: DRX, coeficiente de expansión térmica	143
Resumen de resultados.....	151
Referencias	152
 Capítulo VI – Inserción y estudio de bicapas lipídicas en silicio macroporoso	 155
Introducción.....	155
Fundamentos teóricos	155
Materiales y metodología de trabajo.....	158
Resultados y discusión	161
Breve resumen de principales resultados	170
Referencias	170
 Capítulo VII – Conclusiones	 173
Fabricación y caracterización de alúmina anódica porosa	173
Estudio de nanohilos de Níquel en alúmina anódica porosa	174
Fabricación de una estructura híbrida: silicio mesoporoso – alúmina anódica porosa	175
Inserción y estudio de bicapas lipídicas en silicio macroporoso	176
Propuestas y perspectivas a futuro.....	177
 Listado de las publicaciones originadas en este trabajo de Tesis.....	 179
Agradecimientos	181

RESUMEN

Se estudiaron membranas de materiales porosos nanoestructurados usadas como matriz en nanocompuestos. Los dos materiales utilizados como matriz fueron alúmina anódica porosa nanoestructurada (AAPN) y silicio poroso bajo las formas de silicio mesoporoso (SP) o macroporoso (SMP).

Se montó una nueva línea de fabricación de AAPN en el laboratorio de Física de Semiconductores del IFIS-Litoral. Este laboratorio ya contaba con una amplia experiencia en producción y caracterización de silicio poroso nanoestructurado.

Partiendo de un sustrato de aluminio de alta pureza fue posible obtener membranas de AAPN con un alto grado de ordenamiento. Los parámetros estructurales de las membranas de AAPN, como el diámetro de los poros, la distancia entre poros, así como el tamaño de los dominios de poros ordenados, entre otros, se caracterizaron a través de imágenes obtenidas por microscopia de fuerza atómica y electrónica de barrido. Mediante difracción de rayos X se determinó que la matriz de alúmina que conforma la membrana es amorfa.

Mediante un tratamiento del sustrato de aluminio sobre el que crece la alúmina porosa, previo al anodizado, se ha logrado aumentar el tamaño de los granos cristalinos del aluminio hasta 5 μm o más. Se observó que el espesor físico de la alúmina porosa fabricada a partir de este aluminio pretratado está definido por la orientación cristalina del grano subyacente del sustrato sobre el que crece. De esta manera se delimitan zonas en la alúmina porosa, con dimensiones típicas del orden de los milímetros, cuyas propiedades ópticas fueron estudiadas. Se estudió y caracterizó la anisotropía óptica, es decir, la birrefringencia que presenta este material en las distintas zonas. Se encontró una correlación entre la orientación cristalina del sustrato, determinada mediante difracción de electrones retrodispersados, y la anisotropía óptica de la membrana de alúmina resultante.

A partir de películas de AAPN que conservan su sustrato de aluminio se fabricaron nanocompuestos introduciendo níquel dentro de los poros por una técnica de electrodeposición pulsada, y posteriormente removiendo el sustrato de aluminio. Estos nanocompuestos permitieron realizar estudios del comportamiento de la matriz de alúmina y de los nanohilos de Ni. En particular -y aprovechando la alineación que adoptan los nanohilos en el nanocompuesto- se estudió la anisotropía de las propiedades magnéticas y su variación con la temperatura. Por otro lado se realizaron experimentos de difracción de rayos X sobre los nanohilos embebidos en alúmina, que permitieron encontrar un comportamiento anómalo del coeficiente de expansión térmica del nanocompuesto que concuerda con los resultados del

estudio magnético. En base a estos resultados se encontró que el coeficiente de expansión térmica de la matriz de alúmina es negativo en el rango de temperaturas estudiado. De los experimentos con DRX y los estudios magnéticos se concluye que existen efectos magnetoelásticos asociados a la variación de la temperatura del nanocompuesto.

Se diseñaron y fabricaron microcavidades ópticas híbridas a partir de membranas de AAPN y cristales fotónicos unidimensionales de silicio mesoporoso. Estos dispositivos sirven como plataforma para sensores químicos o biosensores basados en propiedades fotónicas, con gran sensibilidad en el rango de las bajas longitudes de onda. Para producir los cristales fotónicos unidimensionales mencionados se diseñaron y fabricaron reflectores de Bragg distribuidos mediante el anodizado de silicio cristalino en una solución que contiene flúor y un surfactante, empleando una densidad de corriente periódica ajustada para producir capas con porosidades y espesores físicos diferentes, pero con el mismo espesor óptico.

De esta manera se buscó rescatar las mejores características de cada material nanoestructurado, aprovechando el bajo coeficiente de absorción de la AAPN y mayor contraste en los índices de refracción obtenibles con SP, de manera de lograr obtener cavidades con espesores físicos del orden de decenas de micrómetros con baja absorción en el espectro visible, proporcionando un alto factor de calidad Q y transmitancia relativamente alta. Esto permitiría una mayor versatilidad de respuesta en presencia de un analito específico.

Se preparó otro tipo de microcompuesto mediante el llenado de poros de silicio macroporoso con lípidos. A diferencia del SP, cuyos poros adoptan una forma dendrítica, el SMP presenta poros cilíndricos perpendiculares a la superficie de gran relación de aspecto y diámetro uniforme. El llenado de poros del SMP con lípidos se realizó -previa funcionalización de las paredes de los poros para tornarlas hidrofílicas- introduciendo una solución de liposomas unilamelares de DMPC (Dimiristoil fosfatidilcolina) conteniendo el marcador de espín 5-SASL, seguido de incubación. Mediante espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) se estudió el comportamiento de los lípidos mediante el ajuste de la forma de línea para campo magnético paralelo y perpendicular a los poros, verificando que una parte importante de los lípidos se organizan en bicapas lipídicas cilíndricas sobre las paredes de los poros. Este sistema puede ser considerado como una plataforma para el estudio, tanto por EPR como por métodos ópticos, de transiciones de fase termotrópicas de los lípidos en un entorno confinado.

ABSTRACT

Membranes of nanostructured porous materials used as matrix in nanocomposites were studied. The two materials used as a matrix were nano-structured porous anodic alumina (NPAA) and porous silicon in the form of mesoporous silicon (mPS) or macroporous (MPS).

A new NPAA manufacturing line was set up in the Laboratory of Semiconductor Physics at IFIS-Litoral. This laboratory already had an extensive experience in the production and characterization of nanostructured porous silicon.

Starting from a high purity aluminum substrate it was possible to obtain NPAA membranes with a high ordering. The structural parameters of the NPAA membranes, such as pores diameter, distance between pores, the size of the ordered pore domains, among others, were characterized through images obtained by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. By X-ray diffractometry (XRD) it was determined that the alumina matrix that forms the membrane is amorphous.

A treatment of the aluminum substrate on which the porous alumina grows, prior to anodizing, was developed to increase the size of the crystalline grains of aluminum. The grains have been increased up to 5 mm or more. The physical thickness of the porous alumina produced from this pretreated aluminum depends on the crystalline orientation of the underlying grain of the substrate on which it grows. In this way, areas are delimited in the porous alumina, with typical dimensions of the order of millimeters, whose optical properties were studied. The optical anisotropy, that is, the birefringence in the different zones, was studied and characterized. A correlation was found between the crystalline orientation of the substrate, determined by electron backscatter diffraction, and the optical anisotropy of the alumina membrane.

From NPAA films that conserve their aluminum substrate, nanocomposites were fabricated by introducing nickel into the pores by a pulsed electrodeposition technique, and subsequently removing the aluminum substrate. These nanocomposites allowed studies of the behavior of the alumina matrix and the Ni nanowires. In particular - and taking advantage of the alignment that the nanowires adopt in the nanocomposite - the magnetic anisotropy properties and their temperature dependence were studied. On the other hand, X-ray diffraction experiments were carried out on nanowires embedded in alumina, that led to find an anomalous behavior of the coefficient of thermal expansion of the nanocomposite that agrees with the results of the magnetic study. Based on these results, it was found that the coefficient of thermal expansion of the alumina matrix is negative in the temperature range studied. From the experiments with

XRD and the magnetic studies it is concluded that there are magnetoelastic effects associated with the variation of the temperature of the nanocomposite.

Hybrid optical microcavities were designed and fabricated from NPAA membranes and one-dimensional photonic crystals of mesoporous silicon. These devices serve as a platform for chemical sensors or biosensors based on photonic properties, with great sensitivity in the range of low wavelengths. To fabricate the one-dimensional photonic crystals, Bragg reflectors were designed and manufactured by crystalline silicon anodizing in a solution containing fluorine and a surfactant, using a periodic current density adjusted to produce layers with different porosities and physical thickness, but with the same optical thickness.

In this way, we study the possibility of combining in a single photonic device the best characteristics of both materials, taking advantage of the low absorption coefficient of NPAA, and the possibility of obtaining in a simple way a high contrast mPS Bragg reflector, in order to obtain large cavities with physical thickness of the order of tens of micrometers with low absorption in the visible spectrum, providing a high quality factor Q and relatively high transmittance, allowing a major versatility of the response in the presence of a specific analyte.

Another type of microcomposite was prepared by filling pores of macroporous silicon with lipids. In contrast to mPS, whose pores adopt a dendritic shape, MPS presents cylindrical pores perpendicular to the surface of great aspect ratio and uniform diameter. The MPS pores filling with lipids was carried out - after functionalization of the pore walls to make them hydrophilic - by introducing a solution of unilamellar liposomes of DMPC (Dimiristoil phosphatidylcholine) containing the spin label 5-SASL, followed by incubation. The behavior of the lipids was studied by EPR analyzing the spectral lineshape obtained with the magnetic field parallel and perpendicular to the pores, verifying that an important part of the lipids are organized in cylindrical lipid bilayers on the pore walls. Such system could be considered as a platform for the study of thermotropic lipid phase transitions in a confined environment, both by EPR and optical methods.

CAPÍTULO I

Introducción

Antecedentes

El campo de la nanociencia es tan vasto que es necesario combinar diversas técnicas de estudio, que correspondan a diferentes áreas, tanto básicas como específicas, desde la física, la química, hasta la biológica, para comprender las propiedades de los nanomateriales con potenciales aplicaciones nanotecnológicas. El interés en los materiales nanoestructurados surge al encontrar propiedades atractivas y diferentes respecto al mismo material en estado masivo. En general, debido al aumento de la relación superficie-volumen se producen cambios importantes tanto en su morfología como en sus propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas. La disminución de la escala de tamaños de las nanoestructura produce también importantes efectos de origen mecanocuántico.

En las últimas décadas se ha estudiado intensamente, y en particular es de interés en este trabajo, el uso de dos materiales nanoestructurados, la alúmina porosa y el silicio poroso nanoestructurado. La alúmina porosa nanoestructurada es un material cuya estructura posee poros de formas cilíndricas y perpendiculares a la superficie, ordenados según un patrón triangular, ubicados en el centro de celdas hexagonales. Por otro lado, el silicio poroso nanoestructurado dependiendo del diámetro de sus poros puede estar conformado por una estructura de poros interconectados, con forma dendrítica si es silicio micro o mesoporoso; o poros cilíndricos y con diámetros uniformes, distribuidos aleatoriamente o no para el silicio macroporoso. Estos materiales porosos se pueden fabricar por anodizado electroquímico usando condiciones y electrolitos apropiados. La morfología nanoestructurada resultante puede modificarse controlando las condiciones de preparación. Son relativamente fáciles y económicos de preparar y de alterar sus parámetros estructurales, lo que los hace ideales para fabricar nanocompuestos, por introducción de distintos materiales en los poros que pueden formarse con diversos tamaños, distancia entre ellos, geometría de los mismos, entre otras modificaciones.

Ambos materiales poseen una gran área superficial y conectividad con el ambiente, propiedad que los hace ideales para absorber moléculas y de esta manera variar su índice de refracción efectivo. Además la gran superficie específica puede ser muy reactiva al interactuar con el ambiente. Estas propiedades han sido aprovechadas para obtener sensores químicos y biológicos [1-2]. La aplicación de

estos nanomateriales para la fabricación de una nueva generación de dispositivos basados en sensores químicos o biosensores fotónicos hasta el momento presenta resultados muy prometedores.

La fabricación de alúmina anódica porosa nanoestructurada y auto-ordenada derivó del descubrimiento de un proceso en dos etapas de anodizado electroquímico donde se logró obtener membranas con poros ordenados partiendo de un sustrato de aluminio de alta pureza [3]. Este trabajo fue posteriormente usado como receta fundamental para la preparación de membranas nanoestructuradas de alúmina porosa ordenada [4-5]. En general se producen dominios, cada uno de ellos con una determinada orientación de la distribución de los poros.

La posibilidad de fabricar películas porosas de alúmina anódica nanoestructurada con poros ordenados por métodos relativamente sencillos y económicos [5], permite el montaje de una línea de producción de este material en cualquier laboratorio. El hecho de poder modificar los parámetros estructurales característicos de estas membranas, tales como el tamaño de poros o la distancia entre poros, o la obtención de estructuras con porosidades moduladas; como membrana autosostenida o película sobre el sustrato, abre un campo de estudio de sistemas nanoestructurados y posibilita el desarrollo o la optimización de aplicaciones tecnológicas. También es posible reducir el tamaño de la capa de óxido presente en el fondo de los poros, o diluirla completamente para darle conectividad en sus poros así como también funcionalizar las paredes de los mismos para obtener una estructura con propiedades específicas pre-diseñadas. Por otro lado, si se premarca el sustrato de aluminio antes de fabricar la membrana es posible obtener la estructura con poros ordenados en toda la superficie.

Todas estas características hacen de la alúmina porosa un excelente material para múltiples aplicaciones en diferentes campos como en el área de catálisis, biología, electrónica, sensores ópticos, moldes para reproducir nanoestructuras rellenando los poros y luego disolviendo la matriz, o para fabricar nanocompuestos con propiedades físicas específicas.

Entre los tipos de nanocompuestos posibles de producir mediante el uso de la alúmina porosa, se destaca la obtención de nanohilos llenando los poros electroquímicamente [6-8], con materiales conductores metálicos, ya sean diamagnéticos, paramagnéticos o ferromagnéticos o por otros métodos no electrolíticos, ya sean químicos [9] o físicos [10] para incorporar otro tipo de materiales no conductores. La fabricación de nanohilos ferromagnéticos por electrodeposición química utilizando la matriz de alúmina porosa sobre el sustrato de aluminio, es un método muy utilizado, [11-14] dado que la estructura porosa es relativamente económica y fácil de producir proporcionando conductos útiles para usar como moldes, mientras que el sustrato conductor sirve como cátodo para la reacción electroquímica involucrada en la electrodeposición. Los nanohilos magnéticos y en particular de níquel

son nanomateriales muy interesantes debido a sus aplicaciones. Existen importantes estudios sobre la aplicación de estos sistemas basados en estructuras conformadas por nanohilos magnéticos, para fabricar dispositivos de almacenamiento de información magnética [15], dado que los nanohilos presentan una muy pequeña área superficial al elemento lector, pero su alta relación de aspecto permite mantener la energía magnética por encima de la térmica volviendo el sistema más estable. Por otro lado son elementos muy sensibles útiles para la fabricación de sensores magnéticos, capaces de detectar pequeños cambios en el medio que los rodea al alterar sus propiedades magnéticas [16-18].

El comportamiento de los nanohilos ferromagnéticos dentro de los poros del film de alúmina porosa ha sido intensamente estudiado a temperatura ambiente [19-23]. Usualmente, la energía de anisotropía magnética de los nanohilos está gobernada fuertemente por la anisotropía de forma uniaxial, presentando un eje de fácil magnetización paralelo al eje del hilo. El comportamiento magnético de los nanohilos también depende fuertemente de las tensiones mecánicas a las que están sometidos los nanohilos. A temperatura ambiente prácticamente no existen tensiones, por lo que esta energía, conocida como energía magnetoelástica asociada a tensiones es despreciable [23]. Se conoce que el níquel es un material magnetostrictivo, es decir que bajo tensión presenta variación en su energía de anisotropía magnética. En sistemas nanocompuestos formados por nanohilos de Ni embebidos en alúmina porosa, los efectos relacionados con la energía de anisotropía magnética, las tensiones presentes y las deformaciones son temas poco estudiados. Por métodos químicos es posible remover el sustrato de aluminio y obtener un sistema que está solo compuesto por la matriz de alúmina y nanohilos de níquel.

Al variar la temperatura de este sistema, el comportamiento difiere a lo que ocurre si se estudia la matriz o los nanohilos de níquel por separado, o en estado masivo. Esto se debe a que aparecen tensiones generadas por las diferentes propiedades térmicas y mecánicas de los materiales que componen el sistema, produciendo efectos magnetoelásticos. Estos efectos fueron estudiados en sistemas formados por nanohilos de Ni en matrices de policarbonato [24] encontrando efectos magnetoelásticos positivos al bajar la temperatura. Por otro lado, existen estudios de nanohilos de Ni en alúmina porosa con el sustrato de aluminio [25, 19] que bajo las mismas condiciones observan significativos efectos magnetoelásticos negativos, debido principalmente al sustrato de aluminio, que es el material más masivo del sistema. Mediante mediciones de difracción de rayos X (DRX) en función de la temperatura, es posible obtener una medida directa de los parámetros de red del Ni, para conocer cuánto se deforman los nanohilos al variar la temperatura. Existen pocos estudios reportando sobre los efectos magnetoelásticos en sistemas conformados por nanohilos de Ni en alúmina porosa sin el sustrato [19, 26].

Es interesante conocer las propiedades tanto ópticas como mecánicas de la alúmina porosa nanoestructurada ya que se diferencia del material en estado masivo. Cuando se estudia el sistema a bajas temperaturas, parámetros como el coeficiente de expansión térmico de la alúmina anódica porosa y su dependencia con la morfología no se conocen en detalle. Dado que se trata de un material amorfo, no es posible obtener este parámetro por DRX, por lo que es interesante el desarrollo de métodos para encontrar y estudiar estos valores.

Por otro lado, dentro del amplio campo de los nanomateriales, el silicio poroso es un material con mucho interés tanto desde el punto de vista científico como desde el tecnológico, luego del descubrimiento por L. Canham de su intensa fotoluminiscencia en el espectro visible [27] (a diferencia del silicio masivo debido a su carácter de semiconductor de gap indirecto). Este descubrimiento generó una intensa actividad en la investigación en torno a las propiedades optoelectrónicas y a la fotónica del silicio poroso. En 1994 dos trabajos demostraron la posibilidad de fabricar multicapas de silicio poroso con una respuesta óptica específica [28-29]. La naturaleza porosa del material, que conecta cada capa de las multicapas con el medio ambiente y la gran área superficial, hacen de estas estructuras adecuadas plataformas para detección química y biosensibilidad.

En la actualidad, existe un gran interés en el estudio y desarrollo de sensores basados en propiedades fotónicas de multicapas hechas de silicio poroso [30-31] o de alúmina porosa [32-33]. Típicamente, las estructuras multicapa con espectros de reflexión o transmisión óptica que tienen una forma característica, dependientes de la presencia de analitos en el ambiente, se utilizan como plataformas para realizar sensores. En particular, se utilizan reflectores de Bragg Distribuidos (RBD) [34-35], filtros de rugosidad [36] o microcavidades ópticas [34-35] con resonancias agudas en la banda fotónica prohibida. Es posible obtener resonancias agudas colocando una capa de espesor óptico grande entre dos capas altamente reflectantes. A estas estructuras se les conoce como resonadores de Fabry–Perot. El ancho de las resonancias en la banda fotónica determina el factor de calidad (Q) de la estructura, definido como $Q=\lambda/\Delta\lambda$. Hay dos características principales que limitan la obtención de valores altos de Q ; efectos de absorción óptica [37-38] y rugosidad en la superficie que produce efectos de dispersión [39-40].

Las microcavidades hechas de silicio poroso con picos resonantes en la región del infrarrojo, tienen un excelente rendimiento debido al bajo coeficiente de extinción del silicio poroso, lo que implica que el factor Q está limitado principalmente por los procesos de dispersión reactivos. La modulación del alto índice de refracción efectivo que se puede obtener con silicio poroso, lo convierte en una estructura ideal para generar confinamiento óptico fuerte. Desafortunadamente, el coeficiente de absorción del silicio poroso limita el factor Q de las microcavidades en el rango de longitudes de onda visibles.

En el caso de la alúmina porosa, el coeficiente de absorción es muy bajo en una amplia gama de longitudes de onda desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, pero el rango de índices de refracción efectivos que se obtiene con la alúmina es reducido, lo que hace difícil obtener un confinamiento óptico fuerte. Por otra parte, el proceso experimental para la fabricación de múltiples capas de alúmina porosa es más complicado que en el silicio poroso. En particular para realizar un RBD de alúmina porosa se debe realizar una disolución química selectiva después de la fabricación de las multicapas [41], lo que complica el proceso. Por esta razón, los factores Q reportados para multicapas ópticas hechas de alúmina porosa son relativamente bajos [42].

No se han encontrado estudios reportados donde se acoplen membranas de silicio poroso con alúmina porosa para la fabricación de estructuras fotónicas híbridas, (por ejemplo microcavidades ópticas) basadas en dos reflectores de Bragg de silicio poroso y un defecto o cavidad central de alúmina porosa, de manera de utilizar las mejores características de cada material nanoestructurado, proporcionando un alto factor de calidad Q.

Otro material poroso nanoestructurado interesante obtenido a partir del silicio es el silicio macroporoso (SMP). Está constituido por un esqueleto micro-cristalino, y una red de poros bien definidos obtenida por medio de ataque electroquímico de un monocristal de silicio. Posee una gran superficie específica, que presenta una alta reactividad química. Igual que en el caso de los materiales nombrados anteriormente, las propiedades ópticas dependen de la porosidad, que resulta gobernada por las condiciones de preparación. Es decir que el silicio macroporoso es un material que posee una geometría de poros cilíndricos de gran relación de aspecto, con una gran reactividad química, y propiedades ópticas modelables en el rango de longitudes de onda mayores al diámetro de los poros. Estas características, sumadas a la biocompatibilidad del material, lo hacen extremadamente interesante para distintas aplicaciones. Al igual que la alúmina porosa, también es un material de poros definidos que permite la inserción de diferentes analitos biológicos, con la diferencia de que la gran superficie específica del SMP es de carácter hidrofóbico [43]. Esta característica se debe a que durante el proceso de anodizado el silicio adquiere terminaciones de hidrógeno.

A partir de las posibilidades que brindan estos materiales, se elaboró un plan de trabajo de tesis de manera de contemplar el desarrollo de técnicas de preparación y caracterización de estas películas, membranas y multicapas porosas con aplicación en sensores y biosensores basados en propiedades fotónicas, así como la producción de estructuras híbridas y la utilización de estas estructuras como nano-moldes para fabricar nano- y micro-materiales compuestos.

Motivación y objetivos

Como se mencionó antes, tanto el silicio poroso como la alúmina porosa son materiales nanoestructurados ideales para producir nano- y micro-materiales compuestos. El objetivo general de este trabajo de tesis es estudiar las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas de nanocompuestos formados a partir de membranas de alúmina nanoporosa y silicio poroso nanoestructurado, llenando los poros con distintos materiales. El interés de estos estudios está orientado a entender los procesos físicos que puedan permitir el uso de estos nanocompuestos aprovechando las características de cada uno de los componentes, como la gran relación de aspecto de los poros, la gran reactividad química, las propiedades ópticas modelables, entre otras. Estas propiedades fueron analizadas experimentalmente y/o estudiadas de bibliografía [5], [27], [43], de manera de fabricar nanocompuestos optimizando las propiedades que ofrece cada material.

El grupo de Física de Semiconductores del instituto IFIS-LITORAL contaba con una amplia trayectoria en el tema de materiales nanoestructurados, como el silicio micro-, meso- y macro-poroso. Dada la experiencia del grupo surgió la posibilidad de incursionar en otros materiales porosos, como la alúmina anódica porosa nanoestructurada. Este material, al igual que el silicio poroso presenta interesantes propiedades ópticas, con la diferencia de que es más transparente en el espectro visible. A su vez, dado que es un material relativamente fácil y económico de preparar y de modificar sus parámetros estructurales, puede ser usado como matriz para fabricar nanocompuestos.

El primer objetivo específico fue abrir una línea de fabricación de alúmina porosa nanoestructurada, buscando optimizar cada uno de sus parámetros de preparación para producir films que compitan con membranas comerciales. Para lograr esto, se requiere una caracterización a fondo de sus parámetros ópticos y estructurales, y en base a los resultados ir aplicando las respectivas modificaciones sobre las condiciones de fabricación.

Es posible utilizar la alúmina porosa como una matriz, ya que es lo suficientemente rígida y con poros cilíndricos, de manera que funcione como molde ideal para la fabricación de nanohilos. El segundo objetivo fue llenar los poros con níquel y caracterizar el sistema resultante. En el grupo de investigación no se había incursionado, hasta el momento, en el tema de nanomateriales ferromagnéticos, por lo que el trabajo con nanohilos ferromagnéticos representó un desafío interesante de tomar, dando apertura a una nueva línea de investigación que permitió hacer uso de equipos con los que contaba el instituto y crear colaboraciones y relaciones con otros institutos.

Como se mencionó anteriormente, es posible fabricar estructuras de multicapas con respuestas ópticas específicas, tanto con alúmina como con silicio poroso, obteniéndose plataformas adecuadas para producir sensores químicos o biosensores. La fabricación de multicapas de silicio poroso es un proceso relativamente sencillo, donde se obtienen capas con alto contraste entre sus índices de refracción efectivos, lo que genera un fuerte confinamiento óptico, obteniendo una transmitancia alta y un factor de calidad Q grande pero fuera del rango del visible. En cambio, la alúmina porosa posee un bajo coeficiente de absorción en el visible; pero a diferencia del silicio poroso, la fabricación de multicapas de alúmina porosa es un proceso más complicado y el contraste de índices de refracción efectivos es menor, obteniendo un confinamiento óptico débil. El tercer objetivo propuesto fue diseñar y fabricar una estructura compuesta formada por capas de alúmina porosa y de silicio mesoporoso para producir un resonador de Fabry-Perot, útil como sensor óptico, permitiendo aprovechar las propiedades óptimas de cada material.

El cuarto objetivo fue a base de silicio macroporoso. Teniendo en cuenta las propiedades de este material, como la gran área superficial, la facilidad para funcionalizar su superficie variando su carácter hidrófobo y la posibilidad de usar sus macroporos como sitios de confinamiento, se lo puede utilizar como plataforma para la introducción de moléculas orgánicas como fosfolípidos (los principales constituyentes de las membranas biológicas), y de esta manera, según el soporte utilizado [44], detectar y determinar a través de diferentes técnicas y simulaciones la formación de estructuras típicas de estas moléculas. Existen reportes de estudio de fosfolípidos soportados sobre óxido de silicio poroso [45-49]. Otros reportan el uso de silicio mesoporoso para soportar una monocapa de lípidos en las superficies de los poros, seguido de un autoensamblado de lípidos para formar bicapas lipídicas [48]. Sin embargo, no se han encontrado estudios sobre la formación de bicapas lipídicas dentro de los poros de silicio macroporoso, siguiendo las paredes de los poros formando nano- o microtubos de lípidos.

Organización de la tesis

La organización de esta tesis consta de cuatro partes principales. En la primera parte de este trabajo se detalla el proceso de obtención y optimización de la fabricación de AAPN, en base a la caracterización tanto estructural como óptica. Parte de la caracterización, con imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se hicieron en Tarragona, España, mediante una colaboración y estancia de trabajo en el Departamento de Ingeniería Electrónica de la Universidad Rovira i Virgili.

En la segunda parte se expone el diseño y evaluación de una estructura formada por multicapas de SP alternadas con la AAPN estudiada, de manera que combine las características más atractivas de cada material para producir estructuras fotónicas híbridas, que funcionen como un filtro selectivo. Esta etapa se realizó en conjunto con Luisa Cenchá, Claudia Antonio Hernández y Raúl Urteaga, que concluyó con una publicación de los resultados obtenidos [50].

En la tercera parte se describe el proceso de obtención de nanohilos de Ni utilizando la AAPN como molde fabricando un sistema nanocompuesto, la caracterización del mismo y el estudio de sus propiedades magnéticas a diferentes temperaturas, así como su funcionalidad práctica para estimar información sobre la matriz que compone el sistema. Una importante parte de la caracterización y discusión de resultados se realizó en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas, CAB como parte de una colaboración con Carlos A. Ramos, del Instituto Balseiro. Los resultados fueron enviados publicados en una revista internacional [51] y actualmente se encuentra otro trabajo en referato.

La cuarta parte, consta de la preparación de sustratos de SMP, funcionalizados, para luego ser incubados con una suspensión de liposomas de fosfolípidos, donde se buscó estudiar la distribución de los lípidos dentro de los poros, para generar un sistema de estudio de lípidos confinados como bicapas lipídicas. Esta última parte se realizó en colaboración con Xairo León y Edith Osorio en el IFIS-LITORAL y con Pablo Rodi en el Departamento de Física de la FCB. Los resultados dieron lugar a una publicación enviada a una revista internacional [52].

En el Capítulo II se describen las principales características, modelos y metodología de formación y crecimiento de poros de los dos materiales utilizados en esta tesis, la alúmina porosa y el silicio poroso nanoestructurado. Contiene una breve introducción sobre el desarrollo de este tipo de materiales nanoestructurados. Además, se exponen las principales propiedades ópticas y el tipo de estructuras posibles de construir con estos materiales, que luego fueron aplicadas y estudiadas durante la tesis.

En el capítulo III se analizan las diferentes condiciones tenidas en cuenta para la preparación de alúmina porosa. Se describe la metodología de medición utilizada para caracterizar las propiedades ópticas y estructurales de las membranas de alúmina porosa junto a los resultados y discusión de los mismos.

En el Capítulo IV se describe la metodología para diseñar y fabricar microcavidades ópticas híbridas, combinando diferentes materiales porosos para obtener la secuencia óptima necesaria para producir un filtro selectivo de alta transmisión. Se presenta el proceso de acoplamiento de membranas de silicio poroso con alúmina porosa y la caracterización del sistema y discusión de los resultados.

En el capítulo V se desarrolla el marco teórico para estudiar las propiedades de un sistema magnético. Se expone en forma detallada la metodología de fabricación y medición del sistema formado por nanohilos de níquel usada en esta tesis. Se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización magnética y estructural del sistema formado por nanohilos de níquel en alúmina porosa, sin el sustrato de Aluminio, a diferentes temperaturas. El sistema que se presenta es un modelo mejorado y más simple para estudiar los efectos magnetoelásticos que sufre el sistema cuando se reduce la temperatura. Mediante mediciones de difracción de rayos X en función de la temperatura, se obtuvo una medida directa de los parámetros de red del Ni. A partir de estos datos se plantea un método que permite caracterizar de forma indirecta lo que ocurre en la matriz de alúmina al disminuir la temperatura.

En el Capítulo VI se estudia la introducción de lípidos en silicio macroporoso. Se detalla la metodología para funcionalizar la matriz de manera de lograr la adsorción del extremo polar de los fosfolípidos en la superficie de los poros. Se describe la molécula orgánica usada, su preparación, el proceso de introducción en el silicio macroporoso y el método para estudiar la distribución que toman dentro de los poros.

En el Capítulo VII se exponen las conclusiones relevantes que se han alcanzado en el presente trabajo, se describen los problemas surgidos durante su realización y se proponen nuevas perspectivas para la realización de futuros estudios, sobre los sistemas estudiados o relacionados e estos.

Referencias

1. L.N. Acquaroli, R. Urteaga, and R.R. Koropecski, *Sensors & Actuators: B. Chemical* 149, 189 (2010).
2. E. Osorio, R. Urteaga, H. Juárez, R.R. Koropecski. *Sensors and Actuators B* 213 164 –170 (2015).
3. H. Masuda and K. Fukuda. *Science*. New York, 268, 1466 (1995).
4. Y. Lei, W. Cai, and G. Wilde, *Progress in Materials Science* 52, 465 (2007).
5. H. Masuda. In *Ordered Porous Nanostructures and Applications*, editado por R.B. Wehrspohn. Springer (2005), pp. 37–55.
6. M. Vázquez, A. Asenjo, W.O. Rosa, I. Mínguez, M. Im, and P. Fischer, *The Open Surface Science Journal* 4, 65 (2012).
7. S. Pathak y M. Sharma. *Journal of Applied Physics* 111, 07E331 1 (2012).
8. E. Kristina y M. Pitzschel, *Magnetic Nanowires and Nanotubes with Modulated Diameters Dissertation*, Universität Hamburg, 2012.
9. R. Inguanta, G. Ferrara, S. Piazza, y Carmelo Sunseri, *Chemical Engineering Transactions* 24, 199 (2011).
10. M.D. Dickey, E.A. Weiss, E.J. Smythe, R.C. Chiechi, F. Capasso, y G.M. Whitesides. *ACS Nano* 2, (2008).
11. H. Masuda, M. Yotsuya, M. Ishida. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998, 37, L1090.

12. O. Jessensky. PhD Thesis, Martin-Luther-University of Halle, Germany 1997.
13. V. Caboni, Italian Patent 339 232, 1936. W. Sautter, G. Ibe, J. Meier, Aluminium 1974, 50, 143.
14. K.Nielsch, R.B.Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S.F. Fischer, H. Kronmüller, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1360.
15. D. Al Mawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, J. Appl. Phys. 1991, 70, 4421., F. Li, R. M. Metzger, W. D. Doyle, IEEE Trans. Magn. 1997, 33, 3715.
16. A. Tager, J. M. Xu, M. Moskovits, Phys. Rev. B 1997, 55, 4530.
17. F. E. Kruis, K. Nielsch, H. Fissan, B. Rellinghaus, E. F. Wasserman, Appl. Phys. Lett. 1998, 73, 547.
18. E. Wäckelgård, J. Phys.: Cond. Matter 1996, 8, 5125.
19. D. Navas, K.R. Pirota, P. Mendoza Zelis, D. Velázquez, C. A. Ross, y M. Vázquez. J. Appl.Phys. 103, 07D523 (2008)
20. C.A. Ramos, E Vassallo Brigneti, E. De Biasi, y M. Vázquez. In: Nanowires - Fundamental Research, Chapter. Editado por Abbass Hashim, IntechOpen ISBN: 978-953-307-327-9 (2011).
21. M. Whitney, J.S. Jiang, P.C. Searson, Y C.L. Chien. Science 261 (1993), 1316.
22. D. Sellmyer, J. Zheng y R. Skomski. J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001), R433.
23. M. Vázquez, M. Hernández-Velez, K.A. Pirota, A. Asenjo, D. Navas, J. Velázquez, P. Vargas, Y C.A. Ramos. Eur. Phys. J. B 40 (2004), 489.
24. S. Dubois y J. Colin. Phys Rev. B, 61 (2000), 14315-14318.
25. E. C. Vassallo Brigneti (2008). Tesis Doctoral (June 2009) pp 1-186, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo.
26. F. Meneses, S. E. Urreta, J. Escrig, P. G. Bercoff. Temperature dependence of the effective anisotropy in Ni nanowire arrays. Current Applied Physics 18 (2018) 1240–1247.
27. L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," Appl. Phys. Lett., vol. 57, no. 10, p. 1046, 1990.
28. G. Vincent, "Optical properties of porous silicon superlattices Optical properties of porous silicon superlattices," Applied Physics Lett., vol. 64, p. 2367, 1994.
29. M. G. Berger, C. Dieker, M. Thönissen, L. Vescan, H. Lüth, H. Münder, W. Theiß, M. Wernke, and P. 9Grosse, "Porosity superlattices: a new class of Si heterostructures," J. Phys D Appl. Phys, vol. 27, pp. 1333–1336, 1994.
30. F. A. Harraz, M. S. Salem, T. Sakka, and Y. H. Ogata, "Hybrid nanostructure of polypyrrole and porous silicon prepared by galvanostatic technique," Electrochim. Acta, vol. 53, pp. 3734–3740, Apr. 2008.
31. M. A. Krepker and E. Segal, "Dual-Functionalized Porous Si/Hydrogel Hybrid for Label-Free Biosensing of Organophosphorus Compounds," Anal. Chem., vol. 85, p. 7353–7360, 2013.
32. Santos, T. Kumeria, and D. Losic, "Nanoporous Anodic Alumina: A Versatile Platform for Optical Biosensors," Materials (Basel)., vol. 7, pp. 4297–4320, 2014.
33. Mutalib, M. D. Jani, D. Losic, and N. H. Voelcker, "Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications," Prog. Mater. Sci., vol. 58, pp. 636–704, 2013.
34. G. Barillaro, "Porous Silicon Optical Biosensors," in Handbook of Porous Silicon, L. Canham, Ed. Netherlands: Springer, 2014, p. 845.
35. G. Shtenberg and E. Segal, "Porous Silicon Optical Biosensors," in Handbook of porous silicon, Leigh Canham, Ed. Springer, 2014, p. 857.
36. M. J. Sweetman and N. H. Voelcker, "Chemically patterned porous silicon photonic crystals towards internally referenced organic vapour sensors," RSC Adv., vol. 2, no. 11, p. 4620, 2012.
37. M. Ghulinyan, C. J. Oton, G. Bonetti, Z. Gaburro, and L. Pavesi, "Free-standing porous silicon single and multiple optical cavities Free-standing porous silicon single and multiple optical cavities," J. Appl. Phys., vol. 93, no. 12, p. 9724, 2003.
38. M. White and X. Fan, "On the performance quantification of resonant refractive index sensors," Opt. Express, vol. 16, no. 2, pp. 1020–1028, 2008.
39. G. Léron del, R. Romestain, and S. Barret, "Roughness of the porous silicon dissolution interface," J. Appl. Phys., vol. 81, no. 9, p. 6171, 1997.
40. P. J. Reece, G. Léron del, W. H. Zheng, and M. Gal, "Optical microcavities with subnanometer linewidths based on porous silicon," Appl. Phys. Lett., vol. 81, no. 26, p. 4895, 2010.

41. G. Sulka and K. Hnida, "Distributed Bragg reflector based on porous anodic alumina fabricated by pulseanodization," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 75303, 2012.
42. T. Kumeria, M. M. Rahman, A. Santos, J. Ferré-Borrull, L. F. Marsal, and D. Losic, "Structural and optical nanoengineering of nanoporous anodic alumina rugate filters for real-time and label-free biosensing applications," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 3, pp. 1837–44, 2014.
43. L. Canham, *Handbook of Porous Silicon*, Springer International Publishing Switzerland, 2014. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6.
44. Smirnov, O. G. Poluektov, Substrate-Supported Lipid Nanotube Arrays, *J. Am. Chem. Soc.* 125(28)(2003) 8434-8435. DOI: 10.1021/ja0349406.
45. E. Reimhult, K. Kumar, Membrane biosensor platforms using nano- and microporous supports, *Trends in Biotechnology*, 26(2) (2008) 82-89. DOI:10.1016/j.tibtech.2007.11.004.
46. L. Forzani, F.A. Garcés, R.D. Arce, P.M. Rodi, M.C.G. Passeggi, A.M. Gennaro, R.R. Koropecski, Nanocomposites based on ordered porous membranes to study lipid bilayers phase transition. *Anales AFA*, 25 (3) (2014) 108-115.
47. Steinem, Chapter 3 Pore-Suspending Membranes on Highly Ordered Porous Alumina and Porous Silicon Substrates: Preparation, Characterization, and Application Silicon Substrates: Preparation, Characterization, and Application, *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes*, 7 (2008) 59-78. DOI:10.1016/S1554-4516(08)00003-3.
48. E. Tenenbaum, N. Ben-Dov, and E. Segal, Tethered Lipid Bilayers within Porous Si Nanostructures: A Platform for (Optical) Real-Time Monitoring of Membrane-Associated Processes, *Langmuir*, 31(18) (2015) 5244-5251. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00935.
49. M.R. Nussio, G. Oncins, I. Ridelis, E. Szili, J.G. Shapter, F. Sanz, and N. H. Voelcker, Nanomechanical Characterization of Phospholipid Bilayer Islands on Flat and Porous Substrates: A Force Spectroscopy Study, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 10339-10347. DOI: 10.1021/jp811035g.
50. L. G. Cenchá, C. Antonio Hernández, L. Forzani, R. Urteaga, and R. R. Koropecski. *J. of Appl. Phy.* 123, 183101 (2018); doi: 10.1063/1.5027073.
51. L. Forzani, C. A. Ramos, E. Vassallo Brigneti, A. M. Gennaro, R.R. Koropecski. Negative thermal expansion of nanoporous anodic aluminum oxide membranes. *Applied Physics Letters*, en prensa (doi: 10.1063/1.5074083).
52. X. León; A.M. Gennaro; P.M. Rodi; L. Forzani; M. Pacio; H. Juárez; E. Osorio; R.R. Koropecski. *Thin Solid Films* 672, 120–125 (2019).

CAPÍTULO II

Semiconductores y aisladores nanoestructurados

Introducción

Un nanomaterial es un material que posee al menos una dimensión del orden de 100 nm o aún menor, con un efecto dominante en el comportamiento del material o dispositivo [1]. Este tipo de materiales existen desde hace siglos. Se han encontrado nanopartículas en pinturas de vitrales de iglesias que datan de miles de años. A partir de la década de los 40' del siglo pasado con el invento del microscopio electrónico de transmisión fue posible observar estos sistemas a escalas nanométricas. En el año 1959 Richard Feynmann advirtió sobre la posibilidad de manipular la materia átomo a átomo. Luego de la comercialización de microscopios electrónicos de barrido a partir de 1965, y después de la invención de los microscopios de efecto túnel en 1981 y de fuerza atómica en 1982 esto se hizo realidad permitiendo la investigación y el desarrollo de la nanociencia y de la nanotecnología.

Dentro de los nanomateriales es posible hacer una clasificación según se restrinja una, dos o tres dimensiones. Al reducir drásticamente una dimensión, el material tiende a comportarse como un plano y sus propiedades son gobernadas por las dos dimensiones restantes, es decir se forma un nanomaterial que se comporta como bidimensional, por ejemplo una película delgada. Si se restringen dos dimensiones, el material se comporta como un nanohilo y sus propiedades son controladas unidimensionalmente por la dirección paralela al eje principal del nanohilo. Y si se reduce el material en sus tres direcciones, el material se comporta como una nanopartícula puntual de dimensión cero. Estas situaciones producen confinamiento cuántico que otorga al material propiedades ópticas y electrónicas particulares.

Por otro lado están los materiales masivos nanoestructurados, que simplemente llamaremos materiales nanoestructurados, cuyas propiedades dependen de su morfología. Son materiales que se encuentran en cantidades volumétricas masivas y poseen una estructura con escala nanoscópica. Dentro de este tipo de materiales se encuentran los materiales porosos nanoestructurados. Debido a la nanoestructura pueden poseer confinamiento cuántico y lo interesante de estos materiales es que si se los prediseña adecuadamente es posible fabricarlos a medida con respuestas ópticas específicas.

Los métodos para fabricar materiales nanoestructurados se pueden clasificar según si su producción siguió la aproximación *bottom-up* o *top-down*. En la aproximación *bottom-up* se parte de unidades pequeñas de dimensiones atómicas o moleculares que se ensamblan ya sea mediante un principio físico o una fuerza externa aplicada para generar un sistema más grande y más organizado. Por otro lado, en la aproximación *top-down* el proceso comienza con una pieza grande y, posteriormente, utiliza herramientas más finas para crear estructuras correspondientemente más pequeñas.

El interés en los materiales nanoestructurados surge al encontrar diferentes e interesantes propiedades respecto al material masivo, en general, debido al aumento de la relación de superficie-volumen, produciéndose cambios importantes de sus propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas. Por ejemplo en el caso del silicio –semiconductor de gap indirecto- estos efectos conducen a que pierda sentido la regla de selección del cuasimomento por un lado, y al aumento de la banda prohibida dependiente del tamaño de las nanoestructuras. Ambos efectos tienen consecuencias en propiedades ópticas y eléctricas del material nanoestructurado con importantes aplicaciones, por ejemplo permite desarrollar la fotónica del silicio, de enorme importancia a la hora de aumentar el grado de integración de los circuitos integrados más allá de los límites impuestos por la transmisión de información entre componentes por medio de corrientes de electrones. Otros nanomateriales como los nanotubos o nanofibras de carbono poseen propiedades mecánicas extremas. La posibilidad de prediseñar nanomateriales para que presenten propiedades específicas es una de las características más interesantes de estos materiales.

De esta manera los semiconductores nanoestructurados presenten características potenciales para la fabricación de dispositivos en variadas áreas tecnológicas, como la producción de sensores, en celdas solares, y en áreas de la nanoelectrónica, entre otras [2-5]. Es por esta razón, que el estudio y comprensión de las propiedades físicas de estos materiales se vuelve de sumo interés.

Dentro del amplio campo de los materiales nanoestructurados, el silicio poroso y la alúmina porosa son dos materiales muy interesantes que se pueden fabricar relativamente fácil por anodizado electroquímico. El silicio poroso es un material semiconductor nanoestructurado. En el caso de la alúmina porosa, se trata más específicamente de un aislador nanoestructurado, por su amplia banda prohibida y una movilidad muy baja de portadores. Tanto el silicio poroso y la alúmina porosa poseen una gran área superficial y sus poros están conectados con el ambiente. Estas propiedades los hacen ideales para absorber moléculas presentes en el entorno, lo que produce una variación de su índice de refracción efectivo. Además la gran superficie específica puede ser muy reactiva al interactuar con el ambiente. Estas propiedades han sido aprovechadas para obtener sensores químicos y biológicos [6-7] basados en propiedades fotónicas. Además, su preparación y la modificación de sus parámetros

estructurales es relativamente simple y económica, lo que los hace ideales para fabricar nanocompuestos, por introducción de distintos materiales en los poros que pueden formarse con diversos tamaños, distancia entre ellos, geometría de los mismos, etc.

Alúmina anódica porosa nanoestructurada

Descripción de la estructura

El anodizado de aluminio es un proceso industrialmente usado desde principios del siglo pasado para numerosas aplicaciones debido a que confiere dureza y resistencia al desgaste del material, y permite su coloración efectiva. El crecimiento de capas de óxido de aluminio mediante la aplicación de voltajes anódicos usando un electrolito específico ha sido tema de gran interés desde hace muchos años. Estas capas de óxido se pueden clasificar en dos tipos: capa tipo barrera y capa porosa. En la Figura 2.1 se muestra una imagen esquemática de la estructura de la alúmina anódica porosa donde se pueden distinguir las dos capas.

La capa tipo barrera se caracteriza por tener una baja conductividad electrónica, pero una alta conductividad iónica [8-10]. El espesor de esta capa se controla a través de la temperatura del electrolito y del voltaje aplicado. El máximo espesor que puede alcanzar está restringido por un voltaje por debajo del valor de la tensión de ruptura del óxido.

Por otro lado, la capa porosa se forma debido a que el electrolito tiene una acción importante sobre la película de óxido, provocando cierto grado de solubilidad. Es decir, la propiedad de solubilidad es una condición necesaria para generar porosidad en la interfaz óxido-electrolito. La película se forma en soluciones acuosas de ciertos ácidos, y su espesor depende de la densidad de corriente, la duración del proceso y de la temperatura del anodizado. El espesor de la capa porosa puede ser mucho mayor que el de la capa tipo barrera. Generalmente son capas de espesores uniformes [8-10].

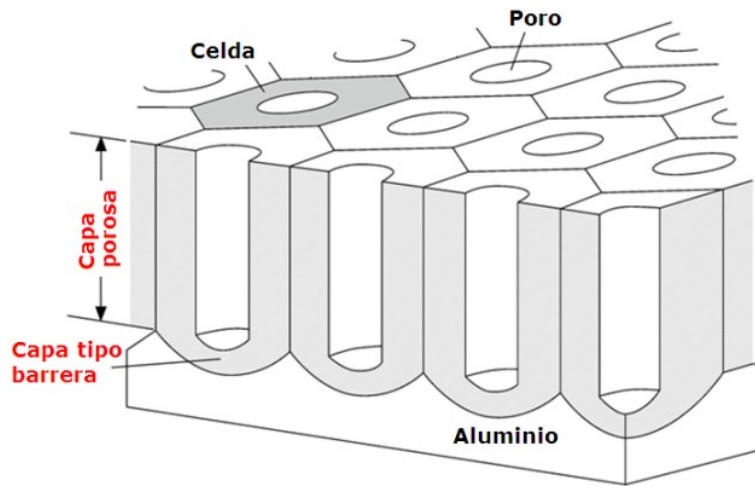


Figura 2.1. Estructura esquemática de la alúmina anódica porosa donde se observa las celdas hexagonales conteniendo cada una un poro central. Se puede distinguir la capa porosa y la capa tipo barrera.

Mecanismo de formación

El primer modelo de estructura de la capa porosa fue propuesto por F. Keller y colaboradores [11] en los años cincuenta del siglo pasado. Mediante microscopía electrónica determinaron que se trataba de una estructura ordenada de empaquetamiento compacto y de celdas hexagonales, cada una de ellas conteniendo un poro central, aproximadamente cilíndrico, perpendicular al sustrato de aluminio y separado de éste por una capa tipo barrera (Figura 2.1). Los poros pueden tener una gran relación de aspecto.

El crecimiento del óxido poroso incluye cuatro etapas fácilmente distinguibles al observar la corriente en función del tiempo durante el proceso de anodizado (Figura 2.2). Al comenzar el anodizado electroquímico del sustrato de aluminio, en la primer etapa se produce la formación de una capa tipo barrera compacta de espesor uniforme de óxido de aluminio (Figura 2.2-I). Las películas planas de alúmina en soluciones ácidas ($\text{pH} < 6$) son inestables y generan óxidos porosos, que bajo determinadas condiciones puede producir una estructura de celdas ordenadas. Durante la segunda etapa se desarrollan fisuras relativamente finas sobre la interfaz óxido-electrolito (Figura 2.2-II). Luego comienza la formación de los poros no ordenados como el resultado de la propagación de estas fisuras individuales a través del óxido formado. Los extremos internos de los poros (fondo de los poros) son más anchos que el extremo cercano a la superficie (Figura 2.2-III). Finalmente se alcanza el estado estacionario y con las condiciones adecuadas, la estructura porosa evoluciona hacia una matriz auto-

ordenada, de celdas cilíndricas, estrechamente empaquetadas, cada una conteniendo un poro central (Figura 2.2-IV).

El arreglo auto-organizado de poros vecinos en matrices hexagonales sobre el óxido, puede ser explicado por una 'interacción repulsiva' entre los poros durante su crecimiento que luego resulta en un crecimiento estacionario de los poros [10].

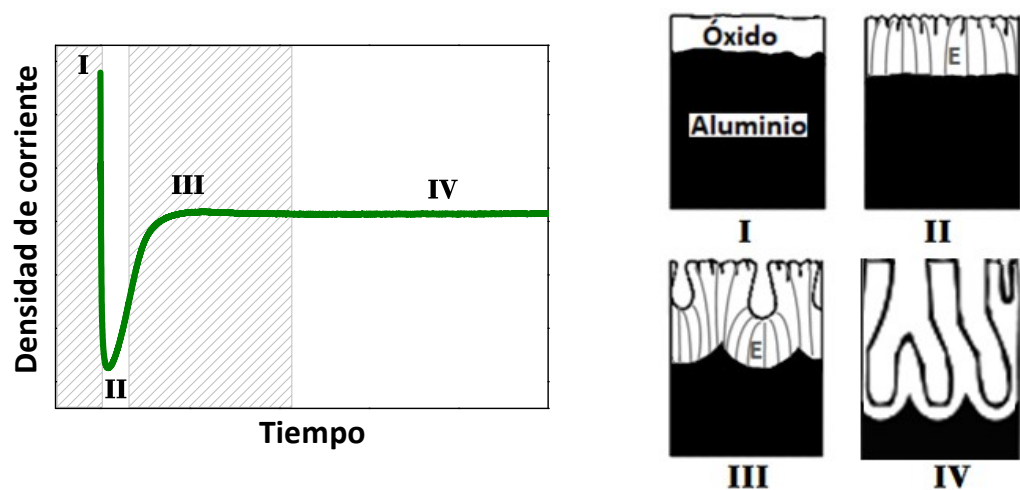


Figura 2.2. Proceso de formación del óxido. Izquierda: Curva esquemática densidad de corriente en función del tiempo durante un anodizado electroquímico. Derecha: (I): Formación de la barrera compacta inicial. (II): Comienza la disolución inhomogénea del óxido. (III): El campo eléctrico se intensifica en la interfaz óxido-electrolito. (IV): El espesor de la capa barrera permanece constante durante el resto del anodizado.

El campo eléctrico aplicado en las interfaces metal-óxido y óxido-electrolito juega un rol fundamental en el proceso. La distribución del campo eléctrico en la capa barrera ondulada de la interfaz óxido-electrolito es inhomogénea tanto lateralmente como hacia adentro del óxido. La dependencia con la profundidad surge debido a que no es una capa plana y por la presencia de cargas espaciales acumuladas en el óxido durante el crecimiento [12]. Estas cargas alcanzan su valor máximo cuando aparecen fisuras en la capa barrera, causadas por la aparición de impurezas aniónicas en la capa de óxido más externa. La distribución lateral del campo eléctrico, es decir a lo largo de las paredes de los poros, también es inhomogénea. El campo máximo se concentra en el centro del poro y decrece hacia las paredes debido a que la trayectoria de la corriente, y por tanto su resistencia, es mínima en el centro.

De esta manera la estructura porosa crece con el eje principal de los poros perpendicular a la superficie por la disolución de óxido al intensificarse el campo eléctrico en la interfaz óxido-electrolito y por el crecimiento del óxido en la interfaz metal-óxido [13-14].

El efecto elástico por el cambio de volumen en la oxidación puede jugar un papel importante para la formación del arreglo hexagonal de poros. Dado que la densidad atómica de aluminio en la alúmina es dos veces más bajo que en aluminio metálico, se originan fuerzas entre poros vecinos posiblemente por la tensión mecánica asociada a la expansión durante la formación de óxido en la interfaz metal-óxido. Puesto que la oxidación tiene lugar en todo el fondo de los poros de forma simultánea, el material sólo puede expandirse en dirección vertical. Por otro lado los iones Al^{+3} son móviles en el óxido bajo el campo eléctrico y los que alcanzan la interfaz óxido-electrolito son incorporados a la solución sin contribuir a la formación del óxido. Además en la interfaz óxido-electrolito ocurre la reacción de hidratación de la capa de óxido generando la disolución y afinamiento del óxido [10].

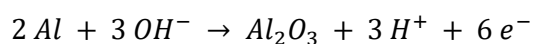
Durante el proceso de anodizado existe una competencia entre la velocidad de crecimiento de la capa en la interfaz óxido-metal y la de la disolución de la interfaz óxido-electrolito para la formación de los poros. En el comienzo del proceso de anodizado, la velocidad de crecimiento de la capa de óxido es mayor a la de formación de poros. Luego las dos interfaces (electrolito-óxido y óxido-aluminio) alcanzan un estado estacionario en el que evolucionan a la misma velocidad por lo que el espesor de la capa barrera se mantiene constante durante el crecimiento de los poros, siempre que el voltaje aplicado se mantenga constante. Es decir, se integra oxígeno formando alúmina en la interfaz óxido-metal y en simultáneo se disuelve óxido de la interfaz óxido-electrolito. Así la barrera mantiene su espesor pero va "penetrando" el aluminio, haciendo que aumente la longitud de los poros. El proceso requiere del transporte de iones a través de la capa barrera.

En 1995 Masuda y colaboradores [8] desarrollaron un proceso de anodizado en dos etapas para preparar películas de alúmina porosa nanoestructurada auto-organizada con poros muy ordenados en dominios del orden del micróon. Dado que durante el primer anodizado los poros crecen aleatoriamente sobre la superficie y luego de un largo periodo se auto-ordenan, si se remueve la capa de óxido generada durante esta primera etapa, sobre la superficie resultante en el aluminio quedan premarcadas como concavidades las posiciones auto-ordenadas de los poros de la capa disuelta. Luego en una segunda etapa de anodizado, los poros crecen siguiendo estas marcas, por lo que la capa porosa se forma desde el comienzo siguiendo un orden. Este método fue un gran avance para la fabricación de matrices de alúmina porosas y el estudio de sus aplicaciones, ya que fue posible obtener membranas auto-ordenadas mediante un proceso relativamente sencillo y económico.

Modelo matemático - Velocidades de crecimiento

Varios autores han tratado de explicar cómo se produce la formación de la capa porosa y las reacciones químicas que ocurren durante el anodizado electroquímico pero hasta el momento no es un proceso completamente conocido. A continuación se plantea un modelo simple para la formación espontánea de poros en un óxido anódico, planteado por Parkhutik y Shershulsky [14]. En este modelo la capa porosa se estudió desde el punto de vista de la inestabilidad del crecimiento de las dos interfaces, metal-óxido y óxido-electrolito, llamadas ζ_1 y ζ_2 respectivamente como se observa en la Figura 2.3. La interacción entre estas es una característica muy importante.

Si bien el proceso detallado de las reacciones químicas que ocurre durante la oxidación anódica de aluminio no está bien claro, la reacción



ocurre en la interfaz metal-óxido, y luego la alúmina se disuelve químicamente en la interfaz óxido-electrolito en simultáneo mientras crece el óxido. Como resultado de esta reacción química, las interfaces que se esquematizan en la Figura 2.3.b) se mueven hacia abajo.

Las velocidades de la reacción química dependen del voltaje en la interfaz. La corriente eléctrica es inducida por las reacciones químicas. Un modelo de dinámica simple para las interfaces metal-óxido y óxido-electrolito define las posiciones de las dos interfaces como $\zeta_1(x,t)$ y $\zeta_2(x,t)$ respectivamente.

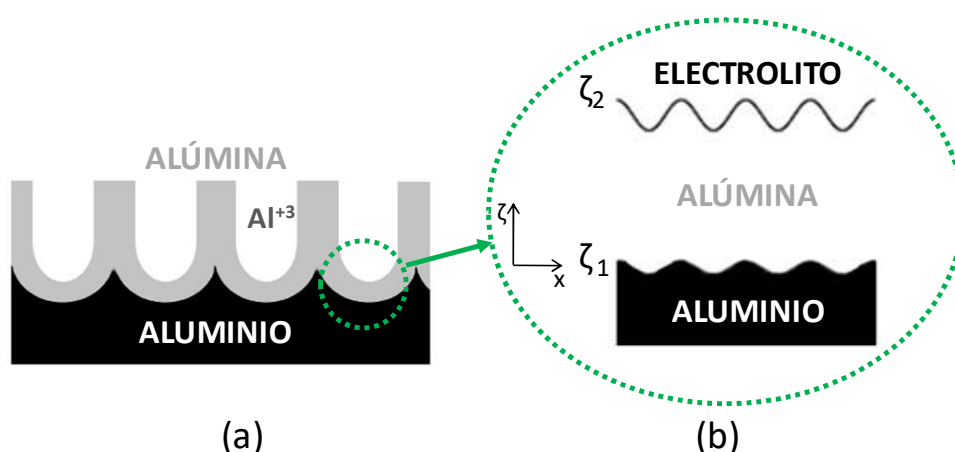


Figura 2.3. (a) Representación esquemática de los poros en la alúmina. (b) Dos interfaces de aluminio-alúmina y alúmina-electrolito [15].

El potencial eléctrico respecto al cátodo es denotado como ϕ . El voltaje en el ánodo resulta $\phi = V$, es decir en la primera interfaz ζ_1 . El potencial eléctrico satisface la ecuación $\nabla^2 \phi = 0$.

La velocidad de crecimiento de la primera interfaz ζ_1 es

$$\frac{d\zeta_1}{dt} = -aE \quad (2.1)$$

donde E es el campo eléctrico, $a > 0$ es un coeficiente Farádico multiplicado por la conductividad del óxido. Parkhutik y Shershulsky [14] propusieron un modelo para la velocidad de la segunda interfaz ζ_2

$$\frac{d\zeta_2}{dt} = -\alpha_0 \exp(k_d E_e) + \beta_0 \exp(k_o E_e) \quad (2.2)$$

donde α_0 , k_d , β_0 y k_o son los coeficientes para la disolución y para oxidación.

Partiendo de este sistema de ecuaciones es posible describir el proceso de formación de la estructura porosa de la manera más general y permite modelar las características generales de la formación de estructuras porosas.

Descripción general del proceso de fabricación de AAPN

El proceso para la fabricación de AAPN se esquematiza en la Figura 2.4, donde se mencionan seis pasos para obtener la membrana ordenada. Podemos observar, luego del primer anodizado, la formación de los poros desordenados y en la interfaz óxido-metal una configuración ordenada "*close-packed*". Después de remover el óxido (proceso de decapado) y comenzar el segundo anodizado, los poros evolucionan en profundidad de manera ordenada, formando cilindros con una relación de aspecto que puede ser muy grande.

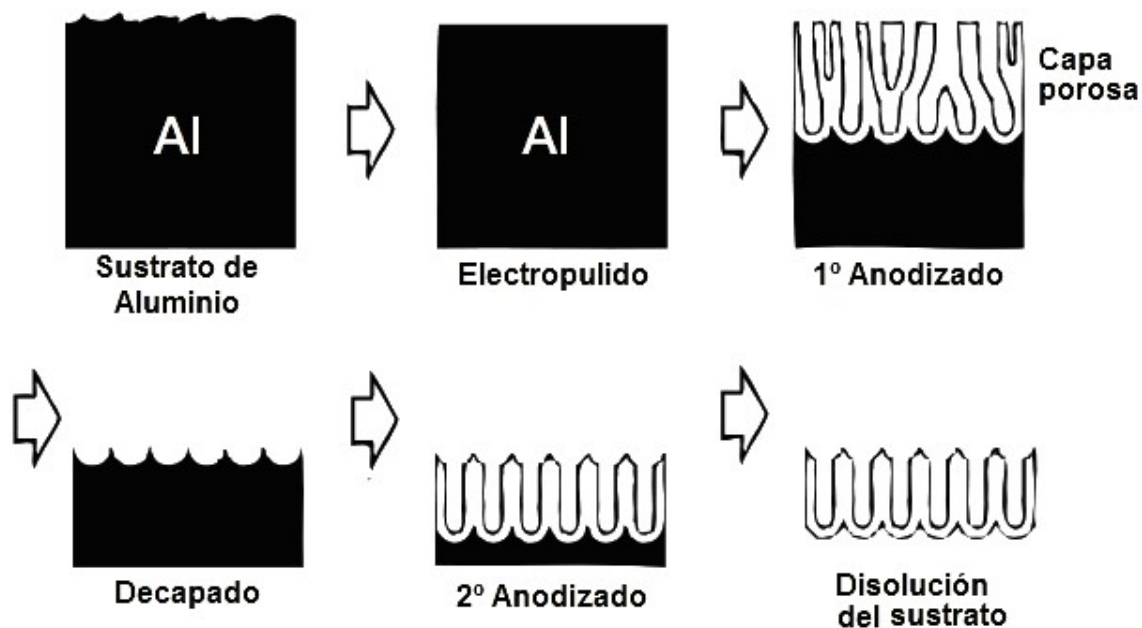


Figura 2.4: Diagrama esquemático del proceso de anodizado de dos etapas para la fabricación de alúmina porosa anódica.

Al observar una curva de corriente en función del tiempo durante este primer anodizado (Figura 2.5) se encuentra que al comienzo la corriente disminuye indicando la formación de la capa barrera uniforme. Posteriormente se alcanza un mínimo de corriente cuando se produce la formación de poros sobre la capa barrera, a partir de este mínimo la corriente aumenta y se estabiliza asintóticamente según una función que contiene una exponencial hasta llegar a un valor estacionario correspondiente a la corriente de crecimiento de los poros.

El siguiente paso para la formación de una película porosa autoensamblada es eliminar la capa de óxido formada en el primer anodizado mediante un ataque químico. La remoción de este óxido deja sobre el sustrato la huella premarcada para un posterior anodizado. Este segundo anodizado, que puede ser más corto, produce nanoestructuras de alúmina porosa ordenada.

El diámetro de las celdas depende de diferentes factores como la composición del electrolito utilizado, el voltaje aplicado, el tiempo de anodizado y la temperatura del proceso. De esta forma es posible controlar la morfología de estas películas. Por ejemplo para obtener diámetros de poros grandes es necesario utilizar voltajes altos usando ácido fosfórico, mientras que se desarrollan poros de pequeño diámetro si se utiliza un voltaje más bajo y ácido sulfúrico como electrolito.

Si se comparan las curvas de corriente en función del tiempo del primer anodizado con la del segundo, se pueden observar que para el segundo anodizado el tiempo necesario para alcanzar el régimen de corriente constante es menor que para el primer anodizado y el mínimo de corriente es mayor para el segundo anodizado que para el primero.

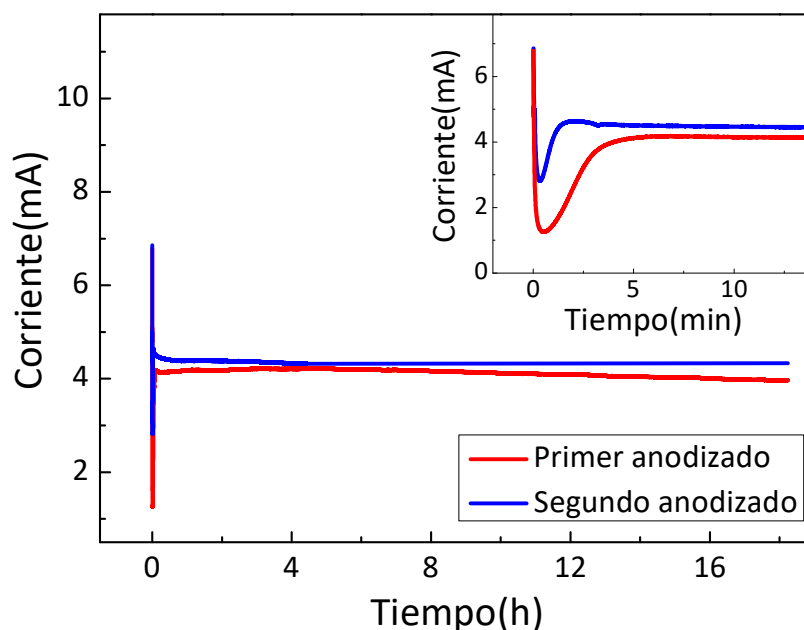
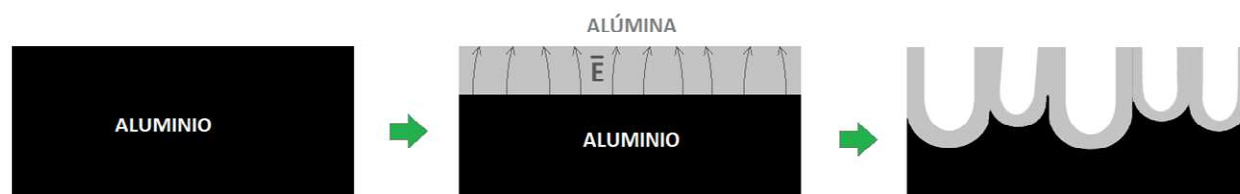


Figura 2.5 Curvas de corriente en función del tiempo para el primer (rojo) y segundo (azul) anodizado obtenidas en el laboratorio. Las condiciones de trabajo fueron: sustrato de Al de 99,999% de pureza; anodizados a 40 V, 20 h, con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0.3 M, a 7 °C.

El primer anodizado tarda más tiempo que el segundo en alcanzar la condición de estado estacionario simplemente debido a que el segundo anodizado comienza a formarse sobre el sustrato de aluminio pre-marcado por las huellas que dejaron los poros formados durante el primer anodizado. Sobre esta superficie texturizada en forma cóncava la resistencia es más baja y el campo eléctrico se maximiza al concentrarse en el centro de esta superficie favoreciendo las condiciones para la iniciación de la formación de poros (es decir, pasar al estado III en la Figura 2.2), mientras que el primer anodizado comienza sobre una superficie plana (Figura 2.6).

PRIMER ANODIZADO



SEGUNDO ANODIZADO

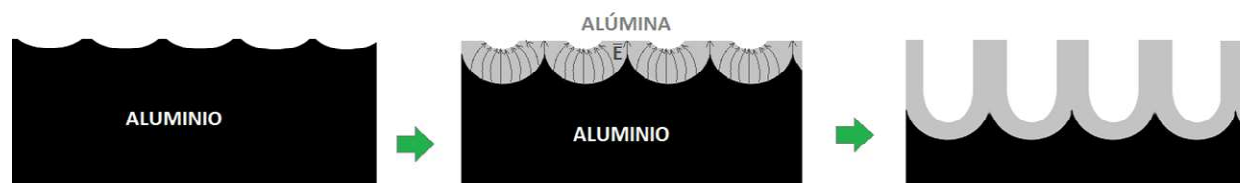


Figura 2.6. Representación esquemática de la distribución del campo eléctrico durante la iniciación de la formación de poros durante el primer y el segundo anodizado.

La temperatura juega un papel muy importante durante el proceso de anodizado, causando efectos sobre el tamaño de los poros y la distancia entre poros. Ambos parámetros disminuyen cuando aumenta la temperatura del electrolito [16].

Es interesante destacar que montar un equipo para la fabricación de este material es relativamente práctico y económico. Además, los parámetros estructurales son fácilmente moldeables obteniendo estructuras con variaciones capaces de ajustarse a las necesidades requeridas, ya sea cambiando el tamaño de poros o la distancia entre poros, producir estructuras con porosidades moduladas, utilizando la estructura como membrana autosostenida o como película sobre el sustrato. También es posible reducir el tamaño de la capa de óxido en el fondo de los poros, o diluirla completamente para permitir la conectividad en sus poros así como también funcionalizar las paredes de los poros para conferirle propiedades específicas de acuerdo a lo buscado. Por otro lado, si se premarca el sustrato de aluminio antes de fabricar la membrana es posible obtener la estructura con poros ordenados en toda la superficie. Todas estas características hacen de la AAPN un excelente material para múltiples aplicaciones en diferentes campos desde el área de catálisis, biología, electrónica, sensores ópticos, moldes para reproducir nanoestructuras rellenando los poros y luego disolviendo la matriz, o para fabricar nanocompuestos.

En los siguientes capítulos se detallará el estudio estructural y óptico de la AAPN, así como el uso de la matriz para formar parte de un sensor híbrido y para producir un nanocompuesto introduciendo en los poros material ferromagnético.

Silicio poroso nanoestructurado

Introducción

El silicio poroso se puede fabricar por métodos electroquímicos mediante la disolución anódica de silicio cristalino (c-Si) en soluciones acuosas u orgánicas que contienen flúor, por ejemplo ácido fluorhídrico (HF). En 1956 se descubrió que bajo determinadas condiciones de densidad de corriente y composición del electrolito, el silicio cristalino no se disuelve uniformemente y forma una red de poros que progresa en profundidad siguiendo preferencialmente la dirección cristalina $\langle 100 \rangle$ del silicio [17]. El trabajo no tuvo mayor trascendencia y solo generó estudios en el modelado, de silicio en aplicaciones espectroscópicas [17-20], como precursor de capas gruesas de óxido y en sensores químicos basados en capacitancia [21]. Tres décadas después, en 1990 el descubrimiento de la luminiscencia del silicio poroso [22] generó un gran interés, debido a la posibilidad de utilizar el material como fuente de luz en sistemas optoelectrónicos.

Para la síntesis del silicio poroso, se deben tener en cuenta varios factores, tales como las condiciones de anodizado, las reacciones de disolución que ocurren durante el proceso, los materiales y forma de la celda electrolítica a utilizar, entre otras. Por ejemplo, en general la reacción electroquímica requiere de la participación de huecos en el semiconductor por lo que, dado que los mismos son portadores minoritarios en el silicio tipo n se requiere la aplicación de luz cuando se usa este material para generar pares electrón-hueco, o bien la inyección de huecos mediante grandes campos. Otra propiedad es que cuando se utilizan grandes corrientes se produce un electropulido de la superficie, mientras que si se utiliza una baja corriente se puede obtener el crecimiento autolimitado de la red porosa dependiente de la densidad de corriente. Esto es así porque durante la reacción química que ocurre en el anodizado se establece una competencia entre el transporte de carga y de masa. La superficie de la oblea de partida nunca es idealmente plana, por lo que dependiendo de la magnitud del campo eléctrico en la interfase prevalece uno de los dos mecanismos y como resultado las irregularidades se profundizan, lo que favorece la creación de poros, o se atenúan produciéndose el electropulido. La transición entre ambas situaciones se manifiesta en la curva característica tensión-

corriente de la celda electrolítica como un máximo local denominado “pico de electropulido”. Estos mecanismos se esquematizan en la Figura 2.7 y se describen en la siguiente sección.

La porosidad es la fracción de volumen de poros sobre el volumen total de la capa porosa, y depende de la densidad de corriente, de la composición del electrolito y del tipo de dopado. Por ejemplo en la Figura 2.8 se muestra una curva de porosidad en función de densidad de corriente para el silicio poroso fabricado a partir de una oblea tipo p con resistividad de 1-4 mΩ.cm usando una solución 1:2 en volumen de HF (solución al 50%) y alcohol etílico absoluto.

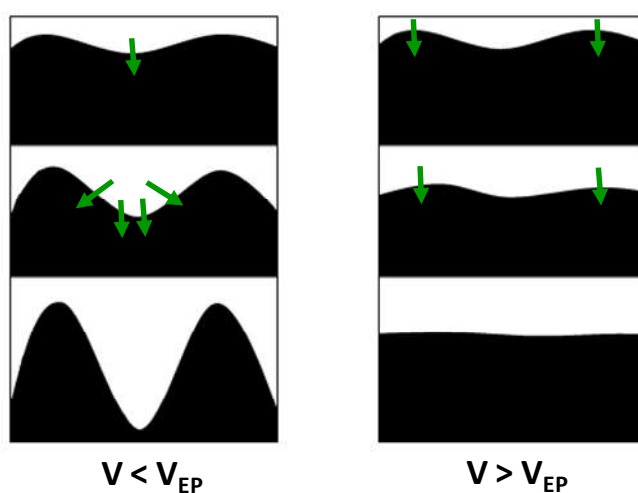


Figura 2.7. A la izquierda se representa esquemáticamente la formación de poros que ocurre cuando el voltaje aplicado es menor al voltaje del pico del electropulido. Para voltajes altos ocurre el electropulido de la superficie (derecha).

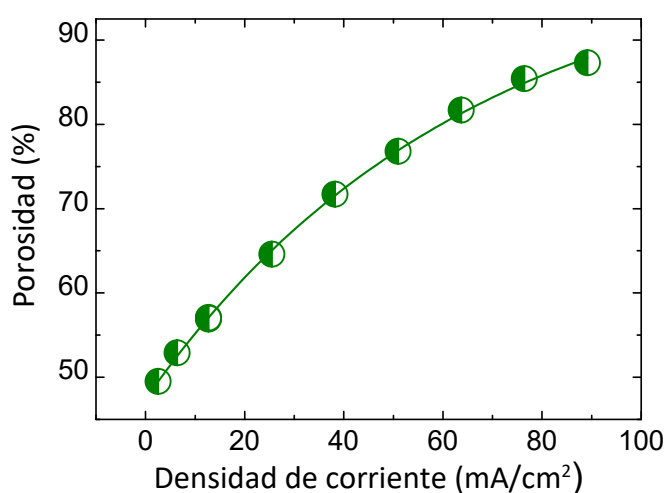
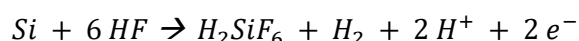


Figura 2.8. Curva de la porosidad en función de la densidad de corriente aplicada en el proceso de anodizado de una oblea de silicio tipo p con resistividad de 1-4 mΩ.cm. A mayor densidad de corriente, mayor porosidad [23].

Mecanismo de disolución de silicio

Cuando el proceso de anodizado electroquímico del silicio ocurre en un medio que contiene flúor, el transporte de carga cambia en la interfase entre el electrolito y el silicio y tiene lugar una reacción química. En el silicio los portadores son electrones o huecos mientras que en el electrolito son iones. Se han propuesto diferentes explicaciones sobre el mecanismo de disolución de silicio. En general se acepta que los portadores positivos (huecos) son necesarios para la evolución de los poros y durante el electropulido. La reacción que ocurre durante la preparación de silicio poroso es



Y durante el electropulido la reacción es la siguiente



Durante la porosificación el producto más estable de la reacción en solución de HF es H_2SiF_6 o alguna de sus formas ionizadas. El silicio dispone de cuatro electrones y durante la formación de los poros solo dos electrones participan a través de una transferencia de carga interfacial, mientras que los dos restantes promueven la reducción del ión H^+ y la formación de hidrógeno gaseoso. Durante el electropulido en cambio los cuatro electrones disponibles en la reacción son químicamente activos [24].

El mecanismo de disolución más aceptado hasta el momento se basa en la interacción de una superficie con el electrolito, su oxidación con captura de huecos y subsecuente inyección electrónica que conduce al estado de oxidación divalente del silicio, generando especies de Si^{2+} . Los enlaces de hidruro de silicio pasivan la superficie del silicio sin la presencia de huecos disponibles. Esta hipótesis está soportada por una evidencia experimental: la continua liberación de hidrógeno en forma gaseosa durante la porosificación [24]. La valencia de disolución es el número de electrones necesario para disolver un átomo de silicio. Para este proceso, la valencia de disolución es igual a 2 y ocurre a bajos potenciales y densidades de corriente.

Para el proceso de electropulido, donde se utilizan mayores densidades de corriente y bajos niveles de dopaje, la valencia de disolución crece hasta 4 [24], [25]. Es decir que 4 electrones se mueven por el circuito externo para cada átomo de silicio disuelto, lo que conduce a un mecanismo electroquímico de disolución tetravalente. El modelo para el proceso de electropulido contempla un mecanismo de oxidación que compite con un proceso de disolución [24].

Clasificación del silicio poroso según el tamaño de los poros

En general, las capas porosas son de unos pocos micrones de profundidad y los poros están formados uno al lado del otro, pudiendo estar interconectados en mayor o menor grado. El tamaño promedio de poros de las estructuras de silicio poroso cubre cuatro órdenes de magnitud, desde nanómetros hasta decenas de micrones. La siguiente tabla, muestra una clasificación genérica por tipo y tamaño de poros según el diámetro, establecida por la guía IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

Diámetro de poro (nm)	Tipo
≤ 2	Microporoso
2 - 50	Mesoporoso
> 50	Macroporoso

Tabla 2.1. Clasificación del tipo de poros según el tamaño del diámetro de los mismos, establecida por la IUPAC. [26]

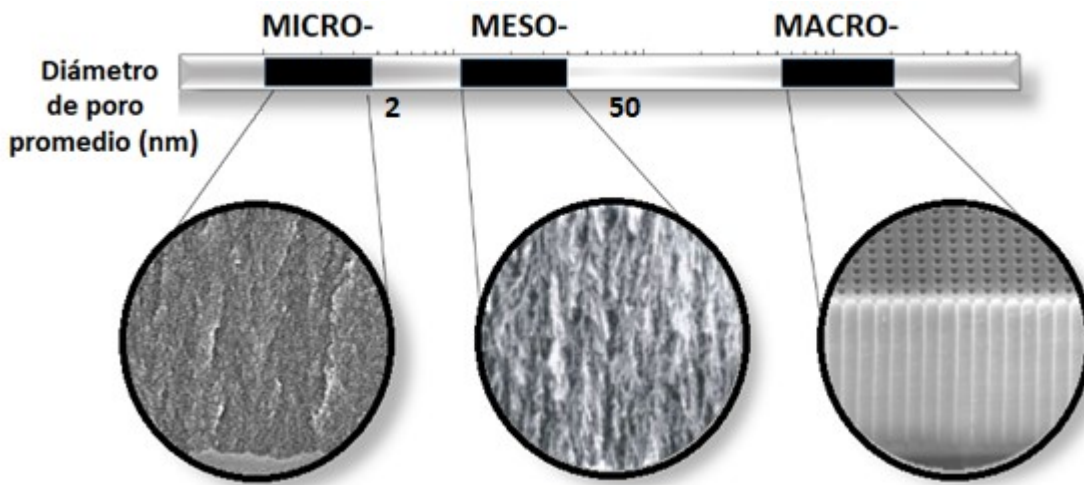


Figura 2.9. Clasificación del silicio poroso según su diámetro de poros e imágenes SEM de silicio micro-, meso- y macro- poroso.

El tamaño de poros solo tiene sentido preciso cuando la forma está bien definida, como ocurre con el silicio macroporoso y en algunos casos con el mesoporoso, pero para el silicio microporoso no es tan definido (Figura 2.9). Los parámetros que caracterizan la morfología de los poros son las propiedades de

la forma de los poros, el tamaño, la distribución espacial, la orientación, la tortuosidad y si están interconectados, entre otros.

Preparación del silicio poroso

Las muestras de silicio poroso se fabrican mediante el anodizado electrolítico de sustratos de silicio cristalino. Previo al anodizado, los sustratos reciben un tratamiento de limpieza para remover el óxido de silicio. Un método de limpieza es colocar los sustratos en acetona durante 3 minutos bajo ultrasonido y luego 10 minutos en una solución de $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ (4:1).

El proceso de anodizado electrolítico se realiza en una celda electrolítica de un material resistente al flúor (por ejemplo el Teflón®). Un diseño típico de celda se esquematiza en la Figura 2.10. Posee dos electrodos uno de platino (cátodo) y una chapa metálica que queda en contacto con la oblea de silicio (ánodo). Las condiciones de anodizado, es decir el electrolito, el tipo de oblea y la densidad de corriente utilizada dependen del tipo de silicio poroso que se busca obtener. En general, utilizando una fuente de corriente regulada comercial, se aplica una corriente cuya intensidad determina el tamaño de poros, durante el tiempo necesario para obtener el espesor de la capa porosa deseada. Para que se produzca el proceso de anodizado, la salida positiva de la fuente se conecta al ánodo de Si de la celda, mientras que el negativo se fija al cátodo de platino. Este proceso se puede realizar a temperatura ambiente o controlada. El uso de pulsos de corrientes de tiempos cortos, en lugar de un pulso constante, mejora la uniformidad de la capa porosa en cuanto a su morfología interna con poros mejor definidos [23].

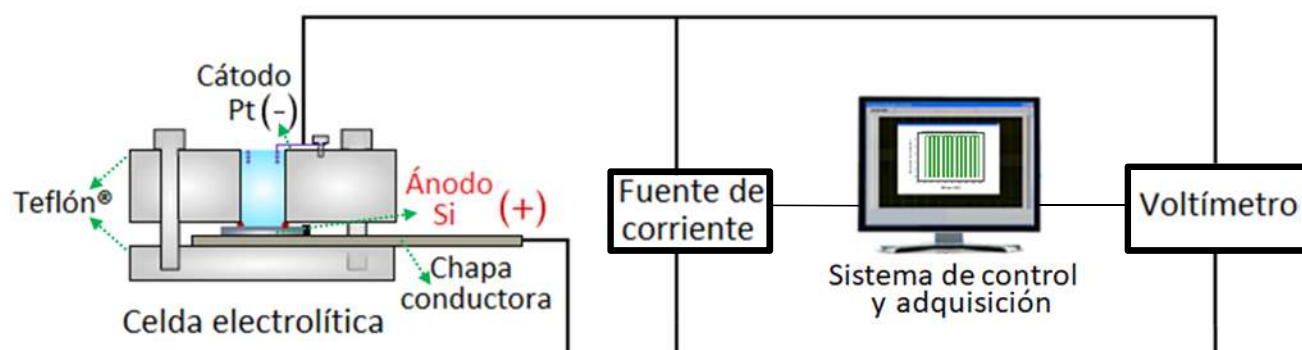


Figura 2.10. Representación esquemática de la celda electrolítica y circuito para la fabricación de silicio poroso, utilizada en el laboratorio de Física de semiconductores [23].

En el caso de esta tesis, se utilizó para fabricar silicio macroporoso una oblea de silicio cristalino tipo p, dopada con boro con resistividad de 30-50 $\Omega\cdot\text{cm}$ (concentración de dopantes del orden de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$); y como electrolito una solución de HF 50% y dimetilformamida en una relación de 1:9. En cambio, para preparar silicio mesoporoso, se partió de una oblea tipo p, dopado con boro, con resistividad de 1-4 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ (correspondientes a una densidad de impurezas de boro del orden de $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) y como electrolito una solución alcohólica de HF (50%):EtOH, en una proporción de 1:2 (v:v).

El proceso de anodizado se realiza a oscuras en el caso de partir de un sustrato de silicio tipo p, aplicando el perfil de corriente diseñado a la celda. Este paso se realizó utilizando un circuito desarrollado en el laboratorio utilizando una placa de control digital-analógica de 14 bits controlada por computadora, para controlar el proceso y para generar el perfil de corriente necesario para aplicar a la celda de anodizado.

Como se mencionó anteriormente, la iniciación de la formación de poros sobre la oblea de silicio cristalino durante el proceso de anodizado, ocurre al disolverse los átomos de silicio aleatoriamente. Durante el proceso de formación de los poros, en simultáneo las superficies de las paredes de estos se van pasivando mientras las zonas más profundas permanecen activas. Dependiendo del tipo de silicio poroso que se fabrica existen mecanismos de pasivación del proceso que limitan el progreso de disolución de las paredes, produciéndose la disolución solamente en las puntas de los poros. Estos mecanismos pueden ser de origen mecanocuántico cuando las paredes entre poros adyacentes se hacen muy delgadas y aparecen efectos de confinamiento de portadores, lo que aumenta el gap y disminuye la población de portadores. En otros casos como en el silicio meso o macroporoso aparecen efectos de “*band bending*” en la interfase entre las paredes y el electrolito, que favorecen la depleción de portadores. Es por estos motivos que el ataque es autolimitado y ocurre en las puntas de los poros. Por lo tanto si se anodiza una capa de silicio poroso y luego se produce un cambio en la corriente de anodizado, esto no altera la estructura porosa ya formada, pero sí cambia las características de la estructura creada (en profundidad) a partir del cambio de corriente. Como el tamaño de poros y de las estructuras remanentes dependen de la corriente, del electrolito y del dopado del sustrato, entonces aplicando un perfil temporal de corrientes se obtiene un perfil en profundidad de porosidades, lo que permite fabricar estructuras de multicapas [27].

El hecho que el proceso de disolución es autolimitante puede aprovecharse también para separar una película de silicio poroso o toda una estructura de multicapa del sustrato de silicio cristalino. Esto puede ser útil cuando se necesita que el sistema permita la transmisión óptica en el espectro visible, en el que el sustrato de silicio cristalino es absorbente. La forma de separar una capa porosa con toda su

estructura es aplicar, una vez fabricada, un pulso de corriente de electropulido. Esto es equivalente a producir un material con porosidad de 100%, y la capa ya fabricada se desprende conservando su estructura.

A continuación se describe la estructura de silicio macroporoso fabricada en el laboratorio, utilizada como matriz para estudiar lípidos confinados dentro de sus poros, estudio discutido en el capítulo VI.

Silicio Macroporoso

El silicio macroporoso (SMP) está constituido por un esqueleto micro-cristalino, conformado por una red de poros que puede obtenerse por medio de ataque electroquímico de un monocristal de silicio. Como se mencionó anteriormente, el diámetro de sus poros son a partir del orden de 50 nm, y a diferencia del silicio micro y mesoporoso, para el caso de tamaños de poros grandes (mayor a 800 nm de diámetro) los mismos tienen forma cilíndrica manteniendo una gran relación de aspecto, como se observa en la Figura 2.11. Esta superficie interna de poros cilíndricos presenta una alta reactividad química, lo cual constituye uno de los rasgos esenciales de este material.

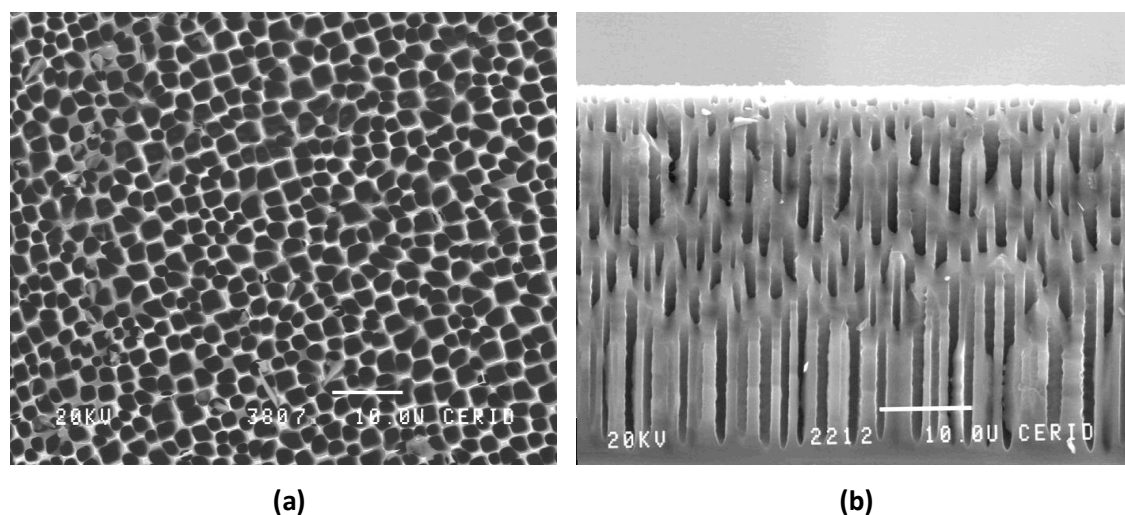


Figura 2.11. Imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de una muestra de silicio macroporoso fabricado en el laboratorio. (a) Vista superior y (b) Vista de corte [28].

Sus propiedades ópticas efectivas dependen de la porosidad, que resulta gobernada por las condiciones de preparación. Debido a que el tamaño de los poros puede ser comparable o mayor que

las longitudes de onda de la luz visible, el material presenta propiedades ópticas efectivas como un material homogéneo en la región infrarroja del espectro pero no en el visible.

Es decir que el SMP es un material que posee una geometría de poros cilíndricos de gran relación de aspecto, con una gran reactividad química, y propiedades ópticas modelables. Estas características, sumadas a la biocompatibilidad del material, lo hacen extremadamente interesante para distintas aplicaciones.

Al igual que la AAPN, el SMP permite la inserción de diferentes analitos biológicos, con la diferencia de que el SMP posee una superficie de carácter hidrofóbico [29]. Esta característica se debe a que durante el proceso de anodizado el Silicio adquiere terminaciones de hidrógeno. Otra diferencia entre la AAPN y el SMP, se presenta en el auto-ordenamiento de la estructura porosa, ya que el SMP no posee dominios con poros ordenados sino una distribución aleatoria de los poros en su superficie, como se observa en la Figura 2.11.a).

Para tener una distribución periódica ordenada es necesario realizar un premarcado de la superficie a través de técnicas como la foto-litografía [30], útil a fin de obtener dispositivos para diferentes aplicaciones en opto-electrónica, tales como cristales fotónicos 2D [31].

En la Figura 2.12 se esquematiza el proceso usual de premarcado de una oblea de silicio que comienza con la oxidación del sustrato mediante un recocido en atmósfera de oxígeno, luego por *“spin coating”* o por un proceso de *“dipping”* se recubre uniformemente la superficie con una resina fotosensible. El siguiente paso es el proceso de premarcado por medio de foto-litografía, iluminando con luz ultravioleta a través de una máscara, o bien mediante un laser UV que barre la superficie y modula la intensidad gobernado por computadora. En cualquiera de estos dos casos, al revelar la resina se produce un patrón de huecos en la capa de resina, de diámetro pequeño sobre el sustrato. Por último se realizan dos tipos de ataque químico, el primero ataca el óxido de silicio generado por el proceso de recocido, por los huecos donde la resina no fue fijada marcando el sustrato y el siguiente ataque remueve el silicio provocando huecos en el silicio en forma de pirámide, premarcando la oblea. En la Figura 2.13 se expone una oblea de silicio cristalino premarcada con este método. Tanto la oblea premarcada como la micrografía electrónica fueron obtenidas durante una pasantía en el Departamento de Ingeniería Electrónica de la Universidad Rovira i Virgili (URV), Tarragona, España, en el grupo de investigación de la URV Tarragona España.

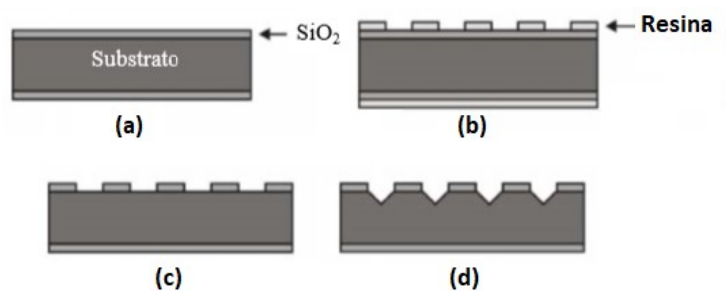


Figura 2.12. Proceso de premarcado de una oblea de silicio. (a) Oxidado del sustrato. (b) Por spin coating se deposita una foto-resina y luego se expone a la luz UV, seguido de un revelado químico. (c) Apertura del SiO_2 por ataque químico (por ejemplo con BHF (*buffered hydrofluoric acid*)). (d) Formación de las pirámides sobre la oblea de silicio mediante el ataque químico (por ejemplo con hidróxido de tetrametilamonio (TMAH)) [30].

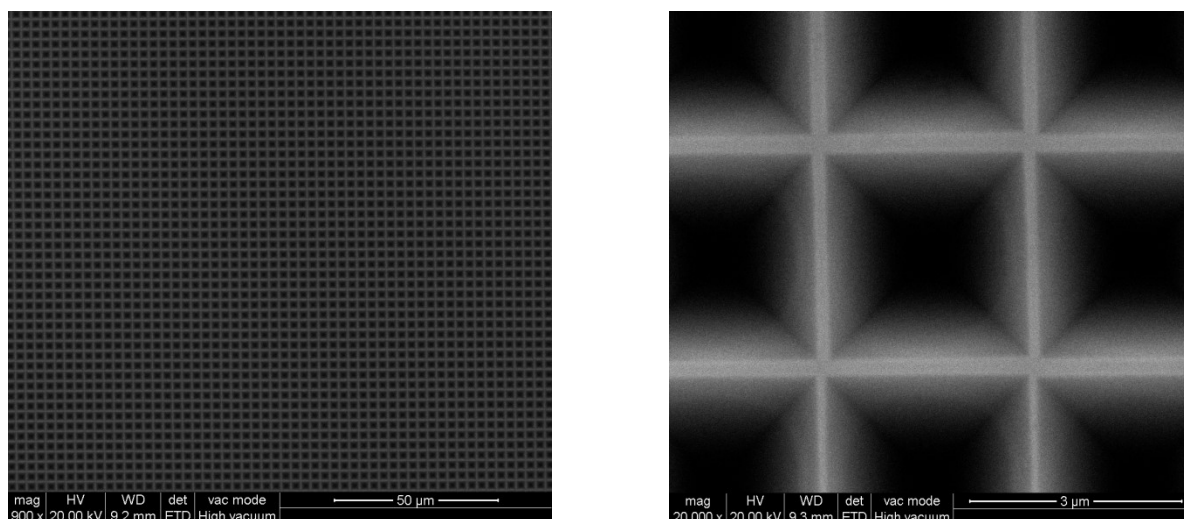


Figura 2.13. Imágenes SEM del premarcado de una oblea de silicio obtenido en Tarragona, España. El sustrato se expone a una resina que luego por foto-litografía es premarcada en determinadas posiciones. Luego de un ataque químico se forman los huecos donde se iniciarán los poros durante el proceso de anodizado.

Teniendo en cuenta las propiedades de este material, como su gran área superficial y la variación del índice de refracción efectivo ante la presencia de analitos, se lo puede utilizar como plataforma de sensores químicos o biosensores. Por ejemplo para la introducción de moléculas orgánicas como fosfolípidos, y de esta manera, según el soporte utilizado [32], detectar a través de diferentes técnicas

como EPR o Resonancia Magnética Nuclear (NMR) la formación de estructuras típicas de estas moléculas y por espectroscopia de reflectancia por transformada de Fourier (RIFT) los cambios operados en ellas.

Propiedades ópticas de nanoestructuras porosas

Cuando se hace incidir un haz de luz sobre nanoestructuras porosas, cuyos tamaños característicos de poros y de la estructura remanente son menores que la longitud de onda de la luz incidente, esta no distingue entre poros y el ‘esqueleto’ de la estructura, por lo que la interacción se describe convenientemente con una aproximación de medio efectivo [33], [34], donde se define una función dieléctrica efectiva macroscópica como una combinación entre las funciones dieléctricas del material *bulk* y del aire.

La función dieléctrica efectiva ε_{ef} se define como la relación entre los campos promedios de desplazamiento dieléctrico $\langle \mathcal{D} \rangle$ y eléctrico $\langle \mathcal{E} \rangle$. Cuando se tiene una mezcla de dos materiales, que ocupan los volúmenes V_1 y V_2 , estos campos promedios sobre el volumen total V van a depender de los campos promedios de cada material que compone la mezcla y de la fracción de volumen $p = \frac{V_1}{V}$ que ocupa el material 1. Las expresiones resultan $\langle \mathcal{D} \rangle = p \langle \mathcal{D} \rangle_1 + (1 - p) \langle \mathcal{D} \rangle_2$ y $\langle \mathcal{E} \rangle = p \langle \mathcal{E} \rangle_1 + (1 - p) \langle \mathcal{E} \rangle_2$ para los campos promedios de desplazamiento dieléctrico y eléctrico respectivamente.

Para hallar estas variables, se deben resolver las ecuaciones de Maxwell, conociendo la geometría del sistema binario. Generalmente la resolución conlleva un cálculo extenso, pero para determinados materiales compuestos con geometrías específicas existen reglas de mezclas que permiten obtener expresiones más simples. Una de ellas es la teoría de medio efectivo de Looyenga-Landau-Lifshitz (LLL), que propone la ecuación para inclusiones elipsoidales de un medio en el otro:

$$\varepsilon_{ef}^{(1-2L_z)} = p \varepsilon_1^{(1-2L_z)} + (1 - p) \varepsilon_2^{(1-2L_z)}$$

donde L_z es un factor de depolarización [35], un factor geométrico que depende de la excentricidad de la partícula. Esta teoría relaciona la función dieléctrica efectiva del *nanocomposite* con las funciones dieléctricas de los materiales que lo conforman [36]. Existen tres factores de depolarización de L_x , L_y y L_z aplicables según la incidencia del haz de luz. Se cumple que $L_x + L_y + L_z = 1$. En el caso de elipsoides con una sección circular, dos de los componentes son degenerados ($L_x = L_y$) y, en el caso

de inclusiones esféricas, los tres componentes son iguales por simetría y en este caso $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3}$ y la función dieléctrica efectiva toma la forma originalmente enunciada por Looyenga:

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

Existen otras reglas de mezclas, pero la aproximación de LLL es la más usada para modelar silicio mesoporoso y alúmina porosa. Tanto el silicio como la alúmina en estado masivo son materiales absorbentes y dispersivos, por lo tanto poseen una función dieléctrica compleja que depende de la longitud de onda incidente. Debido a esto la función dieléctrica del material poroso también es compleja. Para calcularla es necesario conocer los valores de las funciones dieléctricas del aire (igual a 1 para todas las longitudes de onda) o del material embebido en los poros, y del material masivo (ver referencia [37]).

Las principales características ópticas que definen a una capa porosa tanto de silicio como de alúmina son la porosidad p y el espesor físico d de la capa porosa. Cuando estas estructuras poseen tamaño de poros característicos menores a la longitud de onda de la luz que incide sobre el material, es posible gobernar el índice de refracción efectivo N en el rango visible e infrarrojo del espectro electromagnético a través de la variación de la porosidad de la capa. Es decir, mediante la porosidad es posible definir el índice de refracción efectivo del dispositivo.

El índice de refracción efectivo (N) de estos materiales porosos es:

$$N = \sqrt{\varepsilon_{ef} \mu} = n + i \kappa$$

donde μ es la permeabilidad magnética efectiva que puede ignorarse en el caso de materiales no magnéticos. La parte real (n) del índice de refracción efectivo junto con el espesor físico definen el espesor óptico de la estructura ($L = nd$). La parte imaginaria (κ) se debe a la atenuación de la onda dentro del material, conocida como coeficiente de extinción.

Al fabricar un dispositivo de multicapas alternando porosidades, el espesor óptico es el parámetro a optimizar para determinar efectos de interferencia óptica de la estructura, cuando se busca una respuesta óptica específica.

Un método directo para estimar la porosidad y el espesor físico es mediante mediciones de masa. Pero es un método destructivo ya que es necesario disolver la capa porosa fabricada luego de medir la masa, además se vuelve dificultoso medir masa cuando las capas poseen espesores muy delgados.

Es posible realizar mediciones de estos parámetros mediante un elipsómetro espectral, pero en nuestro laboratorio no se dispone de esa facilidad.

Otro método para determinar estos dos parámetros es a través de mediciones de reflectancia o transmitancia. Una vez preparada la estructura, se toman los espectros de reflectancia y se realiza un ajuste utilizando los coeficientes de Fresnel o el método de matrices. En la Figura 2.14 se muestra esquemáticamente la comparación del proceso de interferencia óptica para la reflectancia de una capa simple y de una multicapa. El análisis para la propagación de ondas en una capa simple y plana puede realizarse mediante el estudio de la reflexión múltiple usando los coeficientes de Fresnel obteniendo un coeficiente de reflexión o de transmisión equivalente para la capa simple o mediante el método de matrices [38].

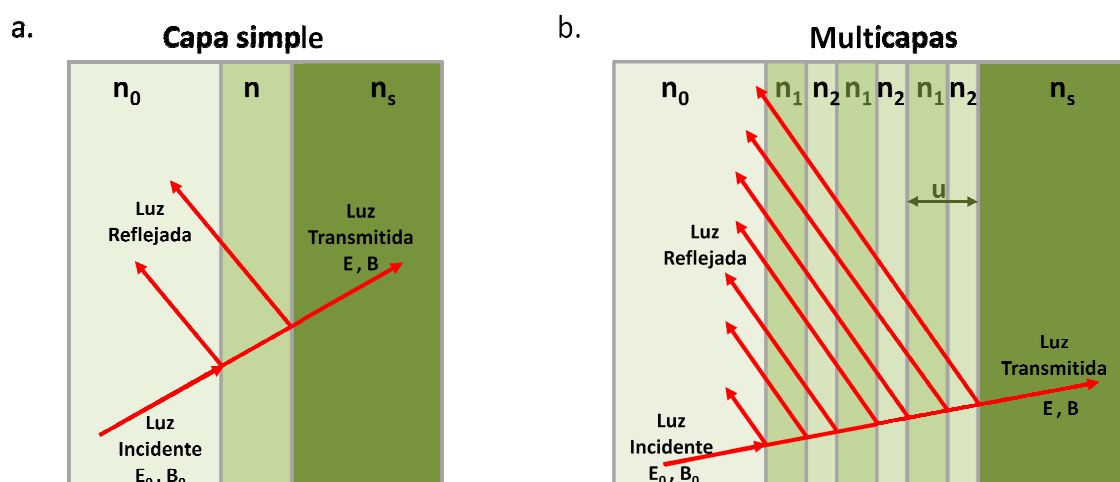


Figura 2.14. Esquema de la reflexión y transmitancia de luz en una película delgada simple (a), y en una configuración de multicapa (b). La periodicidad espacial de la estructura, está dada en la repetición de la celda unidad u . El índice de refracción del medio incidente es n_0 , los índices n_1 y n_2 corresponden a las diferentes capas de silicio poroso y n_s al sustrato. Por simplicidad se representa una única reflexión en cada interfase.

En el caso de la Figura 2.14.b), cuando una onda electromagnética incide en una multicapa, esta interactúa con las diferentes interfases entre las distintas capas dieléctricas que componen la estructura. La luz es reflejada en cada interfase entre materiales con índices de refracción diferentes

generando procesos de interferencia [23]. El tratamiento de Fresnel se hace extremadamente difícil o impracticable, en cambio el tratamiento con matrices de transferencia es muy simple. Esquemáticamente el método se puede delinear de la siguiente manera:

La relación entre los campos sobre las interfases pueden expresarse de manera matricial como

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ B_0 \end{bmatrix} = \mathfrak{M} \begin{bmatrix} E \\ B \end{bmatrix}$$

donde la matriz \mathfrak{M} para una capa simple se define como $\mathfrak{M} = \begin{bmatrix} \cos \delta & -\frac{i \operatorname{sen} \delta}{\eta} \\ -i\eta \operatorname{sen} \delta & \cos \delta \end{bmatrix}$ que depende de la diferencia de fases $\delta = k_0 \Delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} \eta L$ y de la 'admitancia' de la película η , que a su vez depende de la polarización [38].

Para el caso de múltiple capas la ecuación anterior resulta

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ B_0 \end{bmatrix} = \mathfrak{M}_1 \mathfrak{M}_2 \mathfrak{M}_3 \dots \mathfrak{M}_N \begin{bmatrix} E_N \\ B_N \end{bmatrix},$$

donde $\mathfrak{M} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$ y la matriz de interferencia de una multicapa con N capas es el producto de las matrices de cada capa: $\mathfrak{M}_T = \prod_{k=1}^N \mathfrak{M}_k = \mathfrak{M}_1 \mathfrak{M}_2 \mathfrak{M}_3 \dots \mathfrak{M}_N$.

Teniendo en cuenta que cuando el campo eléctrico E es perpendicular al plano de incidencia (ondas con polarización s) la admitancia se define como $\eta_s = \hat{n} \cos \theta_{t1}$ y cuando E es paralelo (ondas con polarización p), resulta $\eta_p = \frac{\hat{n}}{\cos \theta_{t1}}$.

Si la incidencia es normal, la admitancia es igual al índice de refracción $\eta_s = \hat{n}$. Los coeficientes de reflexión y transmisión para una multicapa de silicio poroso, que tiene aire del lado de la luz incidente y un sustrato con índice de refracción \hat{n}_s , se pueden calcular de la siguiente manera

$$r = \frac{E_{r1}}{E_0} = \frac{n_0 m_{11} + n_0 n_s m_{12} - m_{21} - n_s m_{22}}{n_0 m_{11} + n_0 n_s m_{12} + m_{21} + n_s m_{22}}$$

$$t = \frac{E_{t1}}{E_0} = \frac{2 n_0}{n_0 m_{11} + n_0 n_s m_{12} + m_{21} + n_s m_{22}}$$

Finalmente la reflectancia y transmitancia total es $R = |r|^2$ y $T = |t|^2$ respectivamente. Si la incidencia es normal, δ es real y la reflectancia y transmitancia son periódicas: $R(\delta) = R(\delta + n\pi)$ y $T(\delta) = T(\delta + n\pi)$, al aplicar la transformada de Fourier al espectro de reflectancia o transmitancia, se

obtiene en el espacio K un pico discreto ($2n_1d$). Como el espesor óptico de cada capa genera un patrón de interferencia único, la elección de los p y d que mejor representen los espectros medidos serán los parámetros que correspondan a la muestra medida. De esta manera es posible obtener los parámetros de ajuste como la porosidad y el espesor de la capa para cada densidad de corriente. Además se conoce el índice de refracción complejo en función de la longitud de onda y la velocidad de crecimiento de la capa porosa para cada densidad de corriente. Con estos dos parámetros es posible diseñar una estructura de multicapas. A su vez es posible predecir el comportamiento óptico de una multicapa.

Este método utilizado para caracterizar ópticamente películas delgadas se conoce como espectroscopía de interferometría de reflectancia o transmitancia con transformada de Fourier (IFTS) y fue la técnica utilizada para caracterizar películas porosas simples, para luego poder fabricar estructuras de multicapas con respuesta óptica específica.

Estructura de multicapas de materiales porosos

Las estructuras formadas por arreglos periódicos de multicapas porosas se conocen como cristales fotónicos unidimensionales. Un cristal fotónico es un material con una función dieléctrica compleja periódica, es decir es una estructura periódica formada a partir de capas dieléctricas con índices de refracción diferentes de manera alterna (porosidad alterna). Estas estructuras son el equivalente óptico de un cristal del estado sólido.

Para modelar un cristal fotónico se pueden trabajar las ecuaciones de Maxwell de modo de obtener una ecuación de autovalores similar a la ecuación de Schrödinger para potenciales periódicos como los que se presentan en cristales de estado sólido donde el potencial es sustituido por la función dieléctrica. El operador resultante en este caso (que análogamente sustituye al Hamiltoniano del sistema) es hermítico y puede establecerse una analogía formal casi perfecta con el caso de cristales de estado sólido. La diferencia fundamental es que en el caso de cristales de estado sólido existe una magnitud absoluta (la constante de Planck) que define una escala. En contraposición el campo electromagnético no presenta esa limitación y la ecuación de autovalores es escalable. La longitud de onda de De Broglie de electrones dentro de un cristal de estado sólido es comparable a las distancias interatómicas, por lo que aparecen efectos de interferencia en esa escala dando lugar a las bandas prohibidas en semiconductores [43]. En el caso de fotones dentro de un dieléctrico las longitudes de onda son en general mucho mayores, del orden de centenas de nanómetros o micrones en el caso del espectro visible o del infrarrojo, por lo que la escala de las distancias entre centros dispersores es de ese orden.

Los reflectores de Bragg distribuidos (RBD) son cristales fotónicos unidimensionales [43-45]. Estas estructuras se caracterizan por una banda fotónica prohibida, es decir un “gap fotónico”. Estas bandas pueden modelarse cambiando los espesores ópticos y el contraste de índices de refracción de las capas porosas que lo componen, previniendo la propagación de la luz en determinadas direcciones con energías específicas en el rango del espectro electromagnético [43].

En un esquema simple, como el que se muestra en la Figura 2.14.a), el haz reflejado en una capa simple es el resultado de la interferencia de los dos haces reflejados en las interfaces que limitan la capa. Para una película delgada de multicapas (Figura 2.14.b)), el haz reflejado resulta de la interferencia de los múltiples haces reflejados en cada una de las distintas interfaces. Un esquema más completo debería considerar múltiples reflexiones en cada capa, que contribuyen a la interferencia. Eligiendo de forma adecuada los valores de espesores y de índices de refracción de cada capa es posible generar espectros de reflexión y transmisión con respuesta específica en una determinada longitud de onda central [27]. El parámetro más importante de una multicapa de este tipo es el espesor óptico de cada una de las capas individuales. La periodicidad espacial de la estructura de un RBD, está dada en la repetición de una celda unidad (u) que contiene un número dado de capas dieléctricas como la estructura esquematizada en la Figura 2.14.b).

El silicio poroso, al igual que la alúmina porosa se pueden modelar como un medio efectivo compuesto por aire y un ‘esqueleto’ de silicio o alúmina, siempre que el tamaño de sus poros sea menor que la longitud de onda de interés. La porosidad de una capa porosa define un índice de refracción efectivo. La función dieléctrica efectiva resulta como una combinación ponderada de las funciones dieléctricas del aire y del silicio [34]. Capas con diferentes porosidades producidas por un cambio en la densidad de corriente durante el anodizado genera variaciones en el índice de refracción de la estructura. Entonces para una oblea de silicio cristalino, aplicando un perfil de densidades de corriente donde se vaya alternando una corriente alta y otra más baja, es posible definir un perfil compuesto por capas de silicio poroso con porosidades (o índices de refracción) mayores y menores alternadamente.

Para fabricar multicapas de alúmina porosa con diferentes porosidades el proceso es diferente y más complicado ya que se controla el voltaje y luego se necesita de otro procedimiento. Al aplicar un voltaje cíclico se obtienen capas de alúmina porosa con un pequeño contraste de índices de refracción. Esto ocurre porque la porosidad de cada capa depende muy poco del voltaje aplicado, ya que la relación tamaño de poro - distancia interporo es aproximadamente constante para los voltajes en el rango del auto-ordenamiento, por lo tanto las porosidades no serán muy diferentes [46-47]. A pesar de esto, si luego se realiza un proceso de ensanchamiento de poros, la disolución relativa de las paredes de poros es diferente según el tamaño de los poros, por lo que la velocidad a la que la porosidad aumenta varía

para capas preparadas usando distintos voltajes obteniéndose zonas alternas de porosidades diferentes con contraste de índices de refracción que dan lugar a la formación de un RBD. El proceso de ensanchamiento de poros permite la fabricación de estas estructuras de AAPN con propiedades ópticas específicas.

A partir de la caracterización de propiedades de películas simples porosas, es posible diseñar y fabricar películas de multicapas porosas con respuestas ópticas específicas [48-49]. En la Figura 2.15 se observan dos imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de arreglos periódicos de multicapas porosas formadas a partir de silicio cristalino tipo-p dopado con boro. Ambas son cristales fotónicos. La imagen a) de la Figura 2.13 es un cristal fotónico unidimensional mesoporoso visto en corte y la imagen b) es un cristal bidimensional macroporoso, fabricado a partir de una oblea de silicio premarcada mediante fotolitografía para obtener el crecimiento de poros ordenados. Aunque para adquirir la imagen en corte de la Figura 2.15.b) se clivó la muestra en forma irregular, los poros son rectos, no conectados entre sí, con una gran relación de aspecto y mantienen a lo largo la forma cuadrada de la sección transversal.

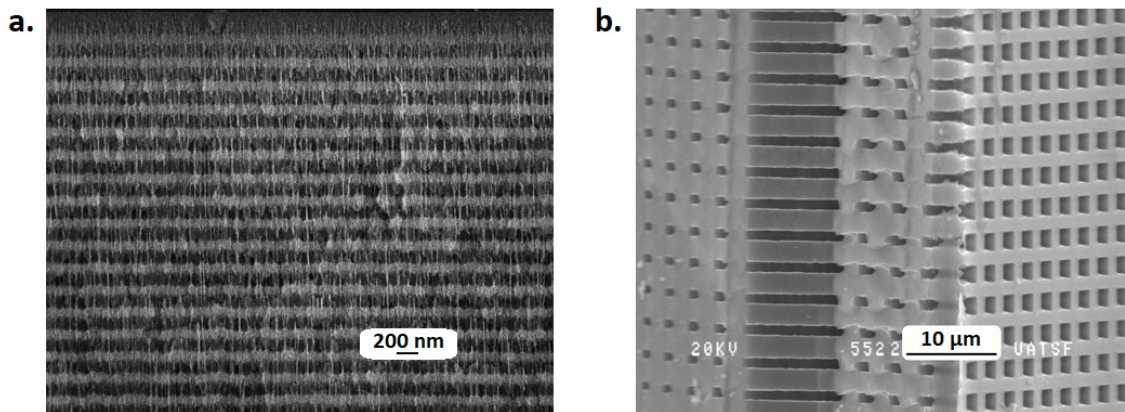


Figura 2.15. Imágenes SEM de (a) una multicapa de silicio mesoporoso y (b) una estructura de silicio macroporoso ordenado, ambas formando una estructura de cristal fotónico [28].

La condición de interferencia de Bragg establece que la reflexión máxima se alcanza cuando el espesor óptico de la celda unidad es igual a $\frac{\lambda_0}{2}$, donde λ_0 es la longitud de onda central. En esta tesis se fabricó y estudió un RBD de silicio poroso, cuya celda unidad está compuesta por un par de capas dieléctricas caracterizadas por sus índices de refracción real n_1 y n_2 , descrito en el Capítulo IV. En este caso, la celda unidad está formada por dos de estas capas con diferentes índices de refracción y espesores físicos, y la condición de Bragg se satisface siempre que el espesor óptico de la celda unidad

sea igual a $\frac{\lambda_0}{2}$; sin embargo la mayor eficiencia en la respuesta óptica se alcanza cuando los espesores ópticos (L) de cada capa son iguales a $\frac{\lambda_0}{4}$. La condición de Bragg para este caso resulta

$$n_{d,1} L_1 = n_{d,2} L_2 = \frac{\lambda_0}{4}$$

En las longitudes de onda dentro de la banda fotónica prohibida la reflectancia es próxima al 100 %, debido a que los haces, que son reflejados por las múltiples interfases, tienen la misma fase cuando emergen de la multicapa, interfiriendo de manera constructiva. Para las longitudes de onda fuera de la banda prohibida fotónica la interferencia puede cambiar por lo que la reflexión ya no será máxima.

Por otro lado, si se utilizan dos reflectores paralelos separados por una capa, denominada como defecto, de espesor óptico grande (mayor al de los reflectores), es posible construir un filtro de interferencia agudo, conocido como microcavidad óptica o filtro de resonancia de Fabry-Pérot. Entre los dos reflectores se generan reflexiones múltiples, presentando máximos en la región de la microcavidad. En la Figura 2.16 se esquematiza esta estructura conocida como microcavidad óptica plana.

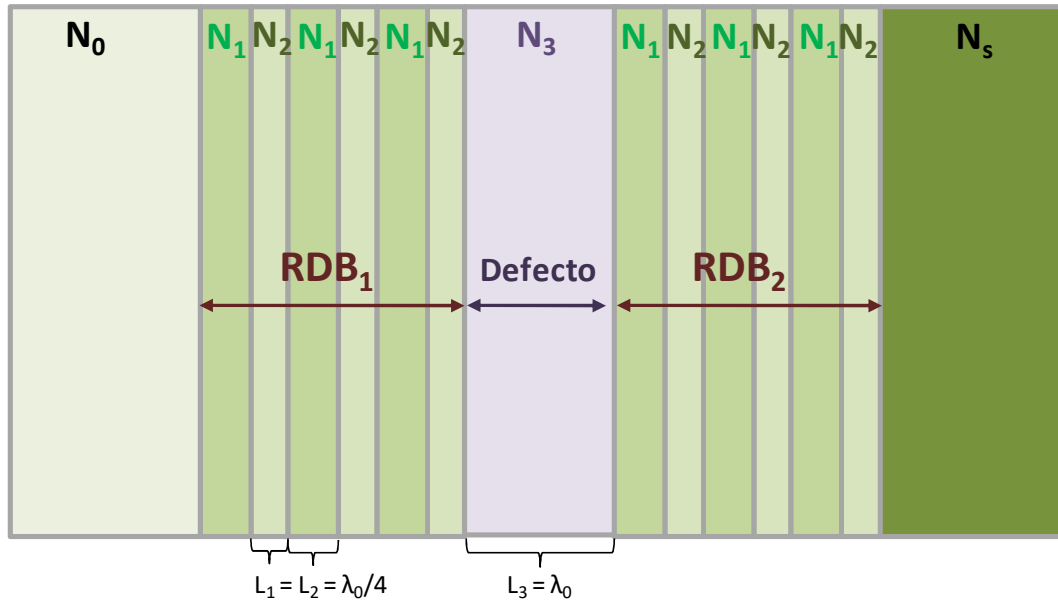


Figura 2.16. Microcavidad óptica formada por dos RDB paralelos separados por un defecto de mayor espesor óptico. Donde L_1 , L_2 y L_3 son los espesores ópticos de cada capa.

La razón por la que se denomina “defecto” a la cavidad central es que si se considera un cristal fotónico unidimensional, colocar una capa central de diferente espesor óptico rompe la simetría produciendo una, o más de una resonancia dentro de la banda fotónica prohibida, de la misma manera

que una imperfección en un cristal semiconductor produce “estados de defecto” accesibles a electrones en energías dentro del gap.

La característica más importante de estas estructuras fotónicas es el factor de calidad Q que define el ancho de las resonancias en la banda fotónica y se determina como

$$Q = \frac{\lambda_0}{\Delta\lambda} = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}$$

donde $\Delta\lambda$ es la amplitud media del modo - FWHM (del ingles *Full Width at Half Maximum*) - y λ_0 es la longitud de onda de resonancia central o la frecuencia de resonancia central. Mediante el factor Q se tiene una medida de la velocidad de pérdida de energía óptica dentro de la cavidad debido a la absorción, dispersión o pérdida por reflectores imperfectos. La cantidad inversa de Q da una idea de la fracción de energía perdida en las reflexiones de luz dentro de la cavidad.

Hay dos características principales que limitan la obtención de valores altos de Q; efectos de absorción óptica [50-51], y rugosidad en la superficie la cual produce efectos de dispersión [52-53]. Las microcavidades hechas de SP con picos resonantes en la región del infrarrojo, tienen un excelente rendimiento debido al bajo coeficiente de extinción del silicio poroso para fotones en ese rango de energías, lo que implica que el factor Q está limitado principalmente por los procesos de dispersión, pero, en el rango de longitudes de onda visibles el coeficiente de absorción del silicio poroso, limita el factor Q. En el caso de microcavidades fabricadas de AAPN, el coeficiente de absorción es muy bajo en una amplia gama de longitudes de onda desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, pero el rango de los índices de refracción es reducido, lo que hace difícil obtener un confinamiento óptico fuerte. Además, la fabricación de multicapas de AAPN es un proceso más complicado que el utilizado para producir multicapas de silicio poroso.

Como se verá en el *Capítulo IV*, para esta tesis se construyó y analizó una estructura híbrida conformada por una microcavidad óptica, utilizando dos RBD de silicio poroso separados por un defecto formado por una capa de alúmina porosa, cuyo espesor óptico es diferente. De esta manera se buscó rescatar las mejores características de cada material nanoestructurado, aprovechando el bajo coeficiente de absorción de la AAPN y la posibilidad de obtener de forma sencilla reflectores de Bragg distribuidos de silicio, de alto contraste en sus índices de refracción, obteniendo cavidades con espesores físicos del orden de varios micrómetros o incluso decenas de micrómetros con baja absorción en el espectro visible, proporcionando un alto factor de calidad Q y transmitancia relativamente alta.

Referencias

1. K.T. Ramesh. Nanomaterials - Mechanics and Mechanisms. Springer Science+Business Media, LLC 2009. ISBN 978-0-387-09782-4
2. Ghahremaninezhad y A. Dolati, Journal of Alloys and Compounds 480, 275 (2009).
3. H.J. Möller. Semiconductors for solar cell applications. Progress in Materials Science. Vol 35, Issues 3-4, 1991, pag. 205-418
4. J.B. González-Díaz, A. García-Martín, G. Armelles, D. Navas, M. Vázquez, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, y U. Gösele, Advanced Materials 19, 2643 (2007).
5. R. Inguanta, G. Ferrara, S. Piazza, y C. Sunseri. Chemical Engineering Transactions 24, 199 (2011).
6. L.N. Acquaroli, R. Urteaga, and R.R. Koropecski. Sensors & Actuators: B. Chemical 149, 189 (2010).
7. E. Osorio, R. Urteaga, H. Juárez, R.R. Koropecski. Sensors and Actuators B 213 164 -170 (2015).
8. H. Masuda y K. Fukuda, Science 268 (1995) 1466.
9. G.E. Thompson, Thin Solid Films 297 (1997) 192.
10. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch y U. Gösele, J. Appl. Phys. 84 (1998) 6023.
11. F. Keller, M.S. Hunter y D.L. Robinson, J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 411
12. V. P. Parkhutik, Y. E. Makushok y V. I. Shershulskii. 1986 Proc. Inr. Symp. on Aluminium Surface Treatment Technology, vol 86-11, p 406.
13. J. P. O'Sullivanand y G. C. Wood; Proc. R. Soc. London, Ser. A 317,511; (1970).
14. V. P. Parkhutik y V. I. Shershulsky, J. Phys. D: Appl. Phys. 25, 1258; (1992).
15. H. Sakaguchi y J. Zhao. Department of Applied Science for Electronics and Materials, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan.
16. M.J. Hurtado, M.J. Capitán, J. Alvarez, E. Fatás, P. Herrasti. Portugaliae Electrochimica Acta, 25, 153-162, (2007).
17. Jr. Uhler. Electrolytic shaping of germanium and silicon. The Bell System Technical Journal, 35, 333-347, (1956).
18. G. E. Moore. Electronics, 38 (1965).
19. S. Ossicini, L. Pavesi and F. Priolo. Springer Tracts in Modern Physics, Vol 194 Berlin, (2003).
20. K. Kalantar-Zadeh, B. Fly. Nanotechnology enabled sensors. Springer, Australia (2008) pp. 295.
21. N. Koshida. Appl. Phys. Lett. 90, 163505 (2007).
22. L.T. Canham, Appl. Phys Letter, 57, 1046 - 1048 (1990).
23. L. Acquaroli. Tesis doctoral: Propiedades Ópticas de Silicio Poroso Nanoestructurado, FIQ-UNL. Santa Fe, (2011)- <http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar/tesis/handle/11185/309>
24. V. Lehman. Electrochemistry of silicon. Wiley- VCH, (2002). ISBN: 3-527-29321-3.
25. V. Kochergin andy H. Foll. Porous semiconductors: Optical properties and applications. Springer-Verlag, London (2009), ISBN 978-1-84882-577-2.
26. https://www.researchgate.net/figure/Pore-nomenclature-according-to-IUPAC-a-classification-of-intraparticle-pores-b-and_fig4_259095496
27. L. Pavesi. Porous silicon dielectric multilayers and microcavities. Rivista del Nuovo Cimento, 20 (10): 1-76, 1997.
28. http://servicios.intec.santafe-conicet.gob.ar/personal/rkoro/InfoGrupo/silicio_poroso.htm
29. P.G.L. Baker, R.D. Sanderson, A.M. Crouch. Thin Solid Films, 515, 6691 (2007).
30. M. Garín, T. Trifonov, A. Rodríguez, L. Marsal, R. Alcubilla. Materials Science and Engineering B, 149, 275(2008).
31. T. Trifonov, A. Rodríguez, L. Marsal, J. Palláres, R. Alcubilla. Sensors and Actuators A, 141, 662 (2008).
32. E. S. Karp, J. J. Inbaraj, M. Laryukhin, y G. A. Lorigan. J. AM. CHEM. SOC. , 128, 12070-12071 (2006).
33. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surface Science Reports 38 1-126 (2000).
34. W. Theiß. Optical properties of porous silicon. Surface Science Reports, 29 (3-4): 91-192, 1997.
35. J. Giraldo. Novel Superconductors and Composite Materials, (Göteborg ,1994).
36. A. M. Campos, J. Torres y J. Giraldo. REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, VOL. 34, No. 2, 2002.

37. M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan, y E. Van Stryland. Handbook of Optics: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics, volume 4. McGraw-Hill Professional, 3rd. edition, 2009.
38. F. L. Pedrotti, L. S. Pedrotti. "Introduction to optics" 2nd Ed. Prentice-Hall inc. NJ (1993).
39. D. Poelman and P. F. Smet. Journal of Physics D: Applied Physics, 36(15):1850, 2003.
40. N. Axelrod, E. Axelrod, A. Gutina, A. Puzenko, P. Ben Ishai, and Y. Feldman. Measurement Science and Technology, 15(4):755, 2004.
41. V. Torres-Costa, R. J. Martín-Palma, y J. M. Martínez-Duart. Journal of Applied Physics, 96(8):4197-4203, 2004.
42. R. Urteaga. Presentación: 'Optofluidic Characterization of Porous Materials', Escuela de Materiales porosos y nanoestructurados - 14 SAM- CONAMET, XIII Simposio Materia (2014).
43. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, y R. D. Meade. Princeton University Press, 2nd edition, 2008.
44. B. E. A. Saleh y M. C. Teich. John Wiley & Sons, New Jersey, 2nd edition, 2007
45. A. Yariv y P. Yeh. Oxford University Press, New York, 6th. edition, 2007.
46. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwim, R. B. Wehrspohn, U. Gösele. Nano Lett. 2002, 2 : 677- 680.
47. S. Ono, N. Masuko. Surface and Coatings Technology 2003, 169- 170 : 139-142.
48. G. Vincent. Applied Physics Lett., vol. 64, p. 2367, 1994.
49. M. G. Berger, C. Dieker, M. Thönissen, L. Vescan, H. Lüth, H. Münder, W. Theiß, M. Wernke, y P. Grosse. J. Phys D Appl. Phys, vol. 27, pp. 1333–1336, 1994.
50. M. Ghulinyan, C. J. Oton, G. Bonetti, Z. Gaburro, y L. Pavesi. J. Appl. Phys., vol. 93, no. 12, p. 9724, 2003.
51. M. White y X. Fan. Opt. Express, vol. 16, no. 2, pp. 1020–1028, 2008.
52. G. Lérondel, R. Romestain, y S. Barret. J. Appl. Phys., vol. 81, no. 9, p. 6171, 1997.
53. P. J. Reece, G. Lérondel, W. H. Zheng, y M. Gal. Appl. Phys. Lett., vol. 81, no. 26, p. 4895, 2010.

CAPÍTULO III

Alúmina anódica porosa nanoestructurada

Introducción

Como se mencionó en el capítulo anterior, H. Masuda y colaboradores [1-3] realizaron una importante contribución al estudio de la alúmina porosa nanoestructurada. El descubrimiento de un proceso en dos etapas de anodizado para preparar membranas con poros ordenados con un patrón auto-ensamblado, posteriormente fue usado como receta fundamental para la preparación de membranas de AAPN, y es la metodología utilizada en esta tesis. Los trabajos de estos autores indican que el primer anodizado comienza en puntos aleatoriamente distribuidos en la superficie del aluminio desde donde se propagan los poros, de esta forma, luego de un tiempo largo de anodizado, mediante un proceso de competición, se consiguen estructuras auto-organizadas, hacia la interfaz óxido-metal.

En este capítulo se describe el proceso de preparación de alúmina anódica porosa. Además se presentan los resultados y discusiones de la caracterización estructural y de propiedades ópticas de este tipo de películas porosas, así como el diseño y la aplicación de experimentos. Tanto el diseño y construcción de las celdas necesarias, así como algunos circuitos electrónicos y el desarrollo, análisis y ejecución de un pre-tratamiento del sustrato de aluminio fueron realizados en el laboratorio como parte de esta tesis.

En general, como se mencionó en el capítulo anterior, el proceso de fabricación comienza con un tratamiento de limpieza para remover grasas y/o cualquier componente orgánico de la superficie. Posteriormente un electropulido y el proceso de anodizado en dos etapas, que se realiza a baja temperatura de manera que el proceso sea controlado. Existen procesos previos a la formación de la membrana, como la modificación del tamaño de los cristales del sustrato de aluminio, así como también procesos posteriores, tales como la remoción del sustrato para obtener la película autosostenida, la realización de la apertura de poros para darle conectividad a la membrana o el ensanchado de poros. Todos estos procesos son aplicados mediante una serie de condiciones precisas que se detallan a continuación.

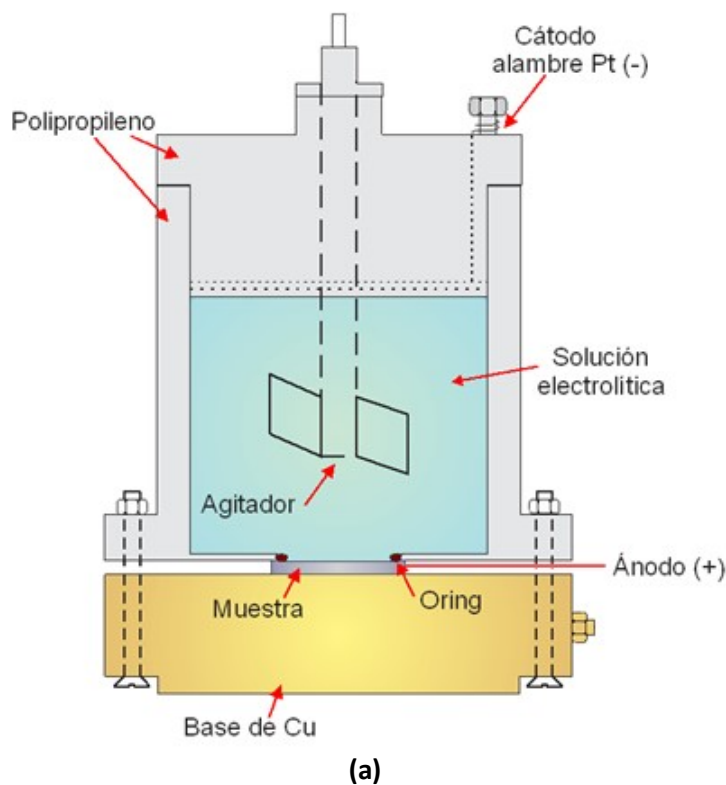
Equipamiento utilizado para la fabricación de AAPN

Celda electrolítica

Para los procesos de electropulido y anodizado se usó una celda electrolítica con capacidad para una sola muestra. El material elegido para la construcción de la celda fue Polipropileno (PP), un material resistente al ataque de las sustancias que debe contener (ácido oxálico y ácido perclórico di-hidratado) y económico. El diseño consistió en una celda en forma de tanque cilíndrico, como se observa en la Figura 3.1, con un agujero circular en el fondo cuyo diámetro es de 1,6 cm, es decir que el área expuesta al anodizado es de $2,1 \text{ cm}^2$.

Posee una base de cobre dado que es un buen conductor térmico y eléctrico. El sustrato de aluminio actúa como ánodo y se coloca sobre el soporte de cobre que sirve de contacto. El cátodo es un alambre de platino (material resistente al ataque de los ácidos ya nombrados) ubicado sobre el contorno de la cavidad de la celda. Además cuenta con un agitador de teflón con un motor alimentado mediante una fuente de voltaje. Se utiliza un arosello entre la pieza de PP y el ánodo de aluminio a fin de evitar derrame del electrolito, y la celda se cierra con 3 tornillos para un buen ajuste.

El esquema del sistema se observa en la Figura 3.1



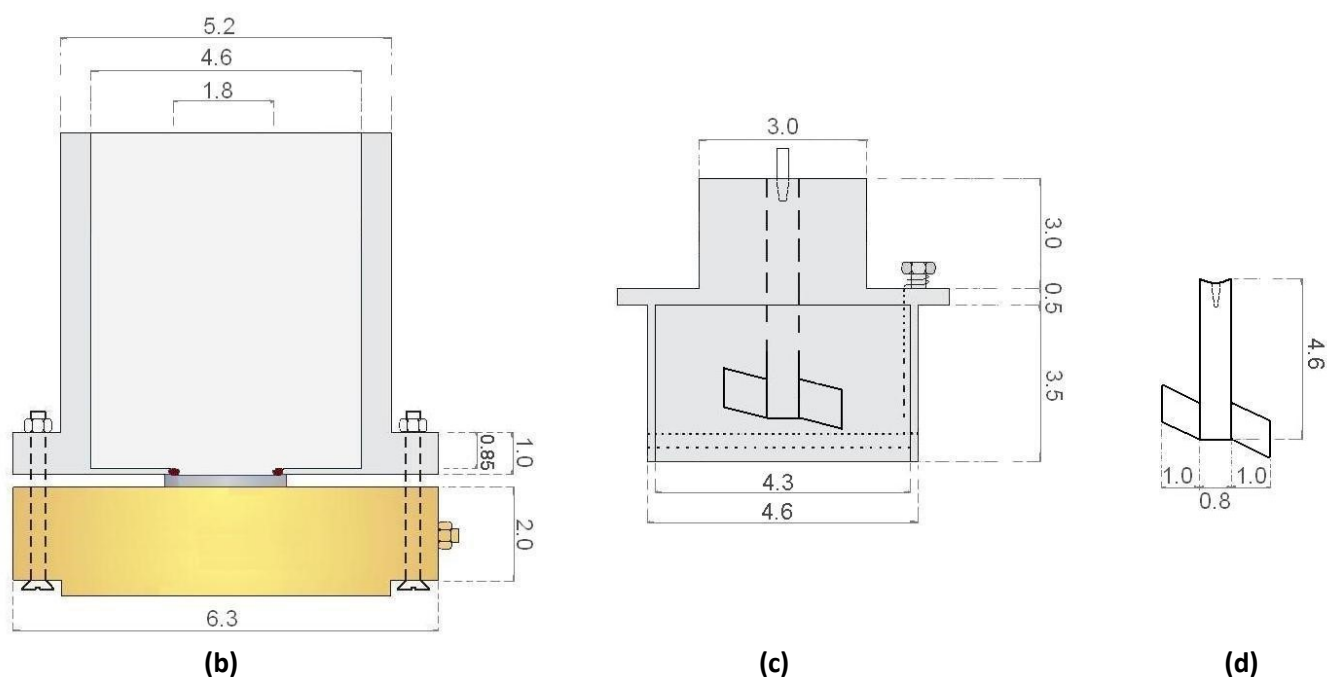


Figura 3.1. (a) Esquema general de la celda electrolítica para la realización del electropulido y los anodizados. (b) Base de la celda, (c) tapa de la celda y (d) hélice del agitador. Medidas en centímetros.

Circuito eléctrico

Para el electropulido y anodizado electroquímico del sustrato de aluminio se aplica un potencial constante entre el ánodo y el cátodo de la celda utilizando una fuente de tensión marca *Agilent* modelo E3645A. Durante todo el proceso se adquiere la corriente en función del tiempo, con el objetivo de monitorear la fabricación utilizando como amperímetro un multímetro marca *Picotest* modelo M3500A conectado en serie, e interfaseado con la computadora de control. A continuación en la Figura 3.2 se esquematiza el circuito eléctrico al cual se conecta la celda.

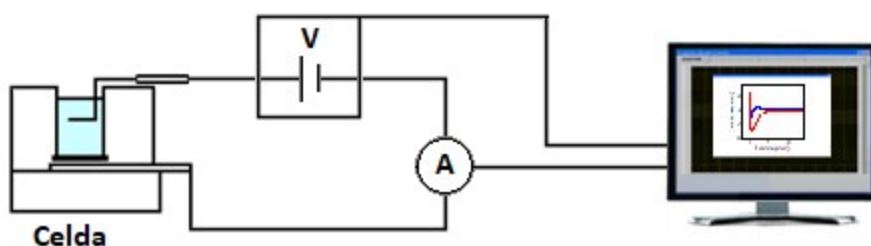


Figura 3.2. Circuito eléctrico de la celda electrolítica. Consta de una fuente de tensión V conectada a la celda electrolítica, y un sistema de adquisición de la corriente medida con el multímetro A en función

del tiempo y de control de la tensión programada en la computadora. Usualmente el sistema mantiene constante la tensión, cuando es necesario disminuir el espesor de la capa barrera la tensión se disminuye según una función exponencial del tiempo.

Equipamiento para el control de la temperatura y agitación del sistema

Sistema de refrigeración

Debido a que la temperatura es un parámetro clave, se debe mantener constante durante todo el proceso de anodizado, para que las membranas resulten uniformes [4]. Para mantener la temperatura constante se trabajó con un equipo de refrigeración marca *Endocal* de *NESLAB* con baño refrigerado y circulación, que mantiene la temperatura con una variación máxima de $\pm 0,1$ °C. El baño está compuesto por 4 l de etilenglicol y 10 l de agua destilada.

Termómetro de termocupla

Se utilizó un termómetro marca *EXTECH Instruments*, modelo *Dual K Thermometer* para medir la temperatura del sistema en cada proceso. La termocupla utilizada es del tipo K, (Cromel-Alumel, es decir, de aleaciones Ni-Cr y Ni-Al)

Agitador magnético

Consiste en una pequeña barra magnética (llamada barra de agitación) la cual está cubierta por una capa de teflón® y una placa debajo de la cual se genera un campo magnético rotatorio. La marca de la placa es *IKA®C-MAG*, modelo *HS7*. Cuenta con un arreglo de resistencias eléctricas con la finalidad de aumentar la temperatura para calentar las soluciones químicas. Esta placa calefactora con agitación magnética es utilizada en el proceso de decapado, donde la temperatura se aumenta para acelerar el proceso y se mantiene en agitación para que la remoción del óxido sea uniforme y no se generen burbujas en la superficie.

Celda doble

Para los procesos de disolución del sustrato y la apertura de poros se utilizó una celda doble de teflón®, material resistente al ataque de las sustancias utilizadas. Posee dos electrodos de platino y dos celdas, una inferior y otra superior conectadas por un agujero en el centro. Las dos celdas se unen mediante 3 tornillos. Se utilizan sus dos compartimentos para el proceso de apertura de poros, y para

retirar el sustrato solo se usa la celda superior como se describe más adelante. La membrana de AAPN se coloca entre medio de los dos compartimientos entre dos arosellos para evitar pérdidas. En la Figura 3.3 se encuentra una representación esquemática de esta celda para el proceso de apertura de poros.

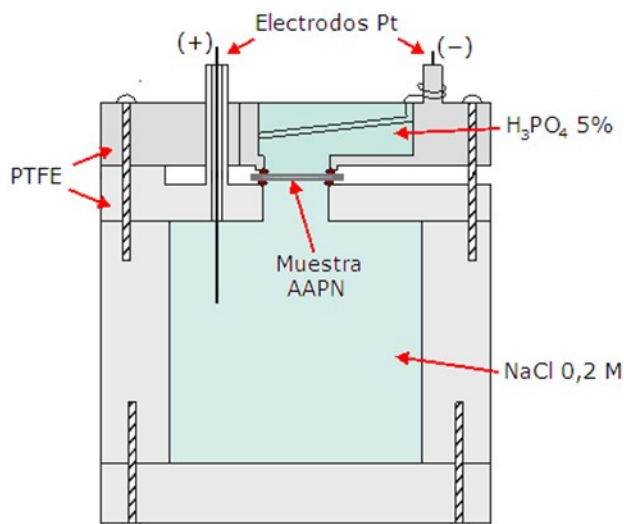


Figura 3.3. Imagen esquemática de la celda doble utilizada para la apertura de poros y la disolución del sustrato. Como se indica en el texto, para la remoción del aluminio solo se utiliza el compartimento de arriba.

Metodología aplicada para la fabricación de AAPN

Tratamiento del sustrato de aluminio

Limpieza

Para retirar grasas, aceites, y otros componentes orgánicos de la superficie del sustrato de aluminio, se colocó el sustrato en un vaso de precipitado junto con acetona en el agitador ultrasónico durante 5 minutos. Se enjuagó con agua deionizada, y se sumergió en una solución de hidróxido de sodio NaOH 0.5% en el ultrasonido durante 3 minutos con el objetivo de retirar la capa remanente de óxido de aluminio. Se debe tener en cuenta que el NaOH también atacará el aluminio una vez eliminado el óxido. Luego de enjuagar se lo sonicó con acetona durante 5 minutos y una vez retirado del ultrasonido se lavó con agua deionizada.

Otros solventes que se pueden utilizar, en lugar de acetona son el etanol o el tetracloruro de carbono.

Crecimiento de cristales de aluminio

El sustrato para la fabricación de la AAPN, es aluminio policristalino, cuya estructura cristalina es cúbica centrada en las caras. En la forma laminada en que se lo consigue comercialmente está conformado por múltiples cristales de tamaño del orden de los 0.1 mm. Es posible incrementar el tamaño de estos cristales realizando un tratamiento que consiste en dos recocidos térmicos y una deformación plástica. La rugosidad de la superficie en los cristales es muy baja, aunque las interfaces entre diferentes cristales pueden ser grandes, de modo que la rugosidad general es mucho mayor si no se realiza este procedimiento como pretratamiento del sustrato antes de fabricar la membrana de alúmina porosa. Esto es importante en el caso de sensores basados en propiedades ópticas dado que la rugosidad superficial produce dispersión.

Una vez limpia la superficie, el proceso comienza con un recocido a 400°C por 3 horas, seguido por un prensado de 7.5 ton/cm² a temperatura ambiente. Finalmente, se realiza el segundo recocido con las mismas condiciones usadas para el primero.

Durante el proceso de recocido se favorece la re-cristalización y el crecimiento de los granos. Dentro de cada grano, los átomos están alineados en un patrón específico que depende de la estructura cristalina del metal. La deformación en frío aplicada al aluminio proporciona núcleos y suficiente energía almacenada para impulsar el crecimiento de los granos al comienzo de la re-cristalización. Por lo tanto, si después de la deformación se calienta a una temperatura suficientemente alta, se formarán nuevos granos, libres de dislocación dentro del material deformado que conducirán a un aumento progresivo en el tamaño del cristal [5] de esta manera se obtuvieron cristales del orden de algunos milímetros.

Electropulido

Para esta etapa se dispuso de la celda que se esquematiza en la Figura 3.1. Con una lija fina se dejó bien pulida la base de Cobre. Se montó el sustrato limpio en la celda y se colocó dentro de la misma una solución de ácido Perclórico (70%) en etanol (1:4), ocupando aproximadamente un volumen de 70 % de la celda. Se verificó que el agitador quede sumergido y se conectaron los electrodos tanto en los contactos de la celda como en los del motor del agitador. Durante el proceso se utiliza agitación

constante, con cambio del sentido de giro del agitador (mediante cambios de la polaridad del motor) para evitar burbujas superficiales y obtener un pulido más homogéneo.

Una vez conectados los electrodos, se encendió la fuente del agitador, el amperímetro y la fuente de voltaje aplicando 20 V durante 8 minutos a temperatura ambiente. El amperímetro del circuito está en interfase con una computadora, y mediante un código computacional se midió la corriente en función del tiempo durante el proceso. La densidad de corriente fluctúa entre 100 y 200 mA/cm². Terminado el proceso, se recuperó la solución utilizada y se lavó la muestra y la celda con agua deionizada y etanol.

Primer Anodizado

El anodizado es un proceso electroquímico de oxidación forzada, por medio del cual se forma una capa de óxido de aluminio sobre la superficie de aluminio base. El proceso consiste en someter al sustrato en una inmersión ácida a una tensión positiva respecto del cátodo. Al pasar corriente los iones de oxígeno que se dirigen al ánodo reaccionan con el mismo. Al reaccionar con el aluminio se genera una capa de óxido cuyo espesor varía con el tiempo de anodizado y con el voltaje aplicado.

En esta etapa se forma la primera estructura de alúmina porosa. El período para el primer anodizado es largo, durante el mismo crecen poros inicialmente desordenados, que evolucionan en profundidad [6]. Sobre la interfaz óxido-metal se genera, luego de un tiempo de anodizado, un orden mayor que en la superficie correspondiente a la interfaz óxido-electrolito.

Para este proceso se utilizó la misma celda que para el electropulido. Las condiciones para el primer anodizado son 40 V de voltaje aplicado constante, utilizando como electrolito una solución acuosa de ácido oxálico di-hidratado (H₂C₂O₄·2H₂O), 0.3 M durante al menos 20 h. El proceso se realiza a temperatura de 7,0 ± 0,1 °C con agitación constante, utilizando un equipo con circulación de baño refrigerante, cuya variación máxima de temperatura es de ± 0,1 °C.

Se colocó la celda dentro de un vaso de precipitado, luego se conectaron los electrodos: negativo en el cátodo de platino, positivo en la base de cobre, de modo que el sustrato de aluminio colocado encima del mismo sea el ánodo, y se sumergió el vaso en el baño refrigerante. También se utilizó el agitador para obtener un anodizado más homogéneo. Con la ayuda de un termómetro ubicado sobre la base de cobre se esperó a que la temperatura alcance un valor estable para comenzar el anodizado, dado que la corriente es muy dependiente de la temperatura. Una tapa de poliestireno expandido ayuda a mantener el sistema aislado de corrientes de aire que puedan generar variaciones en la temperatura del sistema.

Nuevamente se monitoreó el proceso mediante el sistema de adquisición; se encendió la fuente, se inició la corrida del programa y se adquirió la corriente en función del tiempo.

En la Figura 3.4 se describe esquemáticamente el proceso electrolítico. La oxidación anódica se lleva a cabo en el modo potenciostático con la intervención de una fuente externa de tensión.

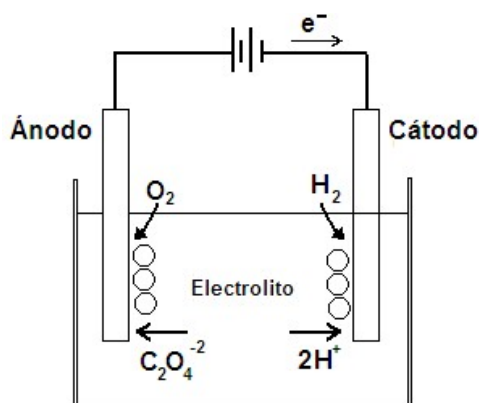


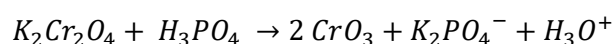
Figura 3.4. Esquema del proceso de anodizado del aluminio. La explicación de este proceso puede leerse en detalle en el *Capítulo II*.

Como se mencionó en el *Capítulo II* se observa que al comienzo la corriente disminuye en función del tiempo, esto ocurre a medida que se forma la capa de óxido uniforme. Luego empieza a aumentar la corriente al comenzar a formarse los primeros poros hasta estabilizarse. También se observan fluctuaciones en la curva de corriente en función del tiempo debido a pequeñas variaciones de la temperatura que afectan fuertemente la corriente.

Luego del anodizado, se desechó el ácido utilizado. Se desarmó el reactor y se enjuagó bien la muestra con agua destilada, etanol.

Decapado

Antes de continuar con el segundo anodizado, se debe disolver la alúmina formada. Para esto se utilizó una solución de dicromato de potasio y ácido fosfórico, $K_2Cr_2O_7:H_3PO_4$ (0.1 M : 0.4 M), que genera los siguientes productos de reacción:



Se colocó la muestra dentro de un vaso de precipitado con la solución de decapado sobre el agitador magnético con calentamiento, para mantener una temperatura de trabajo a 70 ± 3 °C y la agitación constante para facilitar la disolución del óxido, durante 3 horas. Se trabajó bajo campana.

Una vez transcurridas las 3 horas, se recuperó la solución de dicromato de potasio. Se lavó la muestra con agua destilada y se secó con nitrógeno.

Para verificar si se logró remover toda la alúmina, se midió la conductancia entre la superficie de las muestras y una base de cobre sobre la que se apoyan, utilizando un multímetro, la conductancia debe ser grande, una baja conductancia indica que la remoción de la alúmina fue incompleta.

Luego, para asegurar la eliminación correcta del dicromato de potasio, se lavo con agua deionizada sonicando durante 3 minutos.

Segundo Anodizado

Después de remover el óxido producido en la primera etapa de anodizado, queda formado sobre el Aluminio una matriz altamente ordenada de marcas ubicadas en los lugares previamente ocupados por la punta de los poros del primer anodizado. Estas marcas pueden actuar como sitios de iniciación para el desarrollo de los poros durante el segundo anodizado. Este proceso genera una matriz de poros ordenados a través de toda la capa de óxido [6].

Se volvió a armar la celda y se realizó el segundo anodizado. Se trabajó bajo las mismas condiciones que en el primero. El tiempo total de este proceso depende del espesor que se busca obtener. La capa porosa crece aproximadamente lineal luego de la primera hora de anodizado, con una velocidad de $4 \frac{\mu m}{h}$.

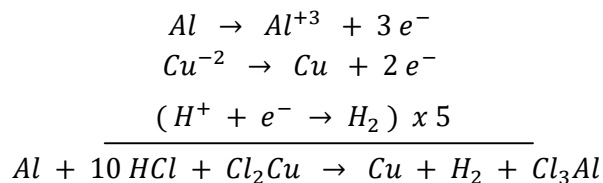
Disolución del sustrato

En la Figura 2.1 se observa esquemáticamente la estructura formada luego del segundo anodizado. Para obtener una membrana autosostenida de alúmina anódica porosa se debe retirar el aluminio del sustrato. En este proceso se utiliza la celda doble (Figura 3.3).

Se montó la muestra en la celda superior con el sustrato de aluminio hacia arriba. Se colocó sobre este una solución de cloruro de cobre (Cl_2Cu) 0,05 M en ácido clorhídrico (HCl) concentrado a temperatura ambiente durante aproximadamente 20 minutos. El Cl_2Cu reacciona con el aluminio y comienza a burbujear hidrógeno gaseoso H_2 . A medida que se disuelve el aluminio, se precipita cobre y la solución va perdiendo su color. Los iones Cu^{+2} disueltos en la solución de Cl_2Cu toman los electrones liberados por el aluminio. El cobre sufre una reacción de reducción mientras que el aluminio se oxida.

Los protones H^+ de la solución también toman electrones para formar el hidrógeno gaseoso que se desprende en la reacción.

Las reacciones son las siguientes:



Cuando el burbujeo se detiene, es porque el aluminio fue completamente removido y la reacción se detiene. La solución de Cl_2Cu se recuperó y la membrana quedó formada.

Apertura de poros

Una vez llevados a cabo todos los pasos anteriores, resulta una membrana de alúmina porosa auto-ordenada, pero los poros permanecen cerrados por la capa barrera en su parte inferior. Si se desea una membrana con conectividad entre ambos lados es necesario realizar un proceso de apertura de poros, abriendo la capa barrera.

Este procedimiento se hace de manera controlada, es decir, monitoreando la conductancia eléctrica de la capa barrera a medida que el ácido la ataca [7]. Para este paso se utilizó H_3PO_4 (5%) que reacciona con la alúmina y la disuelve. Utilizando el reactor de celda doble, se llevó a cabo este proceso de forma controlada como se muestra en el esquema de la Figura 3.5. En la celda inferior, se colocó una solución iónica que puede ser NaCl, KCl o IK 1%, en nuestro caso se utilizó NaCl, hasta que forma un menisco, para asegurar que la membrana quede en contacto con la solución.

La muestra se colocó de forma que quede la capa barrera arriba en contacto con el ácido (Inserto Figura 3.5). Debajo y por encima de esta se colocaron arosellos. Luego se cerró el reactor, con cuidado de no apretar demasiado la muestra. Se conectaron los electrodos de Pt de forma que quede el ácido con el positivo y la solución salina con el negativo. El propósito de la solución salina es evitar que cuando comiencen a abrirse los poros (lo cual no ocurre simultáneamente en todos los poros) y hasta que todos ellos estén completamente abiertos, el ácido fosfórico se diluya afectando poco a las paredes de los poros.

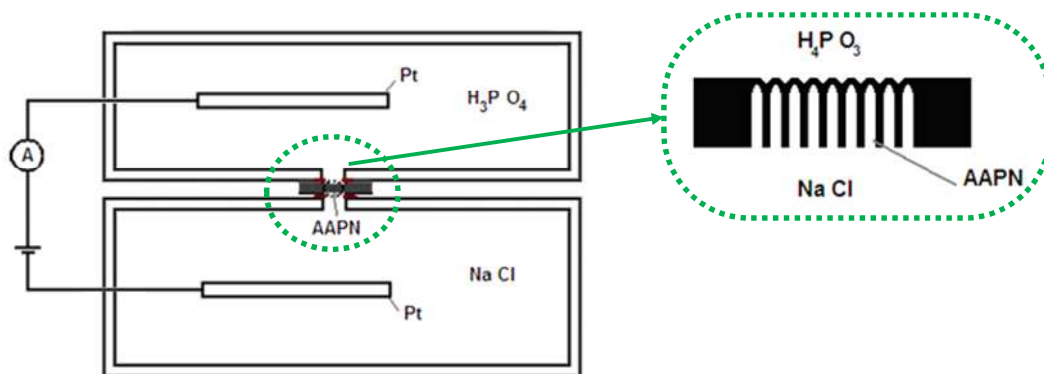


Figura 3.5. A la izquierda: esquema del circuito del proceso de apertura de poros. A la derecha: ampliación de la membrana, esquemmatizando la forma de colocarla.

Las condiciones de trabajo son a temperatura ambiente, sin agitación. Se aplicaron 2 V de tensión entre los electrodos y mediante un sistema de adquisición se midió la corriente en función del tiempo para verificar la apertura. Se encendió la fuente, comenzó a correr el programa y luego se colocó el H_3PO_4 en la celda superior. El ácido fosfórico actúa sobre la alúmina y abre los poros, cuando comienza la apertura y la conectividad entre ambos lados, la solución iónica irá diluyendo el ácido fosfórico de manera de frenar el ataque en las paredes de los poros.

Experimentalmente se observa en la curva de Corriente en función del tiempo (Figura 3.6) que al comienzo (durante los primeros 40 minutos) prácticamente no circula corriente, luego a medida que van abriéndose los poros, aumenta progresivamente la corriente, hasta lograr la apertura de todos los poros (luego de 70 minutos) y la corriente llega a un valor máximo constante.

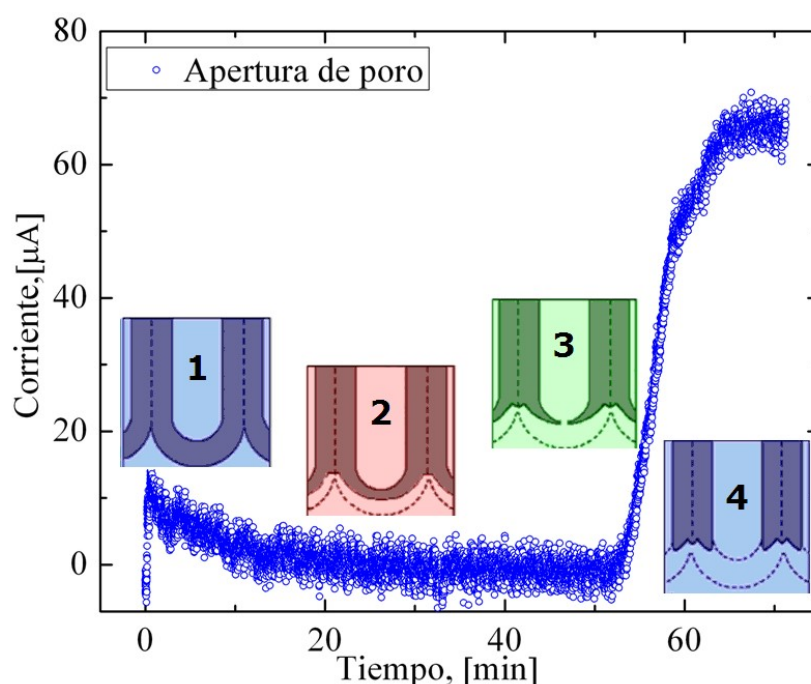


Figura 3.6. Curva de corriente en función del tiempo obtenida en el laboratorio durante el proceso de apertura de poros de una membrana de AAPN. Esquemáticamente se encuentra indicado cada estado del proceso.

La curva consiste en tres partes diferentes correspondiente a las tres etapas del proceso de apertura: poros cerrados, poros abiertos, poros ensanchados. Cuando se conecta la fuente de tensión aparece una corriente correspondiente a la carga del capacitor que forma la capa barrera. Esta corriente decae con una constante de tiempo larga debido a la gran resistencia de la alúmina y a la capacidad relativamente alta por constante dieléctrica grande y el espesor de las capas pequeño.

Ensanchamiento de poros

En algunos casos es necesario aumentar el diámetro de los poros, para esto se sumerge la membrana o película en H_3PO_4 (5%) a 35 °C con agitación, hasta obtener el diámetro deseado. El ácido, de la misma manera que en el proceso de apertura, reacciona con la alúmina aumentando el diámetro a una velocidad aproximada de 1.5 nm/min.

Para mantener la temperatura constante se utilizó un baño térmico, marca *DALVO Instrumentos*, modelo BMC-x-D, midiendo la temperatura con un termómetro de termocupla durante el proceso. Este procedimiento se debe realizar a temperatura constante para mantener controlada la velocidad de ataque. El tiempo máximo de ensanchado no puede superar los 25 min a esta temperatura, dado que si

se afinan demasiado las paredes de los poros (menos de 20 nm), estas no pueden autosostener la estructura.

Metodología de medición y caracterización

Las técnicas de imagen utilizadas para caracterizar las propiedades estructurales de las membranas de alúmina porosa nanoestructurada fueron Microscopía de fuerza atómica y Microscopía electrónica de barrido. Fue posible determinar parámetros como el diámetro de poros, distancia entre poros, grado de ordenamiento de la estructura, rugosidad de la superficie, entre otras. Además se realizó una caracterización óptica mediante espectroscopia de interferometría de reflectancia o transmitancia con transformada de Fourier (IFTS por *Interferometric Fourier Transform Spectroscopy*), técnica descrita en el Capítulo II, utilizando un espectrómetro UV-VIS-NIR (Ocean Optics HR4000). A continuación se expone una breve descripción del funcionamiento de las técnicas y equipos utilizados.

Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM, del Inglés *Atomic Force Microscope*) es un tipo de microscopio de sonda de barrido (SPM, del Inglés *Scanning Probe Microscope*). El funcionamiento de este microscopio está basado en la medida de la fuerza de interacción entre una punta aguda (menor a 25 nm de diámetro en su extremo) y la superficie de la muestra a distancias muy cortas (0,2-10 nm de separación). En esta tesis se trabajó con un AFM marca NANOTEC SPM que cuenta con una electrónica de control que gobierna el proceso de funcionamiento del AFM y STM. Luego con el software WSxM se procesan las imágenes obtenidas.

El sistema electro-mecánico del AFM de NANOTEC está compuesto por tres partes principales, el sistema electrónico, la plataforma y el cabezal. Otras piezas que componen este equipo son el escáner piezoeléctrico, el fotodiodo, el chip, el cantiléver deflector, las puntas, el cantilever holder, y la cubierta. En AFM se utilizan motores piezoeléctricos para poder mover la muestra sobre un plano (x,y) y así poder ubicarla de tal manera que sea escaneada en alguna región específica. Estos piezoeléctricos también son utilizados para poder acercar la punta a la muestra con alta precisión evitando que la punta colisione con la muestra. Están hechos con materiales piezoeléctricos, los cuales se expanden y se contraen proporcionalmente al voltaje aplicado, lo que permite hacer un barrido sobre superficies en escalas de orden nanométrico [8].

La técnica se muestra esquematizada en la Figura 3.7. El transductor de fuerza es el cantilever deflector en el cual se encuentra montada la punta de barrido. Para medir la deflexión se usa un dispositivo óptico: un haz de láser incide sobre la superficie del cantilever y se refleja sobre un fotodiodo partido en cuatro cuadrantes, sensible a los movimientos de la punta en el plano X-Y.

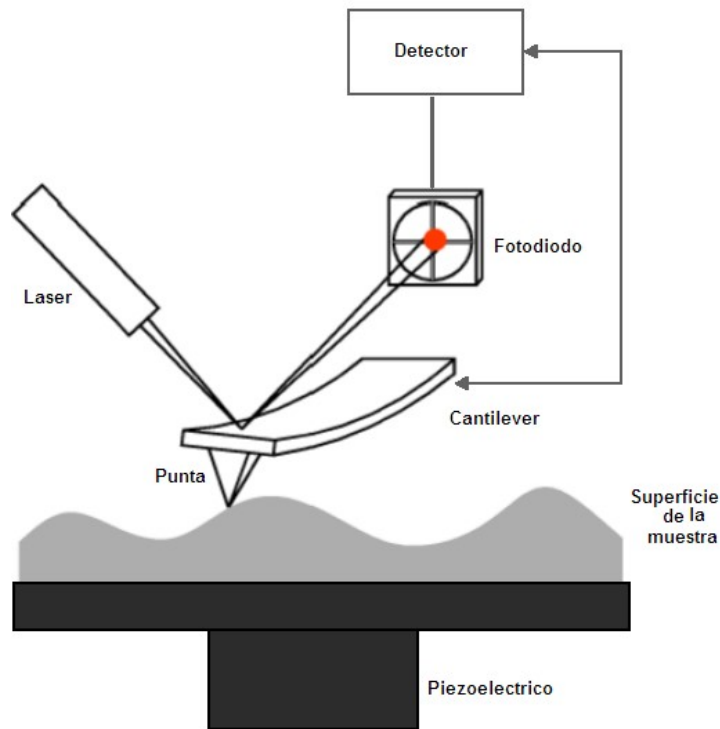


Figura 3.7. Esquema representativo del funcionamiento del AFM.

A medida que se hace el barrido correspondiente, se produce una deflexión de la punta que se traduce en un cambio en la posición de incidencia del láser en el fotodetector. El sistema rectifica mediante un mecanismo de retroalimentación, subiendo o bajando la muestra, de forma que el haz vuelva a incidir en el centro del fotodetector. El sistema también permite detectar movimientos laterales del haz del laser, monitorizándose así los fenómenos asociados a procesos de fricción que tienen lugar entre la punta y la superficie de barrido.

Existen tres modos de operar con un AFM dependiendo de cómo interactúa la punta con los átomos de la superficie de la muestra. Estos son el modo de contacto, el modo jumping y el modo dinámico dentro del cual entran los modos de no contacto e intermitente. La energía de interacción que ocurre entre la punta y los átomos de la muestra está modelada según el potencial de Lennard-Jones. En la Figura 3.8 se observa la curva energía en función de la distancia de interacción característica del potencial de Lennard-Jones; y a qué energía y distancia punta-muestra se aplica cada modo. Además se esquematizan los tres tipos de modos.

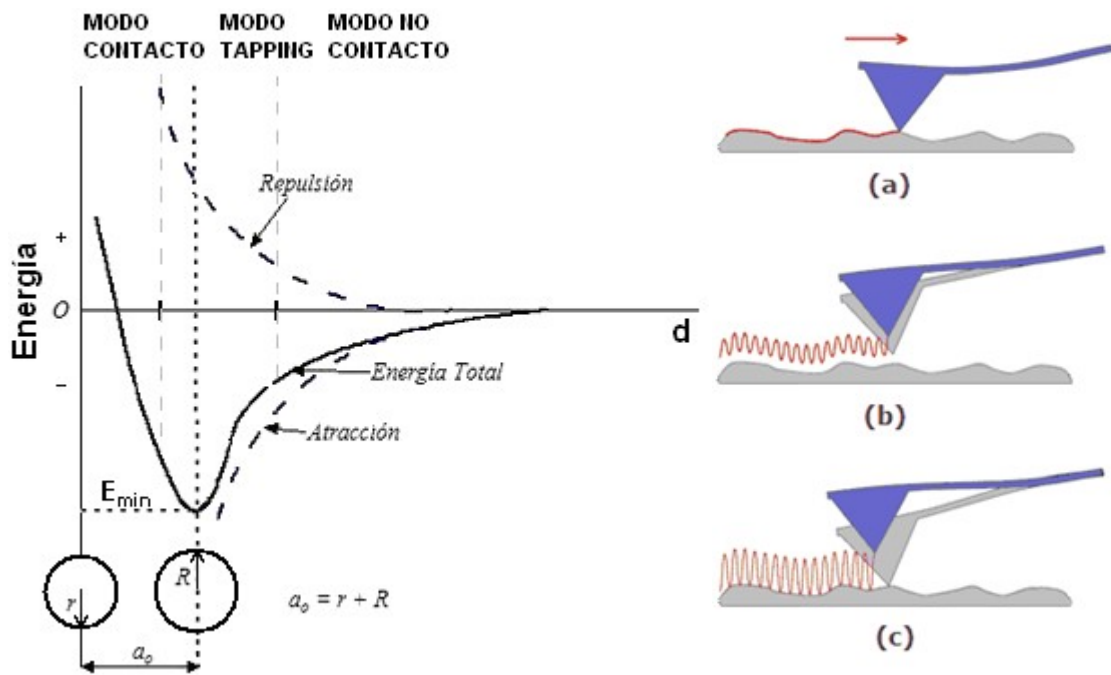


Figura 3.8. La curva energía vs. distancia entre átomos es el potencial de Lennard-Jones que modela energía de interacción entre la punta y los átomos de la superficie de la muestra. A la derecha se esquematizan los modos operacionales del AFM: (a) de contacto, donde la punta mantiene un contacto físico suave con la muestra con una separación punta-superficie menor a 5 Å, (b) dinámico de no contacto, donde el cantilever vibra cerca de la superficie, manteniendo una separación entre 10-100 Å y (c) dinámico intermitente donde la punta está en contacto intermitente con la superficie.

En el modo dinámico se hace vibrar el cantilever a su frecuencia de resonancia a través de un piezoeléctrico ubicado en el cabezal donde va montado el chip. La interacción punta-muestra modifica la amplitud, frecuencia y fase de resonancia, mientras el lazo de realimentación mantiene constante alguna de estas tres propiedades. Para estudiar las membranas de AAPN se operó en el modo dinámico intermitente (Figura 3.8.c)). Este posee las ventajas de una alta resolución lateral (1-5 nm), y como las fuerzas son menores hay un menor deterioro de la muestra, es decir, es un modo menos destructivo. Además debido a que el contacto con la superficie es intermitente se eliminan fuerzas de fricción y si la oscilación es la adecuada se evita que la punta quede incrustada en la muestra.

Microscopía electrónica de barrido y de imágenes de orientación

Esta técnica de microscopía electrónica es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. En la Figura 3.9 se representa esquemáticamente un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, del Inglés *Scanning Electron Microscope*). Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Los electrones son acelerados en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial que puede ir desde 50 hasta 30000 V.

Si se trabaja con un tipo de microscopio denominado “ambiental”, a bajo vacío y acelerando los electrones con un voltaje relativamente pequeño es posible observar las muestras de alúmina porosa, sin preparación adicional. Si se busca mayor resolución se debe trabajar a voltajes elevados, a alto vacío, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda. Para esto se debe evaporar una capa de 5 nm de oro sobre las muestras de alúmina porosa, debido a que es un material aislante y de esta forma se evita que la superficie se cargue generando luego deflexiones electrónicas que alteran la imagen final. Se han obtenidos imágenes de las muestras preparadas en esta tesis utilizando las dos condiciones.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra y estos son reflejados (electrones retrodispersados). Por otra parte, la energía que pierden los electrones al colisionar contra la muestra puede transferirse a los átomos del material que pueden emitir electrones secundarios, y producir rayos X, electrones Auger, entre otros. La señal emitida por los electrones y la radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición.

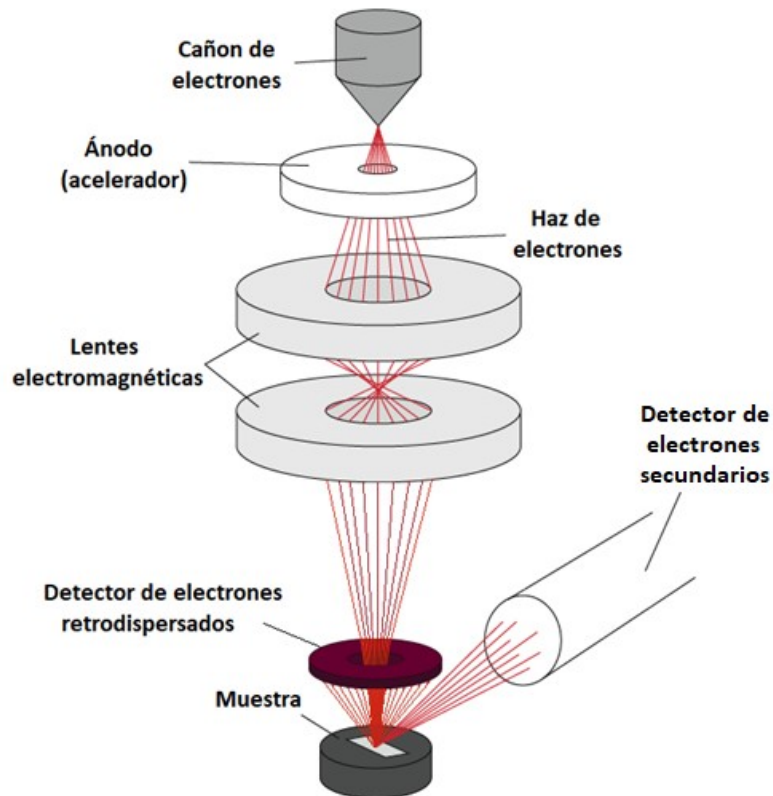


Figura 3.9. Representación esquemática de un microscopio SEM. El cañón de electrones genera un haz de electrones que es acelerado hasta alcanzar energías por encima de los 10 keV. Las lentes electromagnéticas focalizan el haz hacia la muestra. El mecanismo de obtención de los electrones puede ser el efecto termoeléctrico en un filamento caliente o efecto de campo en una punta. Luego de impactar sobre la muestra, son emitidos electrones secundarios y retrodispertados, captados por sus respectivos detectores [9].

La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por contraste. También es posible adquirir la señal de fluorescencia de rayos X que ocurre cuando se produce la desexcitación de electrones de átomos de la superficie excitados por el bombardeo de la misma con el haz primario de electrones, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

Además mediante la medición de patrones de retrodispersión de electrones difractados (patrones de Kikuchi) es posible procesar los datos y representar en una imagen la orientación de cristalitas individuales. Esta técnica se conoce como microscopía de imágenes de orientación (*OIM Orientation Images Microscopy*) que utiliza el método de Kikuchi [10] para obtener coordenadas espaciales y

angulares en simultaneo. Esta técnica correlaciona la microestructura con la orientación cristalina de cada grano individual en la superficie de la muestra. La textura de un material policristalino es la distribución de las orientaciones cristalográficas de los cristalitos individuales.

La muestra se ubica inclinada respecto al haz incidente, y luego de incidir sobre el grano de interés, los electrones retrodispersados impactan en una pantalla que proyecta el patrón de líneas de Kikuchi, que se utilizan para determinar la orientación cristalina del grano para cada punto de la superficie, mediante el sistema OIM. La Figura 3.10 muestra un esquema del sistema y la microestructura de una muestra [11].

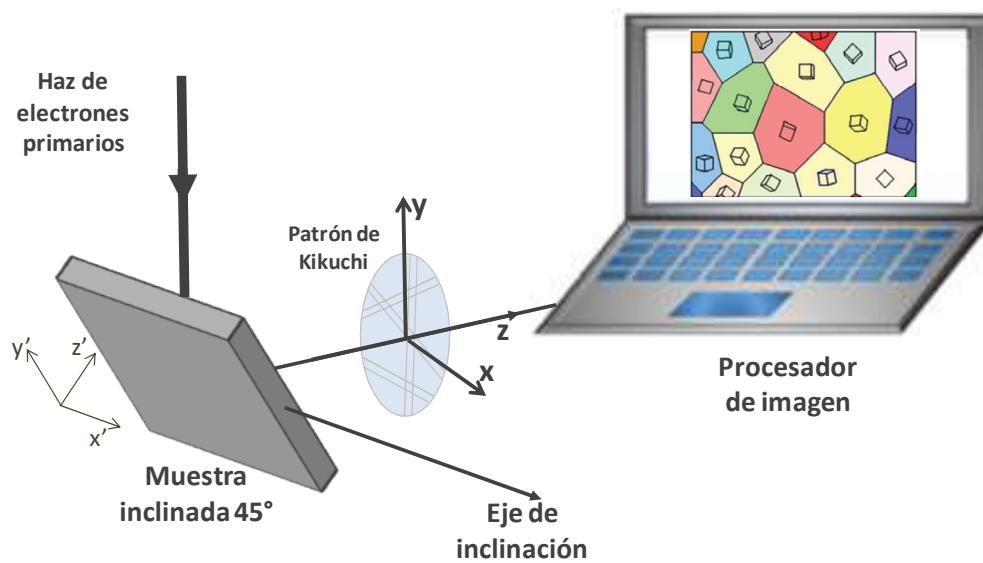


Figura 3.10. Principio de medición por retrodispersión de electrones difractados, donde se observa el posicionamiento de la muestra a 45° y la proyección del patrón de Kikuchi. Luego de analizar diferentes granos de la superficie es posible trazar un mapa OIM con las estructuras cristalinas dentro de cada grano [11].

Se selecciona un área de estudio y se aplica este procedimiento para cada punto, creándose por cada punto un archivo con las coordenadas (x,y) del punto, los tres ángulos de Euler que hacen que los ejes de la celda unitaria del punto analizado coincidan con los ejes coordenados de referencia de la muestra φ_1 , Φ y φ_2 , entre otros parámetros.

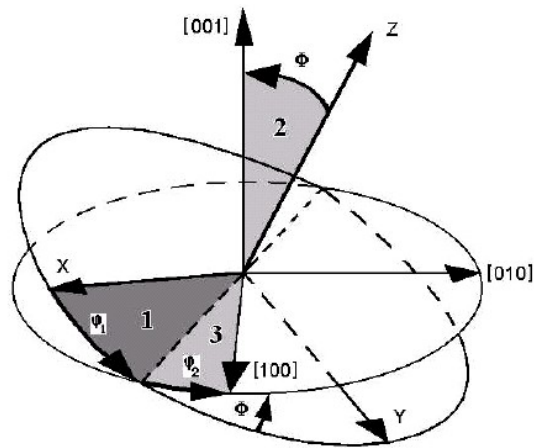


Figura 3.11. Definición de los ángulos de Euler según la notación de Bunge.

El espacio de Euler, definido por los tres ángulos de Euler, es un espacio tridimensional que representa la orientación cristalina de un material. Estos ángulos describen la rotación de un cristal con referencia a los ejes cristalográficos principales. El primero es una rotación de φ_1 respecto del eje [001] (z), luego Φ respecto de la orientación [100] (x) y por último φ_2 respecto de la orientación [001] (z) (ver Figura 3.11).

Resultados y discusión

Parte I: Caracterización estructural de la AAPN

Se presentan resultados del proceso de porosificación y la caracterización de membranas de alúmina anódica porosa nanoestructurada fabricadas a partir del método de anodizado en dos etapas. Para esta caracterización el sustrato de aluminio fue limpiado y electropulido previamente al proceso de anodizado, utilizando las condiciones que se describieron en la sección anterior. Todas las imágenes de AFM fueron obtenidas con la colaboración del grupo del Laboratorio de Física de Superficies e Interfases del IFIS-LITORAL. Se analizó el rol que juega la pureza del aluminio en la obtención de capas porosas con un alto grado de ordenamiento. Se estudiaron algunas características relevantes en la fabricación, como son los dominios formados en la estructura en función del tiempo de anodizado. Además se analizaron imágenes de muestras expuestas al proceso de apertura de poro y al ensanchamiento de poros.

Mediante la técnica de transformada rápida de Fourier en 2D se demostró la alta periodicidad en la distribución de poros dentro de los dominios.

Como se verá más adelante, en el *Capítulo V*, la alúmina porosa se utilizó como matriz para formar un nanomaterial compuesto al introducir dentro de sus poros níquel. Además de estudiar sus propiedades magnéticas, se completa parte de la caracterización de la estructura porosa al estudiar de manera indirecta, mediante difracción de rayos X, la deformación de la matriz a bajas temperaturas.

Influencia del grado de pureza del sustrato

En esta sección se presentará el análisis realizado sobre dos sustratos de aluminio que poseen diferentes grados de pureza. En la Figura 3.12 se observan las imágenes de AFM de superficies porosas de alúmina que han sido obtenidas a través del anodizado electroquímico de un sustrato de aluminio comercial con pureza inferior a 99%.

Se identifica como parte superior de la membrana a la cara que originalmente estuvo en contacto con el electrolito y parte inferior a la cara que estuvo originalmente en contacto con el aluminio.

Estas superficies (a) parte superior de la capa porosa y (b) parte inferior, presentan una alta inhomogeneidad en espesor a lo largo del área barrida. Al detallar la superficie en la imagen (a), podemos observar la presencia de agujeros embebidos en la matriz porosa (poros de forma hexagonal). Cabe destacar que en estas imágenes (superficie superior e inferior) se descarta un arreglo hexagonal periódico de la alúmina porosa excepto en regiones muy pequeñas.

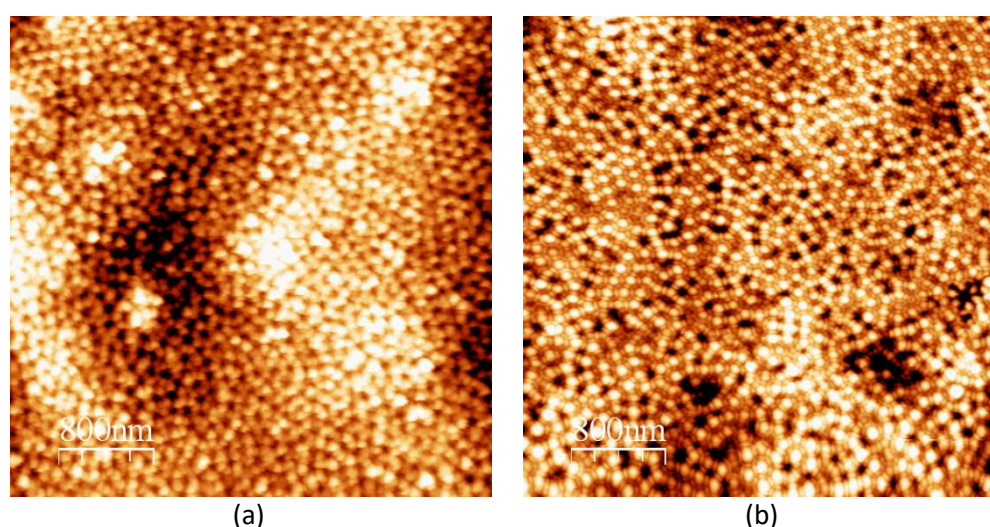


Figura 3.12: Imágenes de AFM ($4\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ }\mu\text{m}$), de una membrana obtenida a partir de aluminio de baja pureza. (a) Imagen tomada de la superficie (originalmente en contacto con el electrolito) y (b) desde el fondo de la membrana (originalmente en contacto con el aluminio).

Si por el contrario, observamos las imágenes de AFM de la superficie superior e inferior de una capa de alúmina porosa que ha sido obtenida partiendo de un sustrato con 99.999% de pureza y usando las mismas condiciones, (ver Figura 3.13) se presenta un cambio radical tanto en la homogeneidad como en el ordenamiento de los poros.

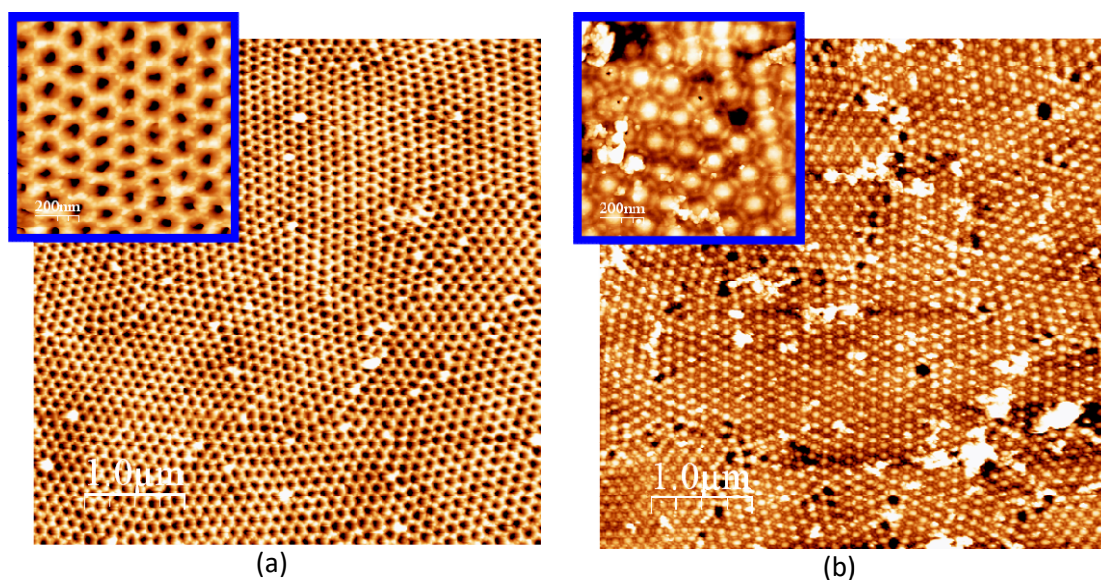


Figura 3.13: Imágenes de AFM ($5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$) de una membrana obtenida a partir de un sustrato de aluminio de alta pureza. (a) Parte superior y (b) inferior de la membrana de AAPN.

En estas imágenes de AFM es evidente el efecto de la pureza del sustrato de aluminio, tanto para la superficie superior e inferior se presenta un alto grado de ordenamiento. Además la superficie es mucho más plana que en el caso anterior. En los insertos de la Figura 3.13 se muestran además ampliaciones de cada superficie.

En este tipo de estructuras ordenadas hay algunas características relevantes en la fabricación, como son los dominios formados en la estructura durante el anodizado. Esto se puede visualizar en las imágenes de la Figura 3.13, donde es posible distinguir algunos defectos, en los bordes de cada zona periódica interrumpiendo el ordenamiento de los poros y derivando en la formación de dominios. El tamaño de estos dominios es una función del tiempo, lo que significa que el dominio puede crecer a medida que el tiempo del primer anodizado aumenta [12].

En la Figura 3.13.b) se pueden observar con más claridad las fronteras de dominio. El origen de estas puede estar asociado a la irregularidad inicial del crecimiento de poros y a que luego se generan ramificaciones que, pasado un determinado tiempo, tienden a alinearse fusionándose a medida que

avanza la disolución del óxido. Estas uniones resultan en la formación de fronteras de dominio que distorsionan el ordenamiento de la red porosa [12], esta etapa puede observar en el esquema de la Figura 2.2.IV. Para tiempos largos del primer anodizado la eliminación de estas fronteras será más evidente, resultando dominios ordenados de mayor extensión.

Claramente, la pureza del aluminio juega un rol importante en la consecución de capas porosas con un alto grado de ordenamiento. Las impurezas de los sustratos que no poseen alto grado de pureza proporcionan cierta dureza al aluminio comercial [13], lo cual debido a la gran cantidad de imperfecciones puede degradar el proceso de auto-empaquetamiento de la alúmina, resultando más evidente el deterioro en el ordenamiento.

Caracterización de parámetros estructurales

En la Figura 3.14 se observa el resultado de la apertura de poros utilizando el proceso descrito anteriormente. La imagen es de la parte inferior de la membrana de alúmina porosa. Se observa, con más detalle, la estructura porosa y ordenada con las puntas de los poros abiertas (contrastar con el inserto de la Figura 3.13.b) cuyos poros aún estaban cerrados). De esta imagen se obtienen parámetros como el diámetro de poro, distancias entre poros y espesor de la pared de la celda, detallados en la tabla 3.1. Estos valores son acordes a los que normalmente se publican para membranas de alúmina, obtenidas con ácido oxálico y una tensión de 40V a baja temperatura [7].

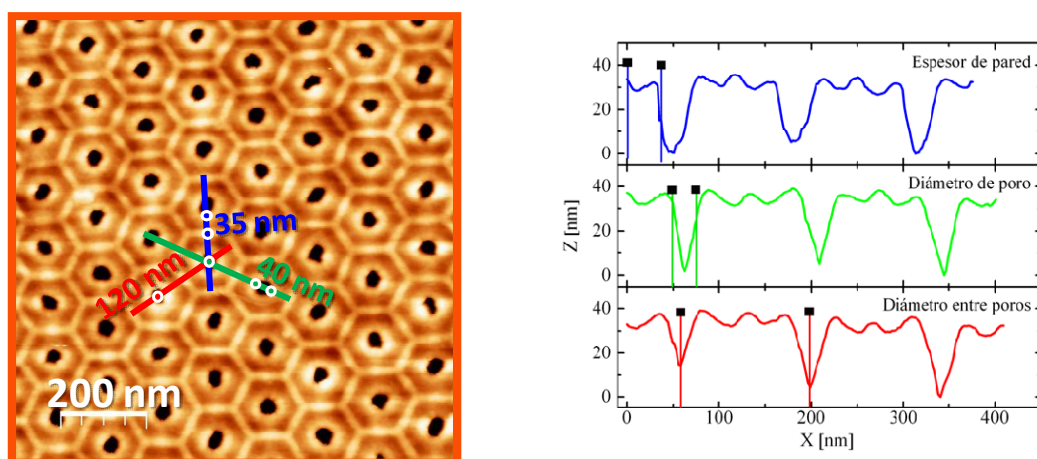


Figura 3.14: Detalle de la parte inferior de una membrana de AAPN obtenida a partir de aluminio de alta pureza. La imagen AFM de $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ fue tomada luego de abrir los poros. A la derecha se detalla el perfil de la muestra de donde se evaluaron los diferentes parámetros característicos.

Tabla 3.1. Parámetros medidos a partir de imágenes de AFM de la parte inferior de una membrana de alúmina porosa nanoestructurada:

Parámetro	Medida (nm)
Diámetro de poros	40 ± 3
Distancias entre poros	120 ± 3
Espesor de las paredes	35 ± 3

Con los datos obtenidos de la caracterización por AFM (Tabla 3.1) es posible obtener la porosidad de las membranas de alúmina porosa a partir de la ecuación [14]

$$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{\phi}{2D} \right)^2 = 0.10 \pm 0.01$$

Donde ϕ es el diámetro de poro y D es la distancia entre poros. La porosidad de las muestras fabricadas con las condiciones mencionadas anteriormente resulta del 10 %, lo cual concuerda con los datos bibliográficos [7].

Anteriormente se hizo énfasis en el grado de pureza del aluminio y su efecto en la calidad de la estructura porosa. También se mencionó el efecto del tiempo del primer anodizado sobre el tamaño de los dominios ordenados y limitaciones por defectos intrínsecos de la membrana. En la Figura 3.15 se presenta una imagen de AFM en la que se han resaltado los dominios de poros ordenados. Se observa cómo cada dominio está limitado por fronteras con defectos como los que se describieron anteriormente.

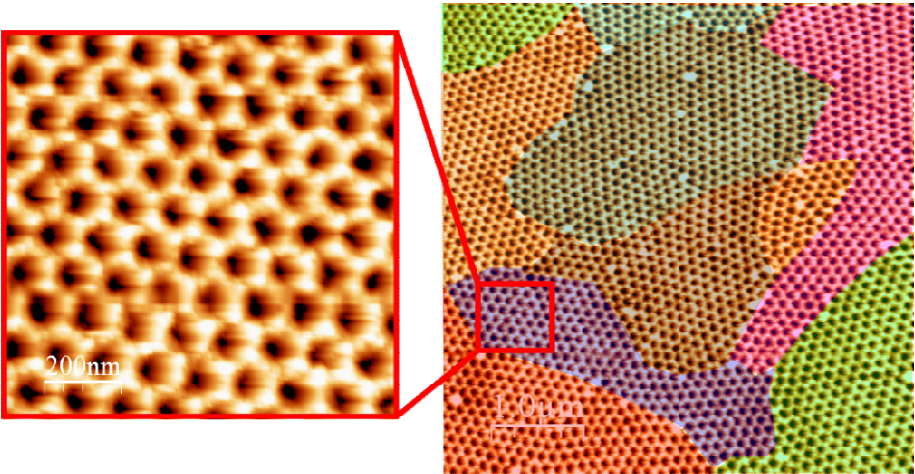


Figura 3.15: Imagen de AFM ($4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$) de la superficie de una muestra de alúmina obtenida a partir de aluminio de alta pureza. Se destacan los dominios de poros ordenados. También se muestra un detalle del interior de uno de los dominios.

Mediante la técnica de transformada rápida de Fourier en 2D, a través del software WSxM4 de NANOTEC, aplicada sobre las imágenes obtenidas por la técnica de AFM, se demuestra la alta periodicidad en la distribución de poros dentro de los dominios. Además se realiza un proceso de filtrado espacial que suaviza la imagen. Los resultados de este análisis se pueden observar en la Figura 3.16, donde se presenta un barrido en una superficie cuadrada de 1 μm de lado (realizado sobre el inserto de la Figura 3.15).

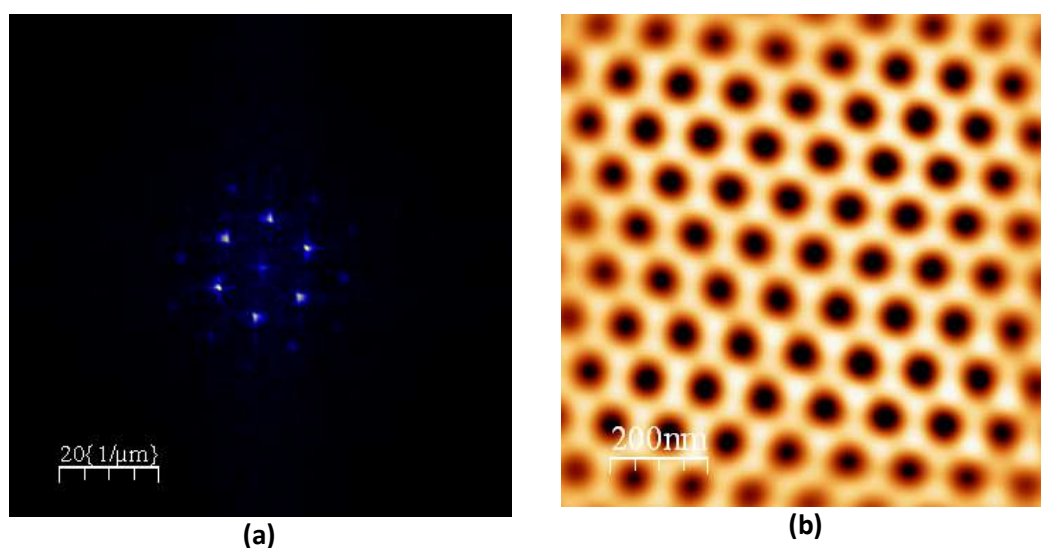


Figura 3.16: Imágenes de AFM de una muestra de AAPN. (a) Imagen de la transformada de Fourier y (b) imagen resultante del proceso de filtrado espacial de la transformada de Fourier que permite determinar más cómodamente la distancia entre poros.

La Figura 3.16.b) es la antitransformada de Fourier de la imagen (a), donde se filtra todo el espacio fuera del patrón hexagonal de puntos. Comparando con resultados de otros autores [13], [15], [16], el grado de orden encontrado en nuestras muestras es superior a los datos reportados previamente para las condiciones de preparación usadas.

Caracterización apertura y ensanchamiento de poros

En la Figura 3.17 se presentan dos imágenes AFM de alúmina, obtenidas una vez que se ha realizado el proceso de apertura de poros y tras un proceso de ensanchamiento de poros. Este último se realizó con la misma solución de H_3PO_4 al 5% durante 19 minutos a una temperatura de 35°C.

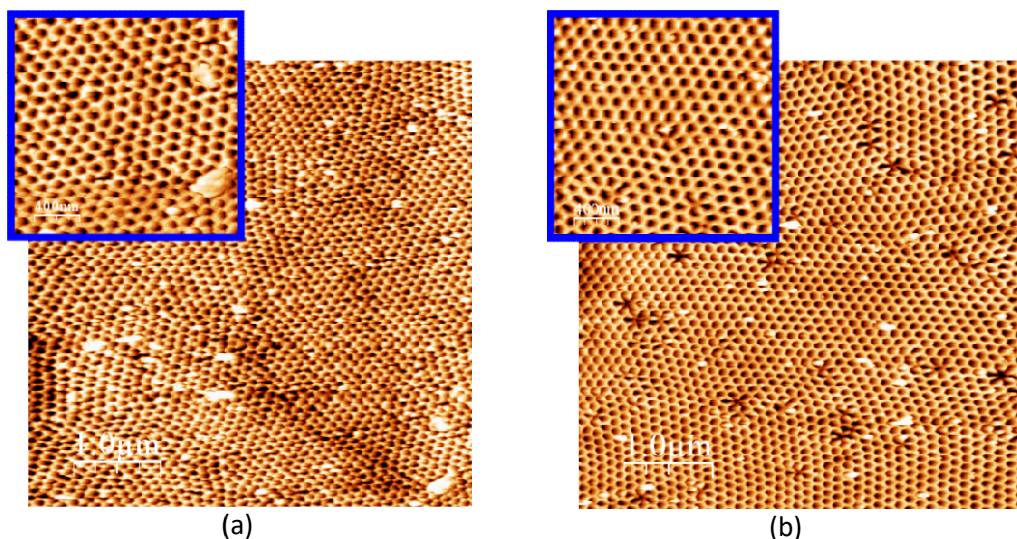


Figura 3.17: Imágenes de AFM ($4\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ }\mu\text{m}$) de una membrana obtenida a partir de aluminio de alta pureza. (a) Parte superior y (b) parte inferior de la membrana.

Las imágenes que se presentan en la Figura 3.17 corresponden a la parte superior de la membrana (Figura 3.17(a)) y la parte inferior de la misma (Figura 3.17.b)). Luego de la apertura de poros, si continúa el ataque químico, comienzan a ser atacadas las paredes de los poros produciendo el ensanchamiento de los mismos. En la figura 3.17.b) se observa claramente que la capa barrera se ha disuelto completamente, ya que los hexágonos característicos de la denominada celda, han desaparecido hasta un punto en que en algunas zonas los poros colapsan por la disminución de la pared entre poros. Este proceso para ensanchar los poros de la membrana es de gran utilidad para el diseño de cristales fotónicos, multicapas, y reflectores de Bragg.

Parte II: Caracterización óptica de la AAPN

Existen materiales ópticamente anisótropos que presentan el fenómeno de birrefringencia o doble refracción, es decir la aparición de dos haces refractados debidos a la existencia de dos índices de refracción dependientes de la orientación de polarización, es decir que existen dos direcciones tales que la luz polarizada según cada una de ellas se propaga con velocidades diferentes.

Cuando la luz con polarización aleatoria incide con un ángulo distinto de cero en la interfase con un material birrefringente, la ley de Snell se aplica a cada una de las dos direcciones principales resultando en dos haces que se propagan según distintas direcciones.

Si la luz con polarización aleatoria incide con ángulo igual a cero sobre un material que posee una dirección de polarización rápida (o eje rápido) y una dirección lenta con índice de refracción mayor (o eje lento) en el plano de la superficie, el haz refractado se propaga con la misma dirección para las dos direcciones de polarización, pero con velocidades de propagación diferentes. Esto resulta en un desfase progresivo entre las dos ondas que se manifiesta como una rotación del campo electromagnético durante la propagación.

Esta situación ocurre en algunas películas delgadas en las cuales existe una anisotropía óptica debida a deformaciones anisotrópicas. Por ejemplo, algunos polímeros laminados presentan una orientación preferencial de sus cadenas luego de la laminación (un ejemplo es el celofán), de modo que el índice de refracción para luz polarizada en la dirección de laminación es diferente de la correspondiente a la onda polarizada en la dirección perpendicular.

La alúmina que rodea los poros en membranas de alúmina porosa es amorfa y por tanto se esperaría que fuera ópticamente isotrópica (siempre que no exista una deformación producto de tensiones). Sin embargo la presencia de poros cilíndricos de diámetro nanoscópico, orientados en forma perpendicular a la superficie de la membrana establece una dirección preferencial. Dado que los poros poseen diámetros muy pequeños comparados con la longitud de onda de la luz visible, el material de la membrana se comporta como un medio efectivo, con una función dieléctrica efectiva, y por tanto posee un índice de refracción efectivo, definidos por una regla de mezcla entre los dos medios correspondientes (alúmina y aire o el material que llena los poros).

En incidencia normal, considerando que los dominios ordenados de poros son pequeños comparados con la región iluminada, no debería haber anisotropía óptica si los poros son normales a la superficie ya que la luz incidente “ve” el mismo medio cualquiera sea la orientación de su polarización. Si la luz incide con un ángulo diferente de cero habrá una componente de la polarización que tiene una proyección paralela a los poros y una perpendicular a los mismos, y por tanto habrá anisotropía óptica.

De modo que la AAPN, a pesar de ser un material amorfo, presenta anisotropía óptica, es decir, al inclinar una película de AAPN con respecto a un haz de luz es posible observar que presenta birrefringencia. Este efecto en películas de alúmina porosa ha sido bien estudiado [17–21]. Existen diferentes índices de refracción efectivos para distintas polarizaciones de la luz porque el ángulo entre el campo eléctrico y la estructura porosa depende del ángulo de incidencia de la luz sobre la superficie de la membrana.

Un efecto no tan estudiado es la presencia de anisotropía óptica en los dominios de la AAPN, para incidencia normal [22,23]. Cuando se coloca una membrana autosostenida de AAPN entre dos

polarizadores cruzados, la rotación del plano de polarización se puede distinguir en regiones con tamaños de algunas decenas de micrómetros. Esto no se puede explicar como un efecto debido a orientación cristalina porque la AAPN es amorfa, a menos que se someta a un proceso de recocido a alta temperatura [24].

Se sabe que la birrefringencia en otros materiales se debe a tensiones, por lo que la presencia de una tensión anisotrópica en la AAPN resultante después del proceso de anodización podría contribuir a la birrefringencia.

Por otro lado, la dirección de los ejes de los poros de la AAPN se relaciona con la orientación cristalina del grano del sustrato de aluminio sobre el que crece la película [25]. Este efecto produce una dependencia entre la orientación de polarización con el índice de refracción efectivo, incluso para incidencia normal a la membrana. Se estudió esta posible correlación mediante imágenes SEM y se observó que los ángulos se apartan de la normal a la superficie por valores muy pequeños (del orden de uno o dos grados).

Como se verá, se midió la birrefringencia a través de la obtención del espesor óptico para diferentes direcciones de polarización en las diferentes regiones cristalinas del sustrato de aluminio. También se analizó si es posible la existencia de tensiones anisótropas en las membranas de AAPN y luego se caracterizaron las propiedades estructurales de la alúmina crecida en distintas regiones cristalinas del sustrato buscando diferencias claras que determinen el origen del efecto en este tipo de material. A continuación se detalla la preparación de las muestras, la descripción de los experimentos llevados a cabo, y los resultados y discusiones.

Las muestras utilizadas para este estudio se realizaron a partir del proceso de anodización en dos etapas de una lámina de Aluminio puro (99,999%) de 0,5 mm de espesor. Previo al proceso de anodización, los sustratos de aluminio fueron sometidos al método para agrandar los cristales, descrito en la sección de *Tratamiento del sustrato de aluminio*, donde se realiza un recocido, prensado y luego otro recocido [26]. Durante este procedimiento, los cristalitos del aluminio se amplían desde aproximadamente 100 μm a varios milímetros. Esto permite realizar mediciones de transmitancia óptica en regiones crecidas sobre cada cristalito del sustrato.

La Figura 3.18.a) muestra una micrografía de campo oscuro de una lámina de aluminio puro electropulido sin modificaciones. El procedimiento de electropulido revela los bordes de grano que pueden observarse como líneas brillantes en la microscopía de campo oscuro. Normalmente los tamaños de grano, en el aluminio son de alrededor de 200 μm , alargados en la dirección de laminación. La Figura 3.18.b) es una imagen de microscopía de imagen de orientación (OIM) de una región de

aproximadamente $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$ del sustrato de aluminio después de aplicar el tratamiento para crecer los cristales, y del electropulido. La imagen fue obtenida a partir de la retrodispersión de electrones difractados (método Kikuchi descrito en la sección anterior). Los diferentes colores, observados en esta figura, corresponden a orientaciones cristalinas específicas. Se observan direcciones cristalinas bien definidas que abarcan regiones que alcanzan los 2 mm o más.

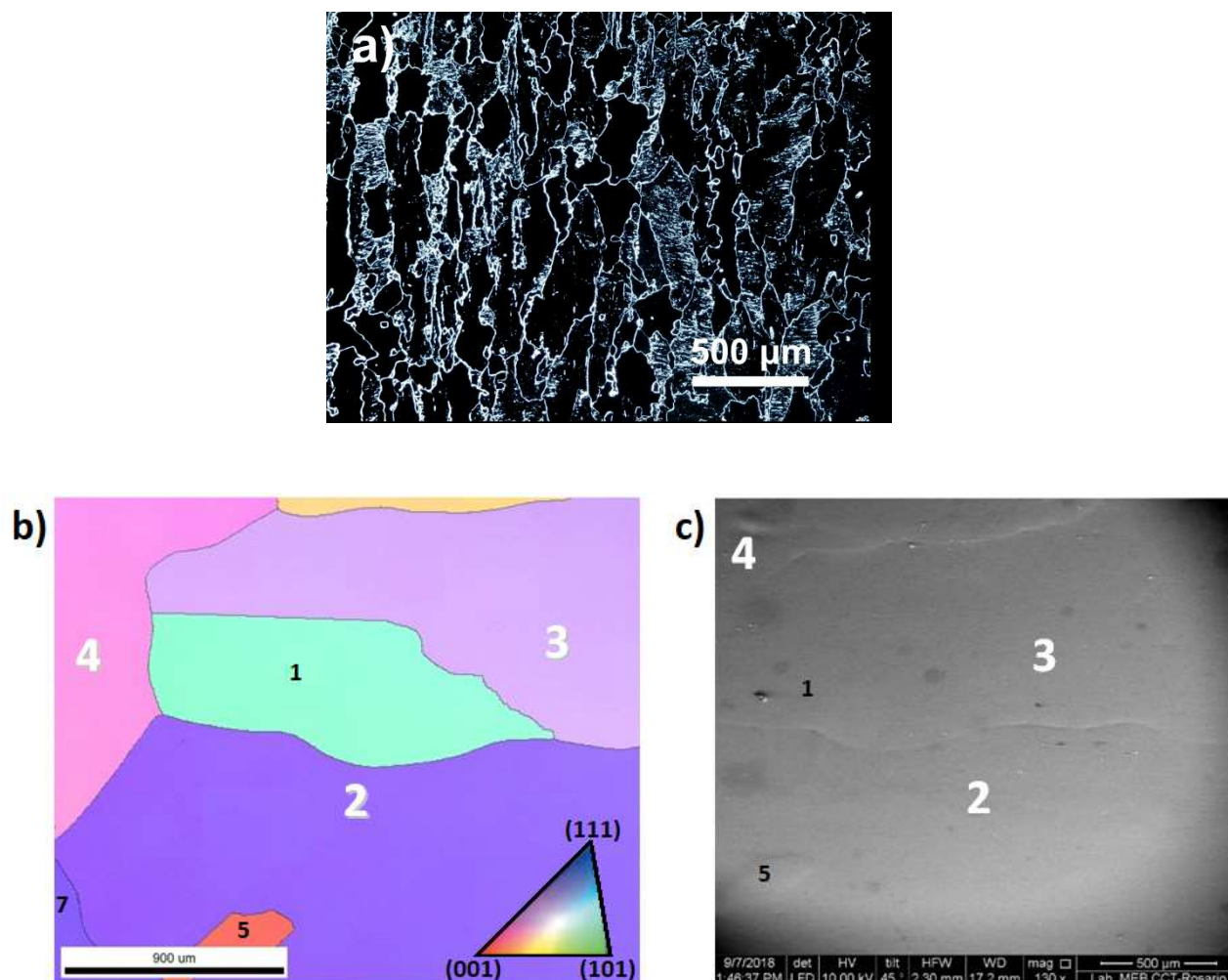


Figura 3.18: (a) Micrografía de campo oscuro de un sustrato de aluminio electropulido sin ser pre-tratado. (b) Microscopía de imagen de orientación a partir de la retrodispersión de electrones difractados (Kikuchi) del sustrato después de ser pre-tratada para aumentar el tamaño de los cristales. El inserto es la referencia según el color, de la orientación cristalina de cada grano. (c) Imagen SEM de la misma zona.

Una vez fabricada la AAPN sobre el sustrato pretratado se removió el aluminio para trabajar con la membrana autosostenida. Se diseñaron diferentes experimentos para observar, cuantificar y determinar el origen de la birrefringencia de las membranas.

Para el primer experimento se colocó la muestra entre dos polarizadores cruzados como se esquematiza en la Figura 3.19. Ambos polarizadores pueden girar solidariamente un ángulo θ respecto de la membrana, que se mantiene fija. Además es posible inclinar lateralmente la membrana, rotándola un ángulo ω . La muestra es iluminada a incidencia normal a la superficie de la membrana (es decir tomando $\omega = 0$) desde una de las caras y para diferentes ángulos de rotación (θ) se tomaron fotografías.



Figura 3.19: Esquema experimental utilizado para el análisis de la birrefringencia en AAPN. Los polarizadores se mantienen cruzados y pueden rotar un ángulo θ respecto de la muestra. El plano de la membrana se puede inclinar un ángulo ω respecto del de los polarizadores.

La Figura 3.20 muestra dos de las fotografías tomadas de este primer experimento en incidencia normal a la superficie de la membrana, para observar la birrefringencia, de una membrana de AAPN fabricada a partir del sustrato observado en la Figura.3.18.b). Al rotar el plano de polarización se pueden distinguir zonas con tamaños de algunos milímetros, que cambian de intensidad al cambiar el ángulo θ . Dado que los polarizadores se encuentran cruzados, si no hubiera birrefringencia no debería haber transmisión para ninguna orientación de polarización. Pero si hay birrefringencia, solamente cuando el

haz de luz incidente está polarizado según uno de los ejes principales habrá atenuación máxima de la luz transmitida. Si la polarización forma un ángulo diferente de cero con la dirección principal, tendrá componentes según ambas direcciones produciéndose el desfase progresivo, por lo que al atravesar la membrana podrá tener algún grado de polarización según la dirección del segundo polarizador, lo que permitirá la transmisión por el sistema de un porcentaje diferente de cero.

Dentro de cada una de las zonas los poros de la alúmina se encuentran ordenados en dominios del orden de los 2 micrones, como se observa por microscopía AFM en alúmina crecida en sustratos de aluminio con o sin pretratamiento para crecer sus cristales (Figura 3.15).

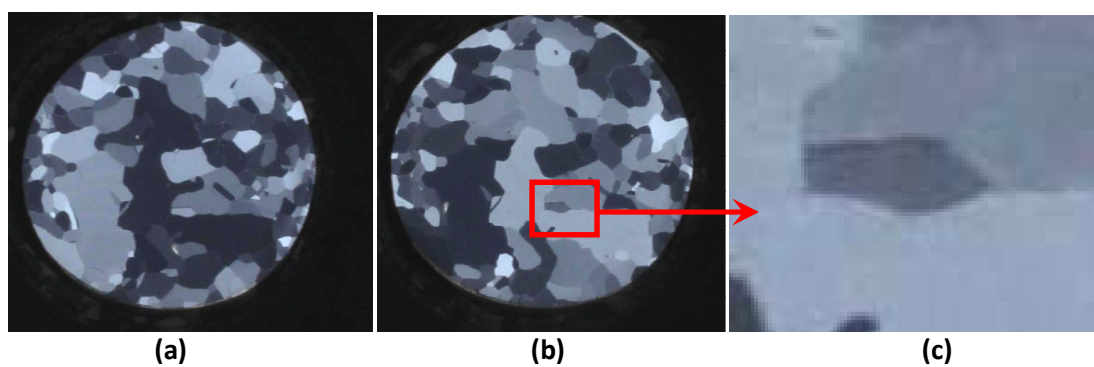


Figura 3.20: Las imágenes (a) y (b) son fotografías de la membrana colocada entre dos polarizadores cruzados. (b) Los polarizadores se rotaron 90° respecto a la fotografía (a). Ambas fueron tomadas sin inclinar la muestra, es decir a $\omega=0^\circ$. La figura (c) muestra un detalle de (b) para la región remarcada en rojo, que corresponde a la zona mostrada en la Figura 3.18.b).

Vale la pena notar, comparando las Figuras 3.18.b) y 3.20.c), que la forma de las distintas regiones con diferente orientación óptica en la membrana de alúmina se corresponden con los cristalitas del sustrato de aluminio cuyas orientaciones cristalinas son diferentes.

Dado que la densidad del óxido de aluminio es diferente a la del aluminio, también se puede esperar la presencia de tensiones anisótropas macroscópicas en la membrana y que esa sea la causa del efecto de birrefringencia. Para comprobar esto se realizó un segundo experimento de manera muy simple para determinar si existe o no una contribución de la birrefringencia debido a tensiones en la matriz porosa. El experimento se esquematiza en la Figura 3.21.



Figura 3.21. Esquema del experimento para determinar la presencia de tensiones anisótropas macroscópicas que contribuyan a la birrefringencia observada en membranas de AAPN. Se ubica la muestra entre los polarizadores que se encuentran cruzados y se compara lo que ocurre cuando la membrana se encuentra al aire y sumergida en alcohol isopropílico.

Se colocó la membrana entre dos polarizadores cruzados en aire y se comparó la imagen obtenida con la resultante en las mismas condiciones pero con la muestra sumergida en alcohol isopropílico (cuyo índice de refracción es 1.38). El alcohol, que llena los poros de la membrana, posee un índice de refracción similar al del óxido de aluminio circundante. Si hubiera una contribución no despreciable debido a las tensiones, debería observarse un patrón de birrefringencia incluso después de sumergir la muestra en alcohol.

La Figura 3.22 compara las dos fotografías de una misma muestra obtenidas a partir del experimento con y sin alcohol isopropílico. Como se puede observar, cuando se sumerge en alcohol, la muestra pierde casi completamente su patrón de birrefringencia. La transmitancia de la membrana sumergida en alcohol es insignificante, como es de esperarse para una muestra ópticamente casi isotrópica (lo sería en forma completa si el alcohol tuviese un índice de refracción idéntico al de la alúmina).

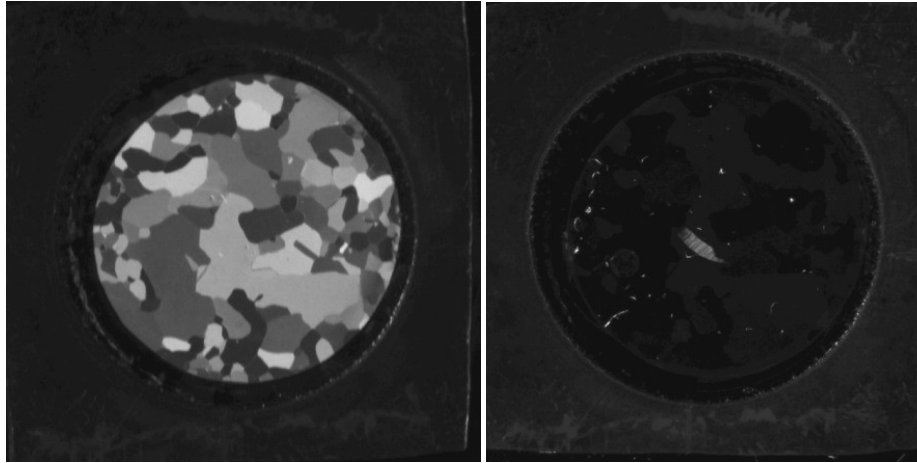


Figura 3.22: a) Membrana expuesta al aire, colocada entre dos polarizadores cruzados. b) La misma muestra rodeada de alcohol isopropílico (hay un rasguño en la membrana visible en la fotografía (b), probablemente debido a tensiones producidas por la manipulación de la misma).

Una forma de cuantificar la birrefringencia de las diferentes regiones es mediante la medición de los espesores ópticos, es decir, el producto entre el espesor físico y el índice de refracción efectivo de la membrana en cada zona. Para esto se diseñó un tercer experimento utilizando un haz incidente orientado en diferentes direcciones de polarización. Es posible realizar estas mediciones debido al gran tamaño de los cristales sobre los que crece la alúmina. La configuración experimental se esquematiza en el diagrama de la Figura 3.23.

El espesor óptico en cada zona de la membrana se obtuvo mediante espectroscopia de interferencia por transformada de Fourier (IFTS). Se midió la transmitancia utilizando un espectrómetro UV-VIS-NIR (Ocean Optics HR4000), con fibras ópticas, escaneando la superficie mediante una mesa de coordenadas con dos motores que permitió realizar mediciones punto a punto en el plano XY tomando espectros en puntos de cada región. En cada punto se tomaron valores del espesor óptico para ángulos de polarización θ entre 0 y 140° cada 10°. Esto permitió identificar la orientación de los ejes principales (tanto para el eje rápido como para el lento la transmitancia es mínima con esta configuración) en la región correspondiente a cada cristal del sustrato.

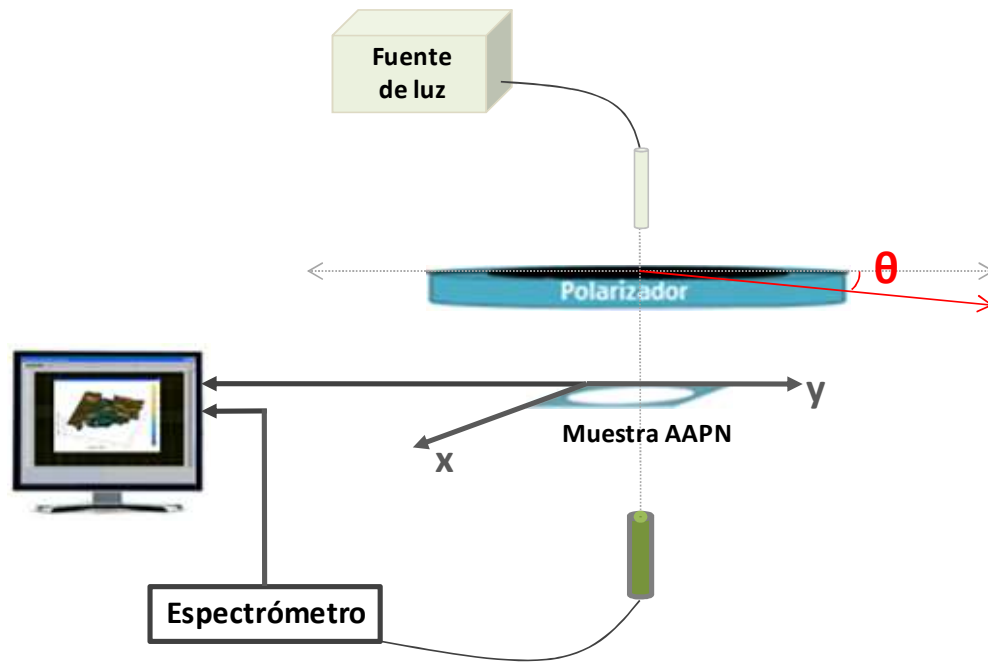


Figura 3.23: Configuración experimental para la medición del espesor óptico para diferentes ángulos de polarización, en todos los dominios de la muestra. Se tomaron varios puntos dentro de un mismo dominio. La muestra se montó en una plataforma con motores de paso a paso asociados a manipuladores en los dos ejes, controlados por una computadora. Esto permitió el barrido en el plano X-Y, para obtener una imagen topográfica de la muestra para cada orientación de polarización.

Al hacer incidir un haz de luz sobre la membrana de alúmina porosa, para determinar el espesor óptico, este puede descomponerse en dos haces linealmente polarizados, un haz posee un índice de refracción mínimo cuya velocidad de propagación es máxima y define la orientación de polarización rápida y el otro haz tiene un índice de refracción máximo, donde la velocidad de propagación es mínima definiendo la orientación de polarización lenta.

La Figura 3.24 muestra un mapa de espesores físicos promedio de las diferentes regiones definidas por el cristal subyacente correspondiente al sustrato. Este mapa fue obtenido usando luz polarizada aleatoriamente. Los espesores físicos promedio se obtuvieron al dividir el espesor óptico promedio por el valor medio entre el índice de refracción máximo y el índice mínimo.

De este estudio queda claro que la velocidad de crecimiento de la alúmina porosa depende de la orientación cristalina del aluminio subyacente, es decir los espesores físicos de las diferentes regiones dependen de la orientación cristalina del sustrato de aluminio debajo de la membrana.

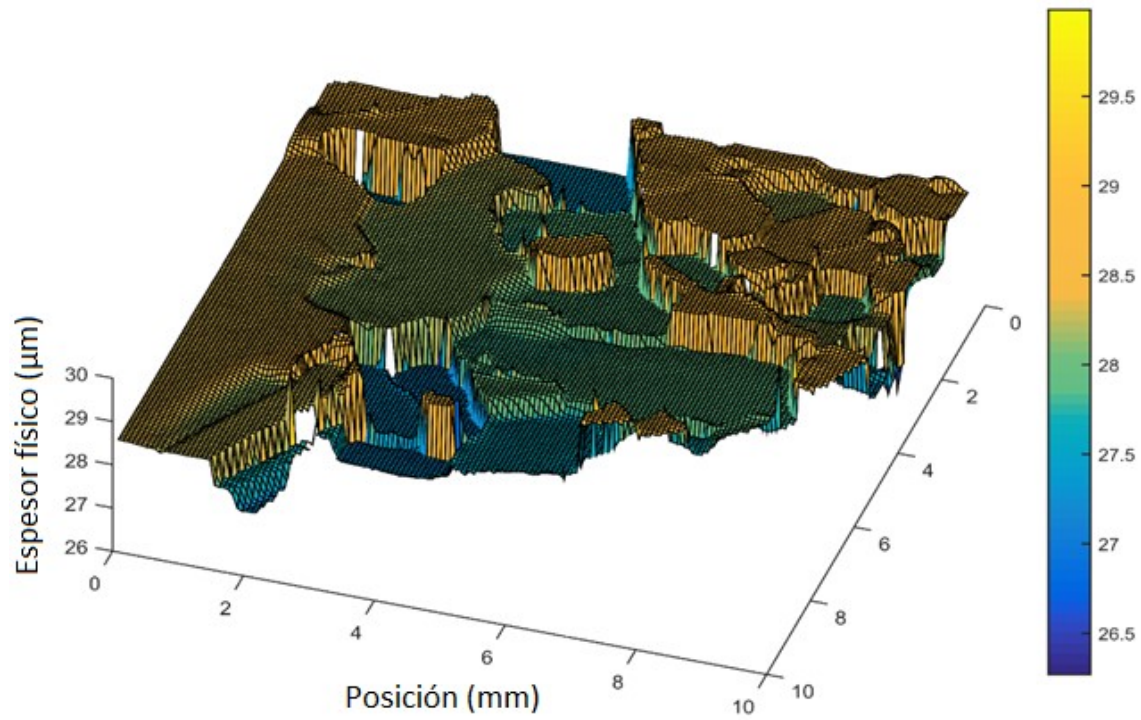


Figura 3.24: Imagen topográfica de una membrana de AAPN, obtenida mediante IFTR, que conforma un mapa de los espesores físicos del área específica remarcada en la Figura 3.20.

La birrefringencia (Br) de cada región se calcula como la diferencia relativa entre los índices de refracción mínimos y máximos, que es igual a la diferencia relativa entre los espesores ópticos máximos y mínimos medidos en función del ángulo de polarización:

$$Br = \frac{n_s - n_f}{\langle n \rangle} = \frac{L_{max} - L_{min}}{\langle L \rangle}$$

En la Figura 3.25 se muestra la birrefringencia en función del espesor físico medido para cada punto en diferentes regiones. Se determinó en cada región cuales eran las direcciones de polarización para las cuales se obtienen el máximo y el mínimo espesor óptico y con sus valores se determinó la birrefringencia (BR). La birrefringencia es mínima para los espesores más grandes y más chicos, y es máxima para espesores medios. La correlación es ruidosa, la determinación de espesores con menor dispersión en muchos puntos es un proceso que requiere mucho tiempo, por lo que se sacrificó la precisión para obtener más mediciones.

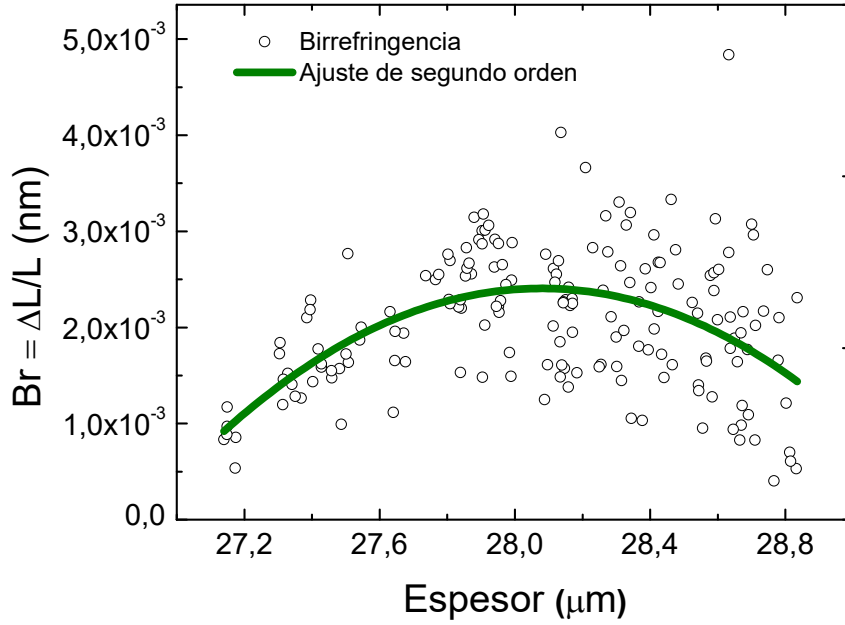


Figura 3.25: Gráfico de la birrefringencia $Br = \frac{\Delta L}{L}$ en función del espesor físico para cada punto en diferentes dominios. La línea es un ajuste polinomial de los datos de segundo orden. Ajustes de tercer y cuarto orden resultan similares al expuesto en la gráfica.

Como se observa en la Figura 3.25 un ajuste polinomial de segundo orden deja explícita la existencia de un máximo de birrefringencia $\sim 2 \times 10^{-3}$ para dominios de espesores intermedios. También se realizaron ajustes de tercer y cuarto orden que concuerdan con la acentuación de un máximo de birrefringencia central.

Este comportamiento puede explicarse por un modelo simple que tiene en cuenta que el crecimiento de los poros es más fácil según una orientación cristalina particular del sustrato de aluminio que en otras direcciones. La formación de óxido de aluminio da como resultado una expansión por relajación debido al flujo viscoso junto con la migración de carga eléctrica. Estos efectos generan el auto-ordenamiento de la red porosa [27]. Como se explicó en el capítulo anterior, durante la formación de la alúmina porosa, la dirección perpendicular a la interfaz metal-óxido está menos limitada que en plano, por lo que las restricciones se deben principalmente a una interacción elástica metal-óxido en el plano.

Estos efectos producidos por una anisotropía elástica no son específicamente el origen de la correlación entre el orden de los poros y la orientación cristalina del sustrato de aluminio [28]. Sin embargo, las fuerzas de deriva de electromigración junto con la anisotropía cristalina del sustrato pueden producir la inclinación de los poros de la alúmina [29].

La velocidad de ionización del aluminio según la dirección cristalina (001), es mayor que para la dirección (101), por lo que la oxidación es relativamente más fácil para la orientación (001) [30].

Teniendo en cuenta que existe un eje de oxidación fácil (o favorable) y un eje de oxidación difícil (o desfavorable), para las regiones en que la orientación fácil o la oxidación difícil son perpendiculares a la superficie del sustrato, la velocidad de crecimiento y el espesor de la AAPN son máximos o mínimos respectivamente. En ambos casos, la estructura de los poros crece perpendicular (o casi perpendicular) al sustrato y la birrefringencia es insignificante. En cambio, para orientaciones fáciles con ángulos intermedios, los poros están más inclinados y la birrefringencia es mayor.

La dispersión de los valores graficados en la Figura 3.25 es menor para espesores más pequeños que para los más grandes, por lo que es posible que exista más de una orientación fácil.

La retrodispersión de electrones difractados permite obtener los ángulos de Euler (en la notación de Bunge, Figura 3.11) para los cristalitos. En la Figura 3.26 se representan gráficamente los espesores físicos de las regiones resultantes sobre los cristales que se muestran en la Figura 3.18.b) en función del $\cos(\Phi)$, que es la proyección de la orientación 001 del cristal en la normal a la superficie, es decir, la proyección del eje de oxidación fácil de la estructura *fcc* del aluminio en la normal.

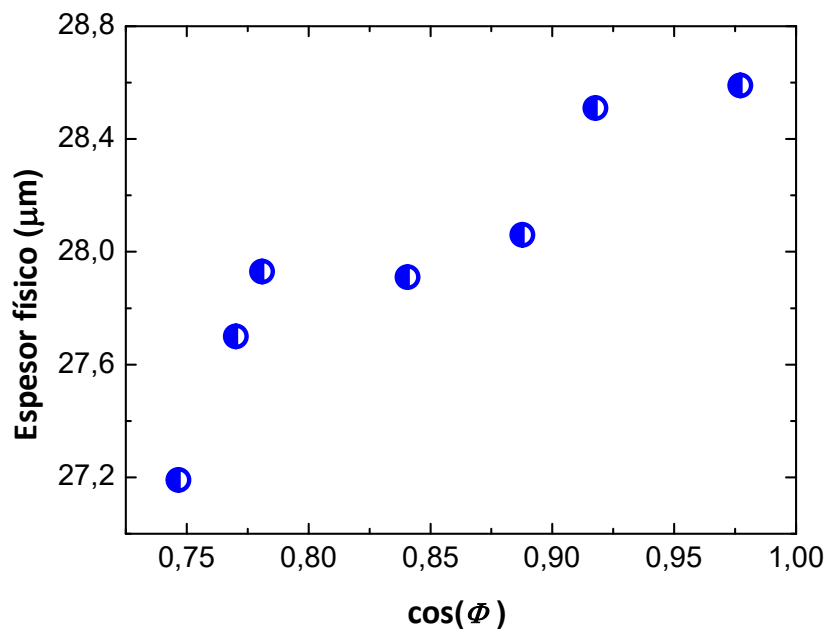


Figura 3.26: Gráfico de los espesores físicos, correspondiente a los puntos en diferentes dominios dentro de la región remacada en la Figura 3.20, versus $\cos(\Phi)$, que es la proyección de la orientación (001) con respecto a la normal a la interfaz.

Como puede observarse, los espesores son más bajos para ángulos fuera de la normal y mayores para ángulos cercanos a la normal, es decir, los espesores de mayor crecimiento de AAPN son los que crecen sobre las regiones del sustrato de Aluminio orientadas a lo largo de la dirección (001). Por lo tanto, el crecimiento fácil durante la formación de poros ocurre sobre el aluminio con orientación (001). Este resultado concuerda con los datos experimentales reportados por Cheng y colaboradores [30].

Vale la pena señalar que la birrefringencia tendrá un valor máximo cuando la orientación fácil forma un ángulo de 45° con respecto a la superficie de la muestra, dada la equivalencia entre orientaciones cristalinas en la estructura *fcc*.

Estudios previos [22-23] demuestran que la birrefringencia de diferentes zonas puede deberse a la inclinación de los poros con respecto a la superficie del sustrato de aluminio, que depende de la orientación cristalina de este. Esta inclinación puede ser debida a la velocidad de oxidación anisótropa asociada a la orientación cristalina del sustrato por efectos de relajación del material hacia los laterales durante el proceso de fabricación.

Se han reportado trabajos [18, 21] en los que se estudia el comportamiento de la birrefringencia de membranas inclinadas un ángulo ω respecto del haz incidente. Estos estudios reportan un ángulo de inclinación de $\sim 15^\circ$ o mayores para obtener valores de birrefringencia cercanos a $\sim 2 \times 10^{-3}$. Si bien el ángulo de propagación *dentro* de la membrana no es igual al ángulo de incidencia, para incidencia del orden de 15° , y considerando un índice de refracción medio de aproximadamente 1.4, la corrección por la ley de Snell es relativamente pequeña.

Para analizar la birrefringencia de las membranas de AAPN debido a la inclinación de poros se realizó un cuarto experimento, utilizando nuevamente el dispositivo esquematizado en la Figura 3.19. Además de rotar la muestra en el plano, se suma la inclinación desde uno de sus laterales variando el ángulo (ω) entre el eje normal a la superficie de la muestra y el plano de esta. Nuevamente la muestra es iluminada desde una de las caras y se tomaron fotografías para diferentes ángulos de rotación (θ), inclinando el plano cada 5° . Las fotografías fueron adquiridas en el modo RAW que poseen toda la información adquirida en cada pixel del sensor de la cámara con 16 bits, lo que corresponde a un gran rango dinámico ya que pueden discriminarse 65536 tonos por cada banda de color (existen tres bandas: roja, azul y verde). Esto permite usar la cámara (en este caso una Canon Rebel EOS T5) como un instrumento de medición fotométrica sensible.

Se realizó primeramente una serie de fotografías con diferentes tiempos de exposición para realizar una curva de calibración, encontrando un comportamiento lineal de la respuesta del sensor entre 33000

valores tonales. Se Tomaron fotografías con los polarizadores cruzados y otras con los polarizadores no cruzados, dentro del rango lineal, a fin de definir los niveles de oscuridad y de máxima transmitancia,

Los valores de transmitancia se adquirieron para cada punto mediante un código usando Octave, para obtener el promedio de valores de una pequeña región alrededor del punto en el que se midió. Se normalizaron los valores al rango entre el nivel de oscuridad y el de máxima transmitancia para cada región para cada uno de los 7 cristales mostrados en la Figura 3.18.b), cuyas orientaciones cristalinicas son conocidas, para distintos planos de polarización, rotando los polaroides cada 10° y para diferentes ángulos de inclinación, desde $\omega = 0^\circ$ hasta 45° , cada 5° . La Figura 3.27 muestra cuatro de las gráficas cada 15° de inclinación.

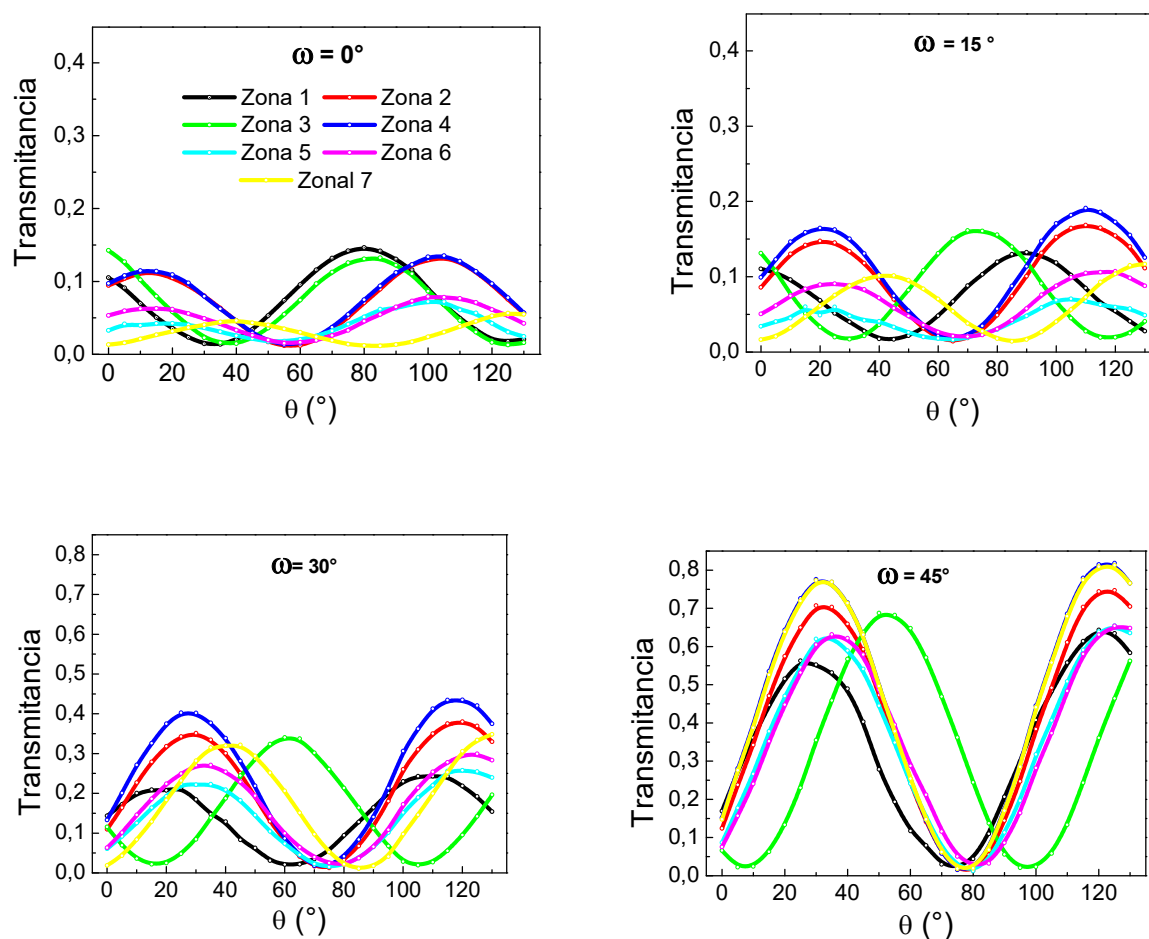


Figura 3.27. Transmitancia en función de la variación del plano de polarización para diferentes grados de inclinación. Cada curva representa el comportamiento óptico de las diferentes zonas crecidas sobre los cristales de aluminio estudiados y mostrados en la Figura 3.18.b).

Al rotar el plano de polarización θ desde 0 hasta 140° , se van alcanzando en diferentes momentos para cada zona mínimos de intensidad, correspondientes a ejes principales de polarización, ya sean ejes rápidos o lentos. La diferencia angular entre el eje rápido y el eje lento de cada región es de 90° .

La diferencia entre los máximos y mínimos de intensidad, es decir la amplitud de la transmitancia es una medida de la birrefringencia, que llamaremos Amplitud de Birrefringencia.

Al inclinar lateralmente la muestra, variando ω , se induce el efecto óptico de la birrefringencia. A partir de las gráficas se observa que cuando la muestra no está inclinada, $\omega=0^\circ$, algunos cristales no presentan birrefringencia y otros sí. Es birrefringencia debido al efecto original la que aparece cuando no hay inclinación lateral de la membrana que podría estar asociada a la inclinación de los poros o a otro efecto.

Si no hubiera otro efecto de birrefringencia diferente del causado por inclinación, las direcciones principales estarían orientadas a 0 y 90° del eje de giro estando los polarizadores inicialmente orientados a 0 y 90° . Pero dado que existe otro efecto de birrefringencia en cada región, al variar ω , estas regiones presentarían una contribución adicional debida al efecto original que se suma al efecto inducido por la inclinación. Los efectos se suman pero a modo de una suma vectorial debido a que cada contribución de la birrefringencia posee dirección específica.

A medida que ω aumenta, el efecto original se vuelve despreciable frente al inducido por inclinación. En las gráficas se observa como el mínimo de intensidad se desplaza tendiendo a los 90° . La Figura 3.28 presenta los mínimos y máximos de intensidad de cada cristal en función de la inclinación. Aquí se observa como tiende a acumularse los mínimos a 90° y los máximos a 135° , a medida que la inclinación aumenta.

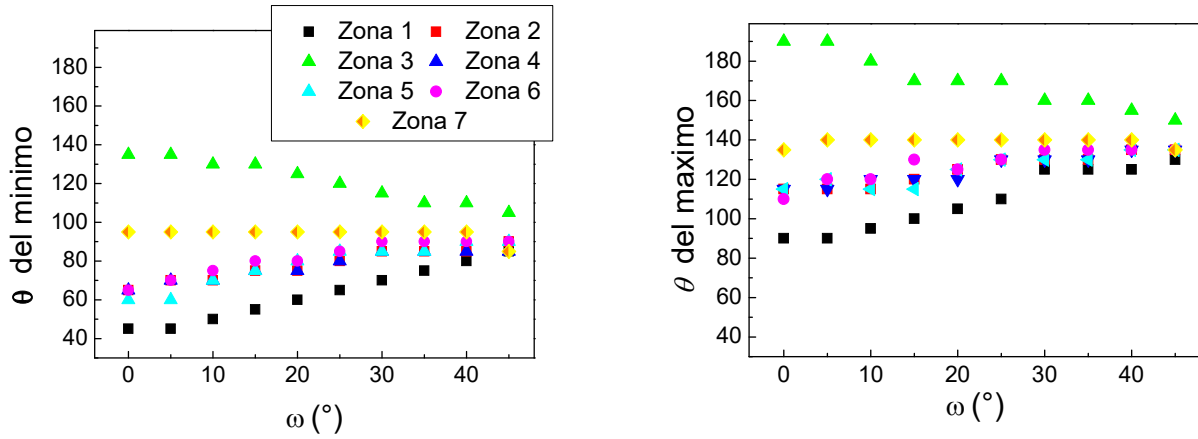


Figura 3.28. Ángulos correspondientes al mínimo y al máximo de amplitud de birrefringencia para cada zona, en función del grado de inclinación.

En la Figura 3.29 se muestran las curvas correspondientes a la amplitud de birrefringencia para las 7 zonas, en función de la inclinación ω . Estas amplitudes se encuentran normalizadas a la máxima intensidad de transmitancia sin la muestra, es decir la resta entre la intensidad de transmitancia cuando los polarizadores están en paralelo y cuando están cruzados.

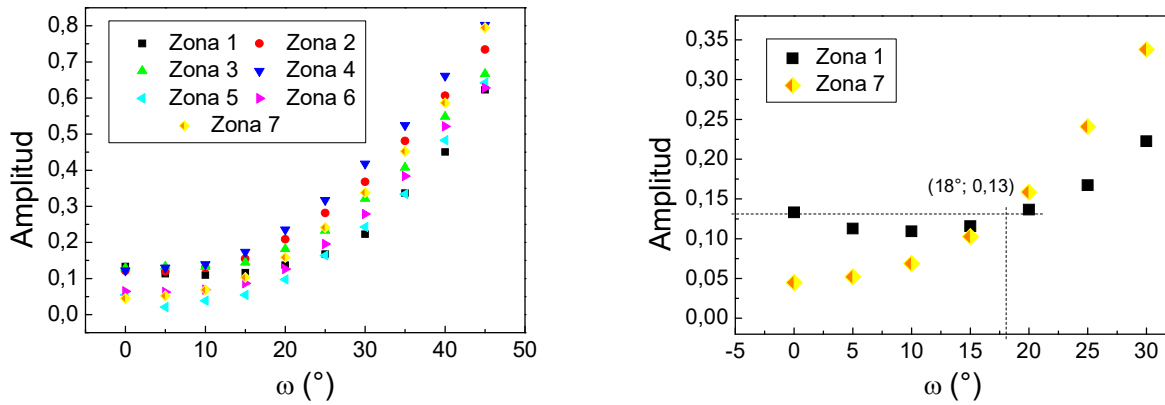


Figura 3.29. Izquierda: Amplitud de birrefringencia para cada zona en función del ángulo de inclinación de la membrana. La amplitud se calcula como el valor máximo de intensidad de trasmisión menos el valor mínimo, y es una medida indirecta de la birrefringencia. Derecha: detalle de los datos correspondientes a las zonas 1 y 7, respectivamente con mayor y menor amplitud a 0° de inclinación.

Cuando no hay inclinación, la muestra posee una zona que prácticamente no presenta birrefringencia (la zona 7), y otra que presenta la mayor birrefringencia (zona 1). En la figura de la derecha se encuentran graficadas solo estas dos zonas, para poder observar con mayor claridad que para que la zona 7 con birrefringencia mínima alcance el valor máximo, este debe ser inclinado aproximadamente 18° . Es decir, si el efecto de birrefringencia solo se debe a la inclinación de poros, cuando no hay efecto inducido ($\omega=0^\circ$), la birrefringencia máxima de la zona 1 tendría que generarse por una inclinación de poros correspondiente a unos 18° . Si la birrefringencia se debiera a la inclinación de los poros respecto de la normal a la membrana, este ángulo debería ser observado en una imagen SEM de corte, pero esto no ocurre.

Se concluye que la birrefringencia con incidencia normal en membranas de AAPN no puede deberse a la inclinación de poros respecto a la superficie de la membrana, porque se necesitaría que los poros estén inclinados más de 15° para generar los valores de birrefringencia hallados. Debe existir otro mecanismo de carácter morfológico, geométrico asociado a la dependencia del crecimiento de la AAPN de la orientación cristalina del sustrato de aluminio. Por ejemplo la distribución anisotrópica de poros dentro de las regiones crecidas sobre diferentes cristalitos, probablemente originada por los mismos procesos que generan las fuerzas de deriva de electromigración además de la anisotropía cristalina del sustrato durante la formación de la capa porosa, podría ser un posible motivo para generar este efecto óptico. Este modelo supone que la distancia media entre los poros debería ser diferente en direcciones ortogonales, como si la membrana hubiera sido “estirada” en una dirección. En ese caso habría una “porosidad anisotrópica” que resulta en funciones dieléctricas efectivas diferentes según la dirección de polarización de la luz incidente.

Si consideramos que la dirección de fácil crecimiento de la alúmina porosa es la que coincide con la dirección (001) del sustrato de aluminio, es posible concluir que las membranas crecidas sobre cristalitos orientados según la dirección (001) tienen mayor espesor, las crecidas sobre cristales orientados según la dirección (111) tienen el menor espesor y el resto de las orientaciones (en particular la (110)) corresponden a espesores intermedios [28].

Por otro lado considerando que en el caso de cristales cúbicos, las orientaciones (100), (010), (001), (-100), (0-10), (00-1), etc. son equivalentes entre sí, y lo mismo pasa para las orientaciones (110), (011), (101), (-110), (0-10) y (0-11), etc., podemos analizar la expansión anisotrópica que sufre el aluminio al oxidarse considerando la simetría en los casos A, B y C expuestos en la Figura 3.30.

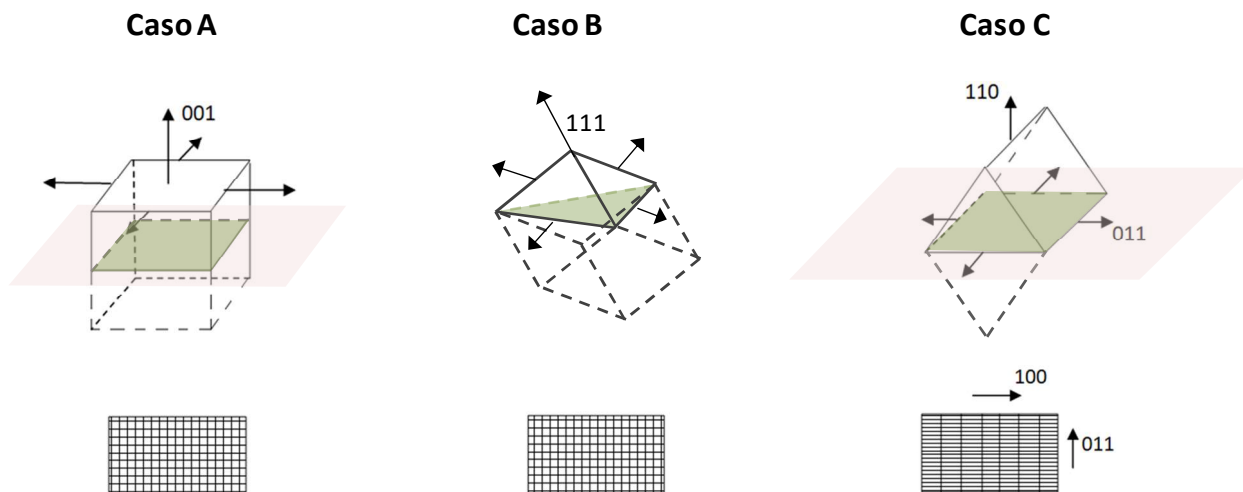


Figura 3.30. Representación esquemática de la expansión que sufre el sustrato de aluminio al oxidarse dependiendo de su orientación cristalina. Tanto para la dirección (001) como la (111), la expansión es isotrópica. En cambio para la dirección (110) el crecimiento es anisotrópico, generando un óxido birrefringente. El plano color verde corresponde al del sustrato.

La densidad de la alúmina porosa es menor que la del aluminio, de modo que la alúmina porosa crece con cambio de volumen. El caso A) corresponde a la situación de crecimiento rápido, es decir de membranas con mayor espesor. Debido a la simetría en el plano, en este caso la expansión en el plano es isotrópica. Se ilustra para una red cuadrada pero en general lo que ocurre es que todos los dominios ordenados (con distintas organizaciones de las celdas) se expanden de igual manera en las dos dimensiones. De modo que la alúmina porosa que crece sobre cristalitos con esta orientación tiene el mayor espesor y no muestra birrefringencia. El caso B) corresponde a la situación de crecimiento más lento, y como se observa en el esquema, la expansión presenta también simetría en el plano, por lo que las membranas con los menores espesores tampoco presentan birrefringencia. El caso C) corresponde a una tasa de crecimiento intermedia (espesor intermedio de la membrana). No hay simetría para la expansión en el plano, por lo que la membrana presenta birrefringencia en este caso.

Resumen de resultados

Fue posible fabricar películas y membranas de alúmina porosa nanoestructurada, con dominios de poros ordenados periódicamente de tamaños mayores al micrón. Las propiedades estructurales y ópticas de las muestras fabricadas fueron caracterizadas. Se encontró que el grado de pureza del

sustrato de aluminio de partida juega un papel fundamental en la uniformidad de la estructura porosa. Las propiedades estructurales obtenidas son comparables a las encontradas en bibliografía. El grado de orden encontrado en nuestras muestras es superior a los datos reportados de membranas comerciales, fabricadas bajo las mismas condiciones de preparación usadas.

Fue posible aumentar el tamaño de los cristales del sustrato de aluminio, mediante el estudio y diseño de un tratamiento térmico y mecánico. Se observó que el espesor físico de la alúmina porosa, fabricada a partir de sustratos de aluminio pretratado con ese método, está definido por la orientación cristalina del grano subyacente del sustrato sobre el que crece. De esta manera se delimitan zonas en la alúmina porosa, del orden de los milímetros, cuyas propiedades ópticas fueron estudiadas.

Con respecto al estudio de la birrefringencia presente en estas zonas de la membrana, se determinó que el efecto no se debe a tensiones presentes en la matriz y que la inclinación de poros no es suficiente para explicar este fenómeno.

Referencias

1. H. Masuda, A. Abe, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura y K. Nishio, *Adv. Materials* 15 (2003) 161.
2. H. Masuda, K. Yada, y A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L1340.
3. H. Masuda, F. Hasegawa y S. Ono, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L127.
4. M.J. Hurtado, M.J. Capitán, J. Alvarez, E. Fatás, P. Herrasti. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, 153-162 (2007).
5. R. Ashtiani and P. Karami. *Model. Numer. Simul. Mater. Sci.*, vol. 5, no. January, pp. 1-14 (2015).
6. H. Masuda y K. Fukuda. *Science* 268, (9), 1446-1468 (1995).
7. M. Lillo, D. Losic. *Journal of Membrane Science* 327,11–17 (2009).
8. NANOTEC ELECTRONICA SPM User manual, vol I (2012).
9. Esquema modificado del microscopio de electrones de barrido, tomado del sitio <https://www.eng-atoms.msm.cam.ac.uk/RoyalSocDemos/SEM>
10. H. J. Bunge. *Calculation and Representation of Complete ODF*. Página 69/78.
11. D. H. Mesa Grajales. *Principios y aplicaciones de la técnica de difracción de electrones retro-proyectados*. *Informador Técnico*. Vol. 74, 2010, p 64-74.
12. Feiyue Li, Zhang, Lan, M. Metzger Robert, *Chem. Mater.*, 10(9) 2470-2480 (1998).
13. *Fracture of Metals: An Advanced Treatise*. H. Liebowitz. Academic Press, Nueva York (1969).
14. K. Nielsch, *Nano Lett.* 2, 7 (2002).
15. B. Long, L. Wei Sang. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, 2527-2531 (2000).
16. L. Vojkuvka, L.F. Marsal, J. Ferre-Borrull, P. Formentin, J. Pallares. *Superlattices and Microstructures* 44, 577-582 (2008).
17. L. A. Golovan, P.K. Kashkarov, and V.Y. Timoshenko, *Crystallogr. Reports* 52, 672 (2007).
18. V. Sokol, S. Gaponenko, V. Yakovtseva, G. Litvinovich, S. Prislopsky, and A. Lutich, in *SPIE - Nano-Design, Technol. Comput. Simulations*, edited by V.V.N. Alexander I. Melker (2008), p. 73770R–73770R–6.

19. A.A. Lutich, M.B. Danailov, S. Volchek, V.A. Yakovtseva, V.A. Sokol, and S.V. Gaponenko, *Appl. Phys. B* 84, 327 (2006).
20. Y.W. Jung, J.S. Byun, D.H. Woo, and Y.D. Kim, *Thin Solid Films* 517, 3726 (2009).}
21. A.A. Lutich, M.B. Danailov, S. Volchek, V.A. Yakovtseva, V.A. Sokol, and S. V. Gaponenko, 6581, 65810T (2007).
22. R.W. Franklin and D.J. Stirland, *J. Electrochem. Soc.* 110, 262 (1963).
23. T.P. Woodman, *Thin Solid Films* 9, 389 (1972).
24. T. Masuda, H. Asoh, S. Haraguchi, and S. Ono, *Materials (Basel)*. 8, 1350 (2015).
25. C.K.Y. Ng and A.H.W. Ngan, *Chem. Mater.* 23, 5264 (2011).
26. L. G. Cenchá, C. Antonio Hernández, L. Forzani, R. Urteaga, and R. R. Koropecski. *J. of Appl. Phy.* 123, 183101 (2018); doi: 10.1063/1.5027073.
27. Houser, J. E.; Hebert, K.R. *Nat. Mater.* 2009, 8, 415–420.], [Clement K. Y. Ng y Alfonso H. W. Ngan, *Chem. Mater.* 2011, 23, 5264
28. C. King y A. H. W. Ngan, *Chem. Mater.* 2011, 23, 5264
29. I. Roslyakov, D. S. Koshkodaev, A. A. Eliseev, D. Hermida-Merino, A. V. Petukhov, K.S. Napolskii, *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 19698-19704.
30. C. Cheng, K. Y. Ng, N. R. Aluru, A. H. W. Ngan. *J. Appl. Phys* 113, 204903 (2013).

CAPÍTULO IV

Microcavidades ópticas: Estructura híbrida

Introducción

En la actualidad, existe un gran interés en el estudio y desarrollo de sensores basados en propiedades fotónicas de multicapas hechas de materiales porosos tales como el silicio poroso [1-2] o de alúmina anódica porosa [3-4]. Típicamente, las estructuras de multicapa que poseen espectros de reflexión o transmisión óptica de forma característica, se utilizan como plataformas para realizar sensores. En particular, se utilizan RBD [5-6], filtros de rugosidad [7], o microcavidades ópticas [5-6] con resonancias agudas en la banda de detención. Es posible obtener resonancias agudas colocando una capa de espesor óptico grande entre dos capas altamente reflectantes, formando un resonador de Fabry–Perot, (mencionado en el *Capítulo II*), donde el ancho de las resonancias en la banda fotónica está determinado por el factor de calidad (Q) de la estructura.

Hay dos características principales que limitan la obtención de valores altos de Q, debido a la absorción óptica y a efectos de centros dispersivos por la estructura interna y por la rugosidad en la superficie [8-12]. Las microcavidades hechas de SP con picos resonantes en la región del infrarrojo, tienen un excelente rendimiento debido al bajo coeficiente de extinción del silicio poroso, lo que implica que el factor Q está limitado principalmente por los procesos de dispersión, de hecho, la modulación del alto índice de refracción que se puede obtener con silicio poroso permite obtener una estructura ideal para generar confinamiento óptico fuerte. Resonancias del orden de sub-nanómetros han sido obtenidas para microcavidades ópticas centradas en $\lambda_0 = 1.55 \mu m$ con una cavidad de espesor óptico λ_0 , donde se obtiene un factor de calidad Q mayor a 3380, debido a que las pérdidas de absorción juegan un papel mucho menos importante que otros mecanismos de pérdida, tales como la rugosidad en las interfaces entre capas [8].

Desafortunadamente, en el rango de longitudes de onda visibles el coeficiente de absorción del silicio poroso, limita el factor Q de las microcavidades. En el caso del AAPN, el coeficiente de absorción es muy bajo en una amplia gama de longitudes de onda desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, pero el rango de los índices de refracción que se obtienen con la alúmina es reducido, lo que hace difícil obtener

un confinamiento óptico fuerte. Por otra parte, el proceso experimental para obtener una respuesta óptica específica a partir de múltiples capas de AAPN es un proceso más complicado que en el silicio poroso. En particular para realizar un Reflector de Bragg distribuido (RBD) de AAPN se debe realizar una disolución química selectiva después de la fabricación de las multicapas [13]. Por esta razón, los factores Q reportados para multicapas ópticas hechos de AAPN son relativamente bajos, alcanzando valores de hasta 70 [14].

En este capítulo se presenta el proceso de acoplamiento de membranas de Silicio Poroso (SP) con Alúmina porosa para la fabricación de estructuras fotónicas híbridas (microcavidades ópticas) basadas en dos reflectores de Bragg distribuido de silicio poroso (RBD-SP) y el defecto o cavidad central de AAPN. Se usan las mejores características de cada material nanoestructurado, aprovechando el bajo coeficiente de absorción del AAPN y la posibilidad de obtener de forma sencilla un RBD-SP de alto contraste en sus índices de refracción. De esta manera se pueden obtener cavidades con espesores físicos del orden de micrómetros con baja absorción en el espectro visible, proporcionando un alto factor de calidad Q y transmitancia relativamente alta.

Metodología

Para obtener membranas de AAPN se utilizaron como sustratos placas de aluminio de alta pureza (99.999%) y espesor de 0.5 mm a las cuales se le realizó el pretratamiento descrito en el capítulo anterior para incrementar el tamaño de grano mediante dos recocidos térmicos y una deformación plástica con el objetivo de disminuir la rugosidad superficial. Posterior al pre-tratamiento se procedió a realizar la porosificación mediante anodizado electroquímico en dos etapas [15], obteniéndose la estructura porosa hexagonal compacta auto-organizada, con un diámetro de poros de 40 nm y una distancia entre poros de 120 nm.

Por otro lado, las multicapas de silicio poroso fueron fabricadas por anodizado electroquímico usando obleas de Silicio cristalino (Si-c) dopadas con boro tipo-p, con resistividad de 1-4 mΩ.cm, y orientación cristalina [100]. Se utilizó una solución acuosa compuesta por ácido fluorhídrico en etanol, HF (50%):EtOH, en una proporción de 1:2 (v:v). Los valores de las porosidades y espesores de una sola capa se estimaron a partir del ajuste de espectros de reflectancia en el intervalo de 300-1000 nm usando las reglas de mezcla de Landau-Lifshitz-Looyenga [16-17]. Los valores estimados permitieron el diseño de un RBD-SP, que se obtuvo experimentalmente alternando dos densidades de corriente durante el proceso de anodización [8]. La capa de baja porosidad de $\lambda/4$ llamada capa L fue obtenida

con una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 por un tiempo de 11.9 s. La capa de alta porosidad de $\lambda/4$, llamada capa H se obtuvo con 80 mA/cm^2 con un tiempo de 1.79 s. Las porosidades obtenidas para estas corrientes fueron de 52% y 84% con tamaños de poros alrededor de 5 y 40 nm, respectivamente. Después de la fabricación de la multicapa se aplica un pulso de corriente de 200 mA/cm^2 en una solución de HF (50%):EtOH en proporción de 1:7 (v:v) con el fin de separar la multicapa del sustrato y poder colocarla sobre otra superficie.

En la Figura 4.1 se presenta esquemáticamente el proceso de fabricación de dos tipos de estructura híbrida. La primer estructura tipo A conformada por un RBD-SP sobre AAPN manteniendo el sustrato de aluminio y la segunda estructura tipo B dos RBD-SP y entre medio una membrana de AAPN, como un defecto entre las dos estructuras de multicapas.

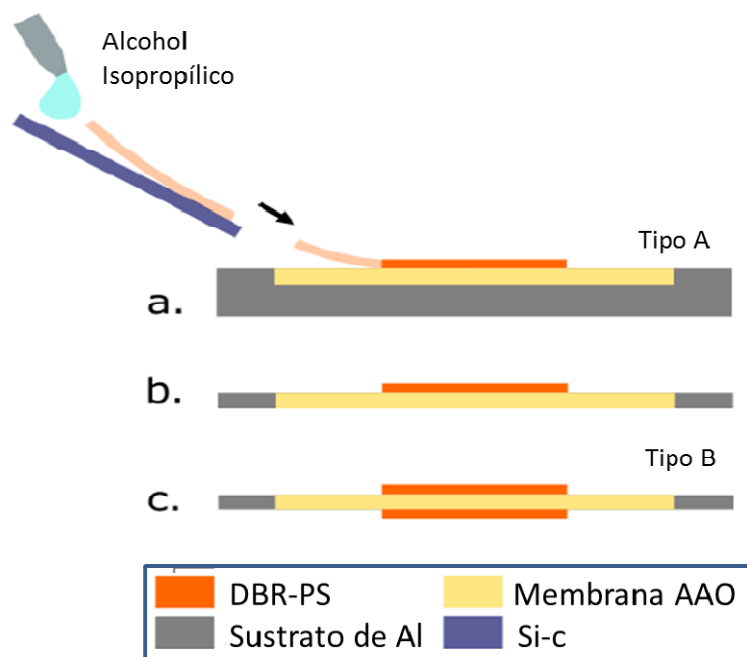


Figura 4.1. Diagrama esquemático del proceso de fabricación de la estructura híbrida, a) Se deposita el RBD sobre la AAPN (Tipo A), b) Se disuelve el sustrato quedando la membrana libre, c) se deposita el segundo RBD en la cara posterior teniendo la estructura híbrida (Tipo B).

Una vez fabricado el RBD-SP, este se encuentra sobre el sustrato de Si-c. Para transferirlo, luego de aplicar el pulso de alta corriente, a la superficie de alúmina porosa se utiliza un suave flujo de alcohol isopropílico. Cuando la muestra se seca con flujo de nitrógeno puro, la estructura resulta firmemente

fijada a la membrana de AAPN por la acción de las fuerzas capilares sobre el RBD-SP. De esta manera se construye la estructura híbrida tipo A. Para la estructura tipo B, el sustrato de Aluminio se disuelve químicamente para obtener la membrana autosostenida de alúmina con un RBD en su superficie superior y finalmente un segundo RBD es colocado sobre la superficie antes en contacto con el sustrato de aluminio, obteniendo así la microcavidad híbrida.

Análisis teórico

En esta sección, se analiza el rendimiento de las microcavidades híbridas de silicio y alúmina porosa en el contexto de su uso como un sensor de índice de refracción resonante de alta reflectividad y baja absorción. Dichos sensores se basan en la variación de una resonancia óptica debido al cambio del índice de refracción (n) producido en la multicapa. Por ejemplo en aplicaciones de detección de biomoléculas, la captura específica de estas moléculas en la superficie del sensor produce un cambio local en el índice de refracción, generando una señal de detección que permite la cuantificación de las biomoléculas en la muestra [18-20]. El rendimiento de estos sensores se caracteriza típicamente por su sensibilidad (S) y su límite de detección (LD) [21]. La sensibilidad mide la relación entre el cambio de longitud de onda de resonancia ($\Delta\lambda$) y la variación del índice de refracción (Δn). Para muchos sensores de índice de refracción basados en resonancias, la sensibilidad se puede calcular como

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} = \zeta \frac{\lambda}{n_{ef}} \quad (4.1)$$

donde ζ es la fracción de la intensidad óptica en la muestra y n_{ef} es el índice de refracción efectivo experimentado por el modo resonante [21]. Por otra parte, el límite de detección representa el menor cambio de índice de refracción de la muestra que se puede medir con precisión. Para la detección de biomoléculas, por ejemplo, el límite de detección está relacionado con la cantidad mínima de analitos que el sensor puede medir con precisión. Además, el límite de detección se puede calcular como $LD = \frac{R}{S}$, donde R es la resolución del sistema, que caracteriza el menor cambio espectral que se puede medir con precisión.

El valor de R está limitado por diferentes factores asociados con el sistema de medición en particular. Entre estos factores se encuentran el ruido asociado con la medición de la amplitud del pico y la indeterminación espectral debido a las fluctuaciones inducidas térmicamente o la resolución espectral del instrumento de medición. Si la resolución está dominada por la presencia de ruido en la amplitud

medida, la determinación de la posición del pico presenta una incertidumbre que limita el valor de R. Considerando una resolución dada por tres veces el valor de la varianza de posición de pico σ , para un pico típico de perfil Lorentziano, el valor de R puede ser aproximado por

$$R = 3\sigma \approx \frac{2\Delta\lambda}{3 (SNR^{\frac{1}{4}})} \quad (4.2)$$

donde $\Delta\lambda$ es el FWHM del modo de la amplitud y SNR es la relación señal-ruido (por sus siglas en ingles *signal-to-noise ratio*) definida como el cociente entre la amplitud de la señal y la varianza de la distribución del ruido [21].

Luego, al combinar estas expresiones, se obtiene la siguiente ecuación:

$$LD = \frac{R}{S} = \frac{2 n_{ef}}{3 \eta (SNR^{\frac{1}{4}}) Q} \quad (4.3)$$

donde Q es el factor Q del modo resonante, definido como $Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$. La ecuación (3) implica que el límite de detección del sensor puede mejorarse aumentando el factor Q del modo de resonancia.

En cambio, el efecto del ruido es más sutil. Típicamente, el ruido puede tener diferentes contribuciones, algunas de las cuales pueden ser proporcionales a la intensidad máxima. Sin embargo, en general es cierto que un aumento en la intensidad máxima produce un aumento en la relación señal-ruido SNR. Por lo tanto, para obtener un límite de detección pequeño, es deseable una gran intensidad del pico. En términos prácticos, esto significa que la transmitancia de una microcavidad debe ser tan alta como sea posible [22-23].

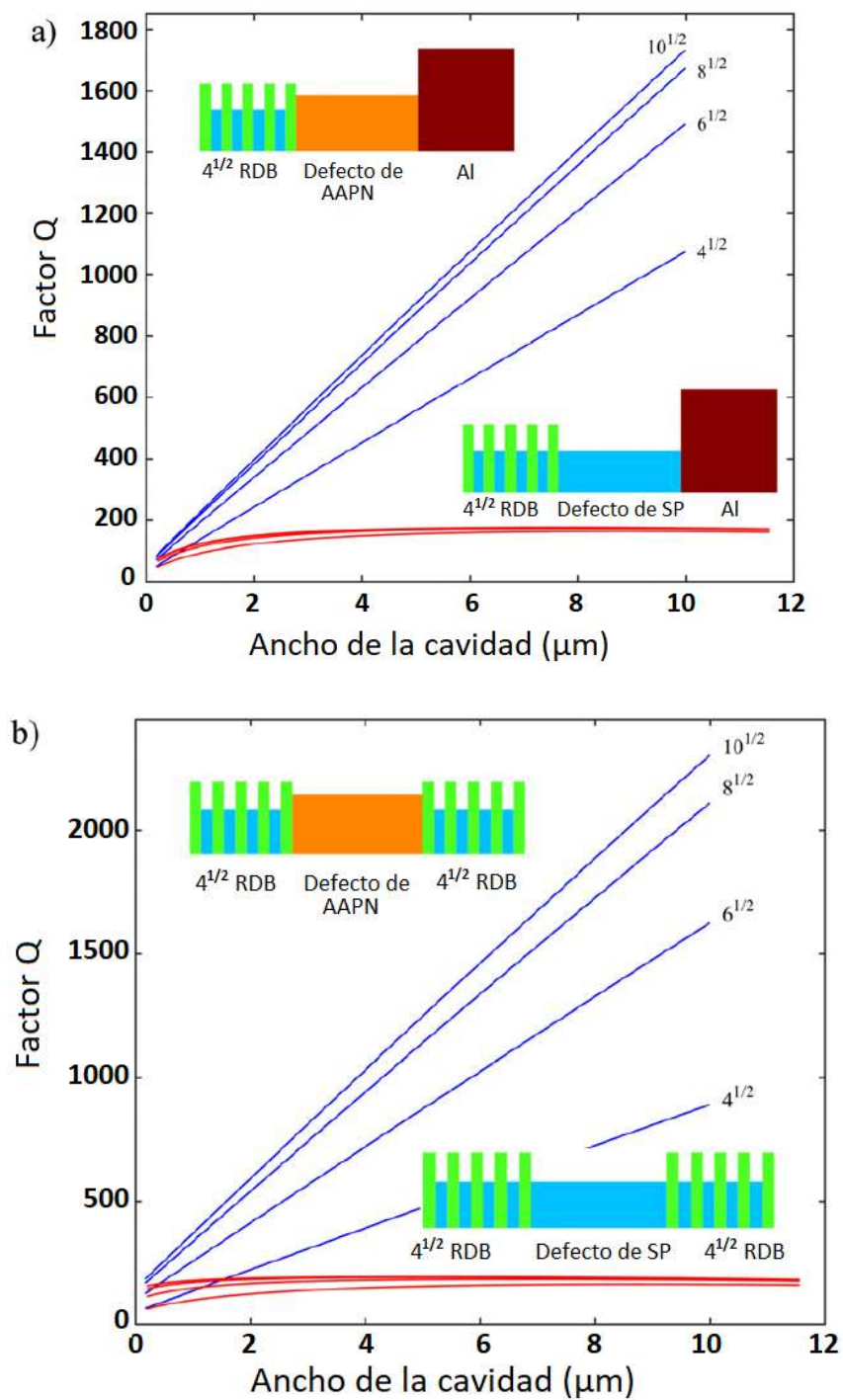
Además, el valor del factor Q depende de muchos factores que lo limitan. El factor Q intrínseco total de un modo óptico se calcula a partir de

$$\frac{1}{Q_{Total}} = \frac{1}{Q_{absorción}} + \frac{1}{Q_{dispersión}} + \frac{1}{Q_{radiación}}$$

Donde $\frac{1}{Q_{absorción}}$ denota las pérdidas de fotones por absorción de material, $\frac{1}{Q_{dispersión}}$ representa la dispersión de pérdidas debidas a inhomogeneidades o defectos superficiales, y $\frac{1}{Q_{radiación}}$ está relacionado con las pérdidas por radiación [9-10].

Utilizando el método de matriz de transferencia, se puede simular la propagación de la luz a través de la estructura de microcavidad híbrida [24-25]. Los cálculos numéricos de los espectros de transmisión se han utilizado para obtener el factor Q. El factor Q se simuló en función del ancho de la cavidad central

y el número de períodos del RDB. Las configuraciones tipo A y tipo B se simularon considerando dos casos: la cavidad central hecha de AAPN (híbrido) y la cavidad central hecha de silicio poroso. Las curvas simuladas se muestran en las Figuras 4.2.a) (microcavidad de tipo A) y 4.2.b) (microcavidad de tipo B), donde las curvas azules indican una cavidad central hecha de AAPN y las rojas indican una cavidad central de SP. En esta figura, las porosidades seleccionadas de SP son 65% y 84%, correspondientes a las capas de índice de refracción alto y bajo, respectivamente.



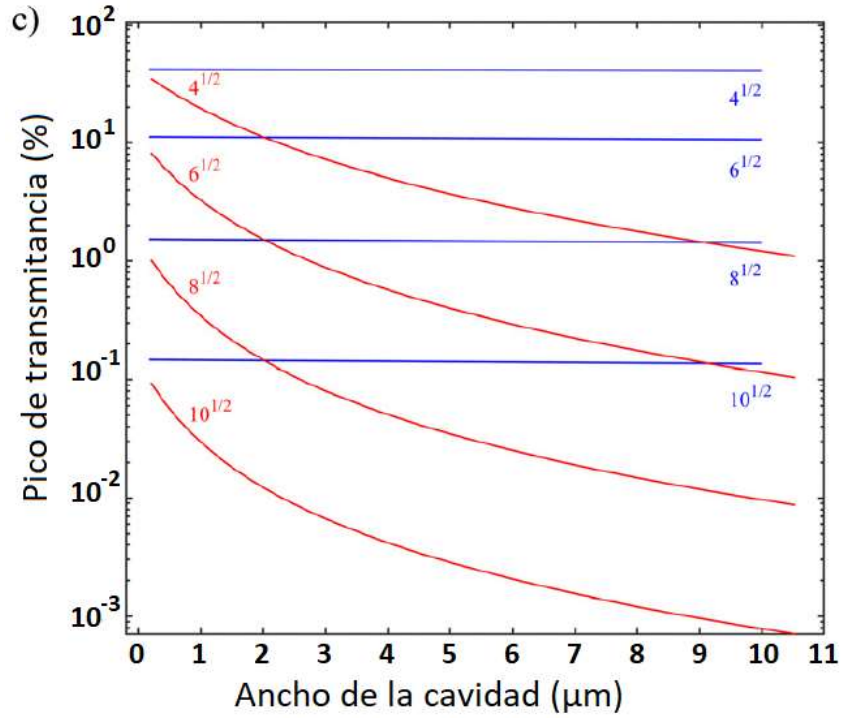


Figura 4.2. Comparación del factor Q teórico de la estructura híbrida (curva azul) y una microcavidad de SP (curva roja) con diferentes números de periodos de RBD (de 4.5 a 10.5). Se grafica el factor Q en función del ancho de la cavidad para las configuraciones (a) tipo A y (b) tipo B. En el inserto de cada figura se representa esquemáticamente el perfil del índice de refracción para el híbrido y para la microcavidad de SP. (c) Pico de transmisión teórico para la configuración tipo B en función del ancho de la cavidad.

Se puede observar que cuando la cavidad central está hecha de AAPN, el factor Q aumenta con el ancho de la cavidad y con el número del período de RBD en ambos tipos de configuraciones A y B. Cuando no hay absorción, el factor Q de un resonador de Fabry-Perot depende solo de los espejos laterales de reflectancia [26-27]. Por esta razón, el factor Q aumenta con el número de períodos del RBD cuando la cavidad central está hecha de alúmina. El aumento de Q no se observa en el caso de una cavidad central de SP debido a la gran absorción de silicio. El límite del factor Q debido a la absorción está dado por

$$Q_{\text{absorción}} = \frac{2 \pi n}{\alpha_{\text{abs}} \lambda} \quad (4.4)$$

donde α_{abs} es el coeficiente de absorción y n es el índice de refracción.

Como se mencionó, para obtener un límite de detección pequeño, se busca tener una amplitud de transmitancia alta, además de un factor Q alto. Por esta razón, la amplitud de transmitancia también se calculó para una microcavidad de tipo B (Figura 4.2.c)). La transmitancia máxima disminuye considerablemente cuando aumenta el número de períodos del RBD, mientras que el factor Q aumenta ligeramente. La conclusión del análisis anterior es que existe una competencia entre el ancho del pico de resonancia y su transmitancia, por lo que es conveniente elegir un número moderado de períodos.

El factor Q muestra la saturación en el caso de microcavidades de SP para un espesor de cavidad y un número de períodos de Bragg grandes y una rápida disminución de la transmitancia máxima. En los esquemas híbridos, el factor Q es casi proporcional a los espesores de la cavidad, mientras que la transmitancia máxima es casi independiente de los espesores de la cavidad y disminuye considerablemente con el número de períodos del RBD-SP.

La calidad de una microcavidad también depende de la homogeneidad del espesor óptico de la cavidad central. Diferentes espesores ópticos producen resonancias en diferentes longitudes de onda. Estas resonancias múltiples dan como resultado una ampliación de las características espectrales (ensanchamiento de los picos de resonancia) que conducen a un factor Q más bajo. Como se mencionó anteriormente, el espesor óptico en cada punto de una membrana porosa AAPN depende de la estructura cristalina del sustrato de aluminio sobre el que crece. Se evaluó numéricamente la influencia de este efecto utilizando una simulación de Monte Carlo. Así se determinó el factor Q resultante cuando se considera que el espesor óptico tiene una distribución normal relativa de la varianza σ_{rug} .

Si las variaciones del espesor óptico son pequeñas en relación con el espesor óptico total, el espectro de transmitancia de la microcavidad se modificará en una fracción muy pequeña. De acuerdo con reglas de escala simples, si el cambio en el espesor óptico es lo suficientemente pequeño, el cambio en el espectro de transmitancia se puede aproximar en la misma proporción [28]. Esta propiedad se puede usar para aproximar el efecto de rugosidad como una simple convolución del espectro con una distribución de picos que tiene un ancho $\lambda_0 \frac{\sigma_{rug}}{L}$, donde L es el espesor de la cavidad. En la Figura 4.3 se expone el resultado del cálculo del efecto de la rugosidad sobre el factor Q para una microcavidad tipo B con un RBD de 4,5 períodos para diferentes espesores de AAPN, utilizando una rugosidad con una distribución normal y una desviación estándar como porcentaje del espesor de la cavidad de AAPN para cada caso. La Figura 4.3 también muestra el límite teórico obtenido considerando un pico de transmitancia inicial ampliado solo por efectos de rugosidad, es decir, con un ancho despreciable. Esto indica el valor máximo del factor Q que se puede obtener considerando solo el efecto de la rugosidad.

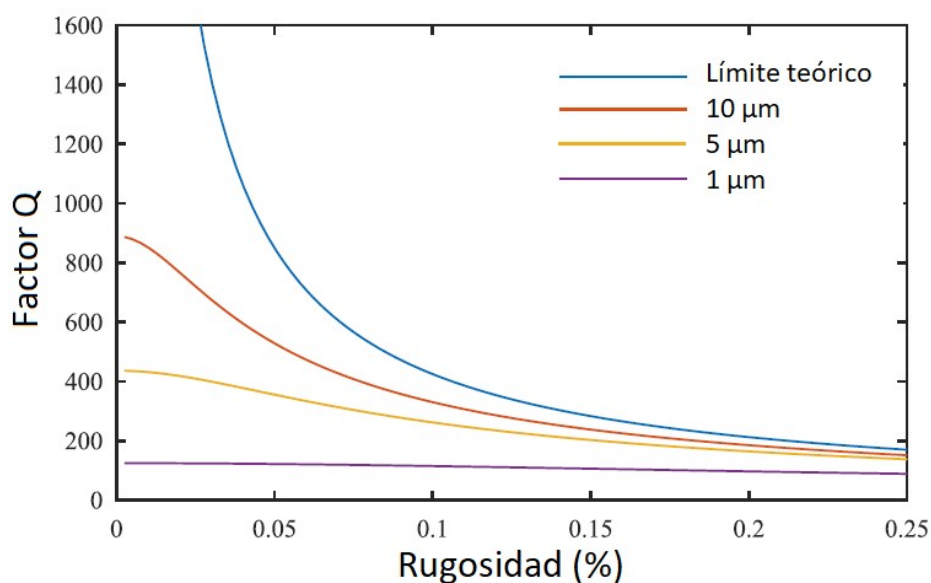


Figura 4.3. Factor Q de una microcavidad híbrida (tipo B) construida con un RBD de 7,5 periodos para diferentes espesores de AAPN en función de la rugosidad de la capa de AAPN. El valor de rugosidad representa la desviación estándar relativa del espesor de la capa AAPN. También se muestra el límite teórico si se considera un pico de transmisión inicial de ancho despreciable.

Los resultados obtenidos indican que una rugosidad relativamente pequeña de aproximadamente el 0,1% limita al factor de calidad más alto posible alrededor de 400, independientemente del espesor de la cavidad.

Resultados experimentales

La membrana de AAPN crecida sobre el sustrato de aluminio pre-tratado y la estructura híbrida se analizaron ópticamente mediante espectroscopia de interferometría de reflectancia con transformada de Fourier (RIFTS por sus siglas en inglés *Reflectometric Interference Fourier Transform Spectroscopy*) [29], utilizando un espectrómetro UV-VIS-NIR (Ocean Optics HR4000).

Mediante el uso de un motor paso a paso se midió el espesor óptico de cada punto de la membrana. Esta técnica, descrita en el capítulo anterior, fue también utilizada para optimizar los espesores ópticos de la multicapa de silicio poroso. El espesor óptico fue medido con una resolución espacial de aproximadamente 200 μm , limitado por el tamaño del *spot* del haz incidente definido por el diámetro

de la fibra óptica (300 μm). La resolución espectral del sistema se determinó experimentalmente a través de mediciones de respuesta de una fuente monocromática (Laser He-Ne Melles Griot). Esta respuesta espectral de aproximadamente 1 nm de ancho total a la mitad máxima (FWHM) se utilizó para corregir la reflectancia simulada y los espectros de transmitancia. La resolución espectral del sistema limita el factor Q máximo que se puede medir, esta limitación en la sensibilidad o en el límite de detección (LD) puede evitarse construyendo el sensor mediante un esquema apropiado que no sea dispersivo [22].

La respuesta óptica para estructuras híbridas se simuló considerando el modelo de medios efectivos de Looyenga [16] para calcular los índices de refracción de las capas y utilizando la teoría de matriz de transferencia para la propagación de la luz en estructuras de multicapas de película delgada dieléctrica [24].

Los sustratos de aluminio de alta pureza, sobre los que se produce la AAPN, poseen múltiples granos del orden 200 μm . Como se mencionó anteriormente, la AAPN crece copiando esta granulosis formando una película con diferente índice de refracción según el cristal sobre el que crece. Para las mediciones de reflectancia y transmitancia de las microcavidades ópticas se utiliza un haz de luz de aproximadamente 300 μm de diámetro.

Cuando se hace incidir este haz de luz sobre la AAPN, la heterogeneidad del espesor óptico de la membrana dentro de la sección iluminada por el haz resulta en un ensanchamiento del pico de resonancia de la microcavidad debido a la mezcla de efectos de interferencia provenientes de regiones con diferentes espesores ópticos. Como consecuencia, el factor Q disminuye a medida que aumenta la rugosidad como se puede observar en la Figura 4.3. Por otro lado, la rugosidad superficial dentro de la superficie de cada grano individual es pequeña, por lo tanto, para minimizar el problema de dispersión, se realizó el pre-tratamiento mencionado en el Capítulo III sobre el sustrato de aluminio para aumentar el tamaño de grano (alcanzando cristales con dimensiones de 2 mm) antes del anodizado, con el fin de medir a través de un solo grano en las mediciones espectroscópicas.

Como se demostró en el capítulo anterior, cada grano particular en el sustrato de Aluminio produce un área con un espesor óptico definido en la membrana de alúmina. Este hecho como resultado de la orientación cristalina del aluminio sobre el que crece la AAPN no ha sido reportado hasta el momento. La variación del espesor óptico es de aproximadamente 1% (rms) lo que no es relevante la mayoría de las aplicaciones, pero representa una limitación clave para obtener una microcavidad de alta calidad (ver Figura 4.3).

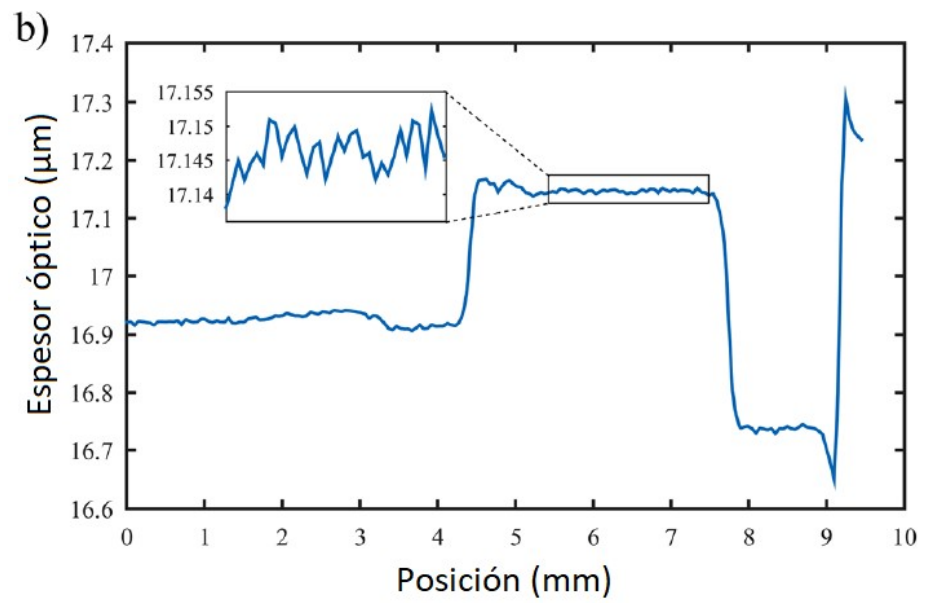
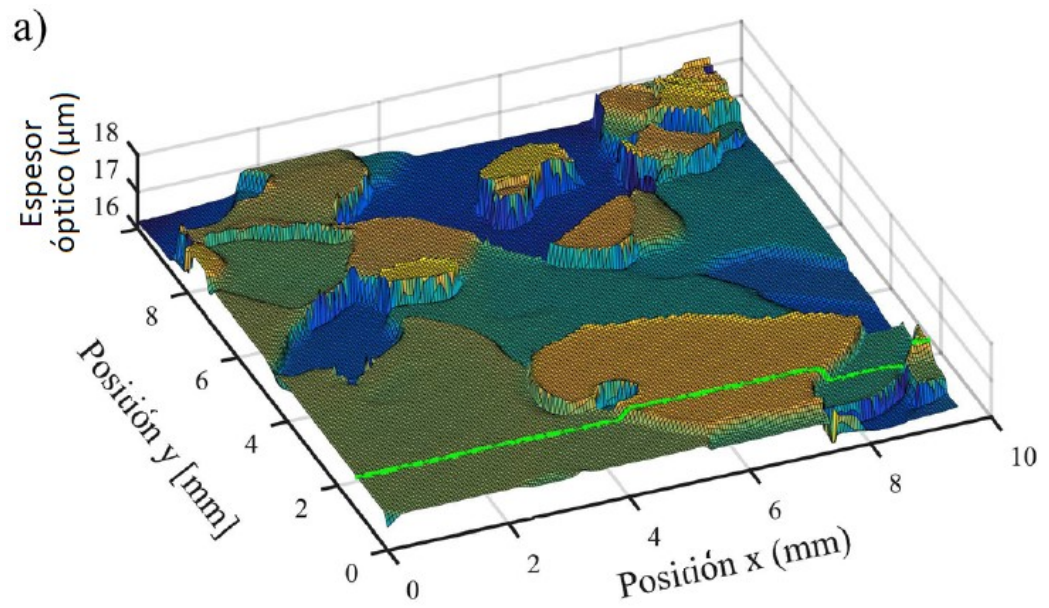


Figura 4.4. (a) Representación topográfica del espesor óptico de una membrana de AAPN en una gran región. (b) Perfil del espesor óptico tomado siguiendo la línea verde trazada en (a). El inserto en (b) se observa la rugosidad existente dentro de un cristal.

La Figura 4.4.a) muestra una vista topológica del espesor óptico en una membrana AAPN fabricada después del pretratamiento del sustrato de aluminio. Las regiones de espesor óptico uniforme tienen dimensiones de aproximadamente $4 \times 4 \text{ mm}^2$. Por lo tanto, el haz de luz puede sondear fácilmente regiones con un espesor óptico uniforme dentro de un mismo dominio. La Figura 4.4.b) muestra un perfil del espesor óptico, correspondiente al corte marcado por una línea verde en el mapa de la Figura 4.4.a), se observa cómo este puede cambiar abruptamente hasta un 3% entre dominios adyacentes. Sin embargo, vale la pena señalar que la rugosidad dentro de un grano en particular puede ser del orden de 4 nm (ver inserto en la Figura 4.4.b)). Esto representa solo el 0,04% rms del espesor total de la AAPN. Esto minimiza el ensanchamiento de las resonancias y eleva el factor Q máximo que se puede alcanzar hasta un valor de 1000 en condiciones ideales y alrededor de 600 para una capa AAPN de 10 μm (Figura 4.3).

Una vez realizado el pre-tratamiento en el Aluminio se obtuvo la membrana de AAPN y posteriormente de colocaron las multicapas de SP como se mencionó anteriormente. En la Figura 4.5 se presentan imágenes de SEM de la estructura híbrida tipo B, donde cada RBD está compuesto por 4.5 periodos alternando las capas con porosidades de 52% y 84%, el defecto central de alúmina porosa tiene un espesor de 10 μm .

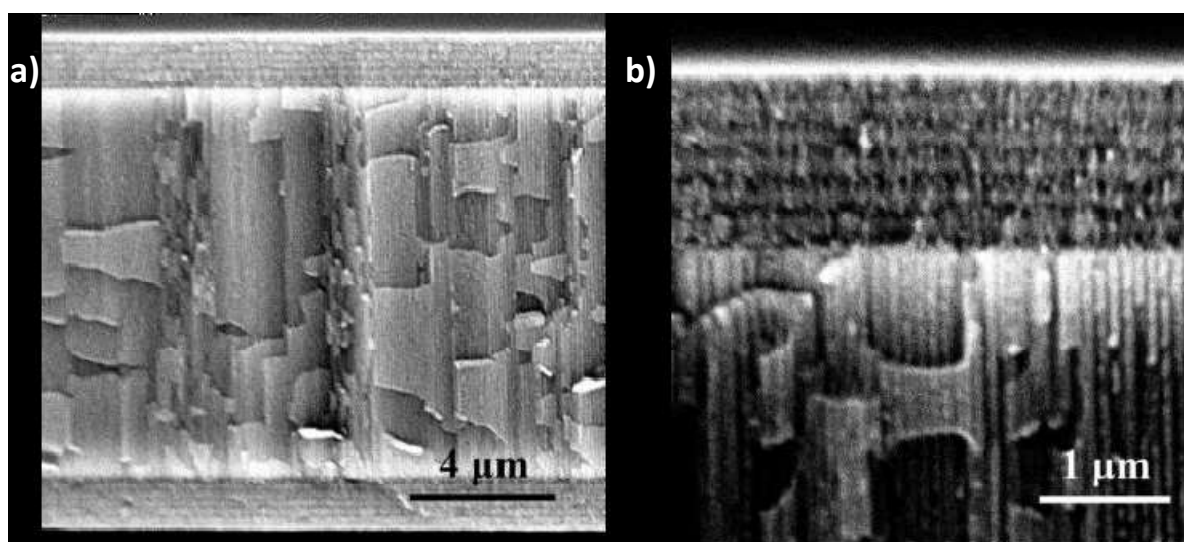


Figura 4.5. Imágenes de SEM de la microcavidad híbrida tipo B con 10 μm de espesor para el defecto central del AAPN, en (a) se observa la estructura completa tipo B y en (b) Se muestra en detalle un RBD-SP y el defecto de AAPN.

La Figura 4.6 muestra los resultados experimentales de la reflectancia de una microcavidad híbrida de configuración tipo A, construida con un DBR de 4.5 periodos, sintonizado a 550 nm y una capa de AAPN de 10 μm manteniendo el sustrato. Es importante tener en cuenta que en este tipo de microcavidad, la medición de la transmitancia no es posible debido al sustrato de aluminio. El espectro de reflectancia se ajustó utilizando el espesor de la capa de AAPN y su rugosidad como parámetros libres.

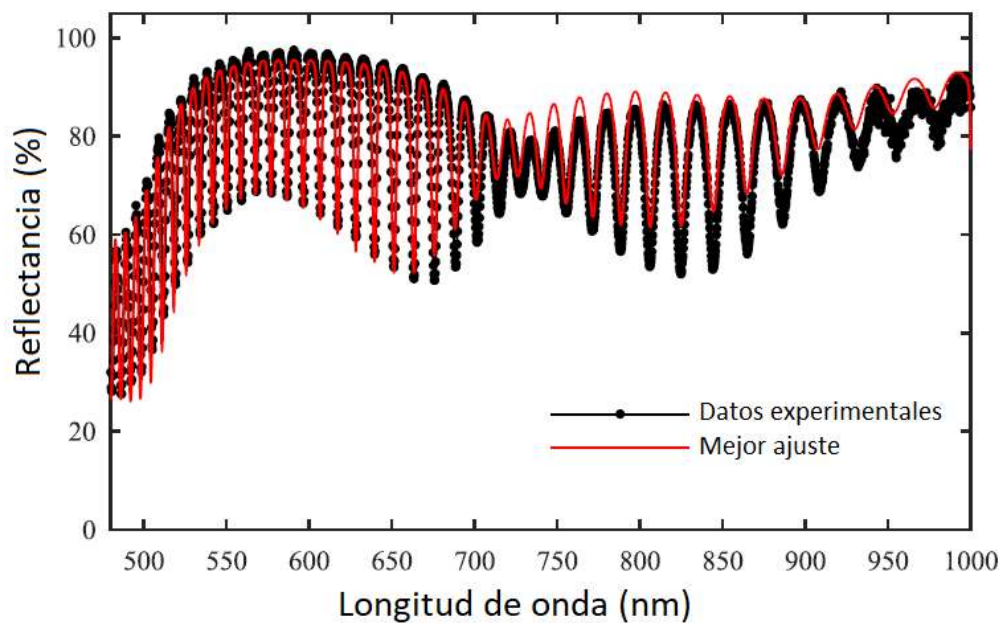


Figura 4.6. Medición de la reflectancia (línea + símbolos) de una microcavidad híbrida (tipo A) y el mejor ajuste teniendo en cuenta la rugosidad de la capa de cavidad y la resolución espectral del sistema de medición (línea continua). El factor Q medido en la longitud de onda central (560 nm) es aproximadamente 220.

El mejor ajuste de los datos en la Figura 4.6 se obtiene considerando una rugosidad de 0.15% en la capa AAPN. El espectro simulado se ha calculado teniendo en cuenta la resolución espectral del espectrómetro.

El valor del factor Q medido en la longitud de onda central (560 nm) es aproximadamente 220. En este caso, la resolución espectral del espectrómetro no afecta significativamente el valor del factor Q medido.

La Figura 4.7 contiene el espectro de transmitancia obtenido teórico y experimental para la estructura híbrida de configuración tipo B. El resultado experimental de la transmitancia para la estructura híbrida fue obtenido con dos RBR de 4.5 periodos cada uno y centrados a 560 nm, con 10 μm para el tamaño del defecto central del AAPN. En este caso el mejor ajuste se alcanzó considerando una rugosidad de 0.04% en la capa de alúmina.

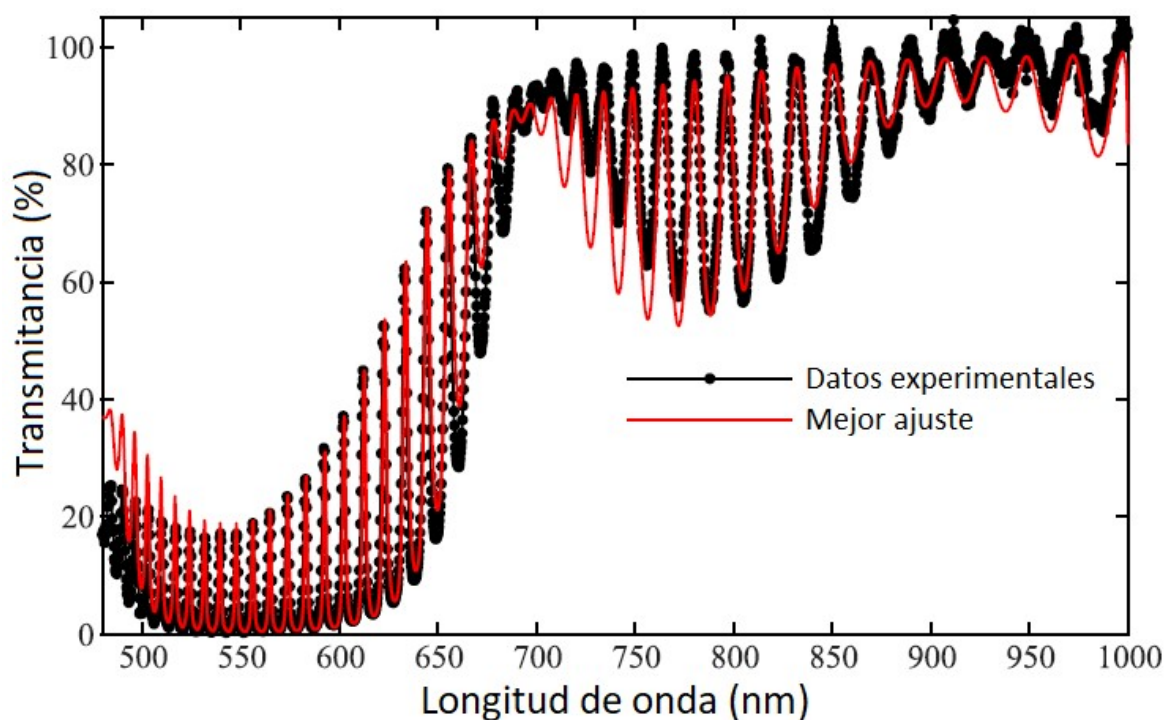


Figura 4.7. Espectro de transmitancia experimental de la estructura híbrida y el mejor ajuste (línea roja) teniendo en cuenta la rugosidad de la membrana y la resolución del espectrómetro. El factor Q medido en la longitud de onda central (560nm) fue de alrededor de 320.

La medición de factor de calidad Q en la longitud de onda central de 560 nm fue alrededor de 320 con un pico de transmisión de aproximadamente el 20%. En este caso, dada la resolución espectral del espectrómetro se consideró la contribución del ensanchamiento del pico resonante de medición. Después de la deconvolución de dicho pico, el factor Q resultante fue alrededor de 600, esto concuerda con lo calculado para una estructura con rugosidad de 0.04%. Es importante notar que una microcavidad hecha completamente de silicio poroso, incluso en el caso ideal de cero rugosidad en el rango visible, no alcanza valores mayores a 180 para el factor de calidad Q, como se observa en la Figura 4.2.b).

Resumen de principales resultados

Tomando las ventajas individuales de cada material, fue posible construir una microcavidad híbrida de configuración estructural tipo B (Figura 4.2.b)), obteniendo un factor de calidad Q de hasta 600 en el rango de longitud de onda correspondiente al espectro visible, considerando la contribución de la resolución del espectrómetro.

Para una microcavidad hecha con la configuración de estructura tipo A (Figura 4.2.a)) dentro del mismo rango de longitud de onda no se puede alcanzar valores de Q mayores a 220 debido a la absorción que presenta el silicio en el rango del espectro visible.

El desarrollo de dispositivos que presenten un factor de calidad Q alto en combinación con una gran transmitancia en las resonancias de la microcavidad, es esencial para poder obtener sensores con una sensibilidad y un límite de detección mayor.

Este trabajo fue realizado en colaboración con integrantes del laboratorio de semiconductores del IFIS-LITORAL y del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores de la BUAL (México), y dieron origen a una publicación en *Journal of Applied Physics* [30].

Referencias

1. F. A. Harraz, M. S. Salem, T. Sakka, y Y. H. Ogata, "Hybrid nanostructure of polypyrrole and porous silicon prepared by galvanostatic technique," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 3734–3740, Apr. 2008.
2. M. A. Krepker y E. Segal, "Dual-Functionalized Porous Si/Hydrogel Hybrid for Label-Free Biosensing of Organophosphorus Compounds," *Anal. Chem.*, vol. 85, p. 7353-7360, 2013.
3. Santos, T. Kumeria, y D. Losic, "Nanoporous Anodic Alumina: A Versatile Platform for Optical Biosensors," *Materials (Basel)*, vol. 7, pp. 4297–4320, 2014
4. A. Mutalib, M. Jani, D. Losic, y N. H. Voelcker, "Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, pp. 636–704, 2013.
5. G. Barillaro, "Porous Silicon Optical Biosensors," in *Handbook of Porous Silicon*, L. Canham, Ed. Netherlands: Springer, 2014, p. 845.
6. G. Shtenberg y E. Segal, "Porous Silicon Optical Biosensors," in *Handbook of porous silicon*, Leigh Canham, Ed. Springer, 2014, p. 857.
7. M. J. Sweetman y N. H. Voelcker, "Chemically patterned porous silicon photonic crystals towards internally referenced organic vapour sensors," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 11, p. 4620, 2012.
8. M. Ghulinyan, C. J. Oton, G. Bonetti, Z. Gaburro, y L. Pavesi, "Free-standing porous silicon single and multiple optical cavities Free-standing porous silicon single and multiple optical cavities," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 12, p. 9724, 2003.
9. F. Vollmer y L. Yang, *Nanophotonics* 1, 267–291 (2012).
10. M. L. Gorodetsky, A.A. Savchenkov, V.S. Ilchenko. *Optics Letters* (1996) Vol. 21, No. 7.
11. G. Lérondel, R. Romestain, y S. Barret, "Roughness of the porous silicon dissolution interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 9, p. 6171, 1997.

12. P. J. Reece, G. Léron del, W. H. Zheng, y M. Gal, "Optical microcavities with subnanometer linewidths based on porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 26, p. 4895, 2010.
13. G. Sulka y K. Hnida, "Distributed Bragg reflector based on porous anodic alumina fabricated by pulse anodization," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 75303, 2012.
14. T. Kumeria, M. M. Rahman, A. Santos, J. Ferré-Borrull, L. F. Marsal, y D. Losic, "Structural and optical nanoengineering of nanoporous anodic alumina rugate filters for real-time and label-free biosensing applications," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 3, pp. 1837–44, 2014.
15. H. Masuda y K. Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina," *Science*, vol. 268, no. 5216, pp. 1466–8, Jun. 1995.
16. H. Looyenga, "Dielectric constants of heterogeneous mixtures," *Physica*, vol. 31, p. 401, 1965.
17. W. Thesis, "Optical properties of porous silicon," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 29, pp. 91–192, 1997.
18. M. Lee y P. M. Fauchet, *Opt. Express* 15, 4530 (2007).
19. L. C. Lasave, R. Urteaga, R. R. Koropecski, V. D. Gonzalez, y R. D. Arce, *Colloids Surf., B* 111, 354–359 (2013).
20. J. Charrier y M. Dribek, *J. Appl. Phys.* 107, 044905 (2010).
21. E. Osorio, R. Urteaga, H. Juarez, y R. R. Koropecski, *Sens. Actuators, B* 213, 164 (2015).
22. N. Acquaroli, R. Urteaga, y R. R. Koropecski, *Sens. Actuators, B* 149, 189 (2010).
23. M. White y X. Fan, "On the performance quantification of resonant refractive index sensors," *Opt. Express*, vol. 16, no. 2, pp. 1020–1028, 2008.
24. F. Pedrotti, *Introduction to Optics* (Prentice-Hall, Inc., 1993).
25. E. W. Max Born, *Principles of Optics* (Cambridge University Press, 1980).
26. K. Madsen y J. Zhao. *Optical Filter, Design and Analysis* (John Wiley and Sons, Inc., 1999).
27. E. Saleh y M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics* (Wiley, 1991).
28. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, y R. D. Meade, *Photonic Crystals, Molding the Flow of Light* (Princeton University Press, 2008).
29. J. Sailor, *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications* (Wiley-VCH Verlag, 2012).
30. L. G. Cenchá, C. Antonio Hernández, L. Forzani, R. Urteaga, and R. R. Koropecski. *J. of Appl. Phys.* 123, 183101 (2018); doi: 10.1063/1.5027073.

CAPÍTULO V

Nanohilos magnéticos en Alúmina anódica porosa

Introducción

El estudio y la fabricación de estructuras ferromagnéticas a escala nanométrica ha despertado mucho interés debido a su potencial uso en memorias magnéticas de alta densidad, [1-2] en dispositivos de un electrón, [3] en la producción de nanoelectrodos para la deposición directa de nanopartículas desde la fase gaseosa, [4] y en aplicaciones ópticas [5].

La utilización de películas de alúmina anódica porosa nanoestructurada como un molde o una estructura tipo matriz es una de las formas más económicas de producir nanoestructuras dispuestas periódicamente, en comparación a los métodos tradicionales como el uso de litografía por haz de electrones [6].

En este capítulo se detallan algunos aspectos teóricos del magnetismo para estudiar películas de alúmina anódica porosa con nanohilos de Ni depositados en los poros, los métodos estudiados de bibliografía para electrodepositar de forma óptima metales en alúmina porosa, la preparación de muestras y una breve descripción de los equipos utilizados y/o diseñados para fabricar y caracterizar el sistema.

Aspectos teóricos

Ferromagnetismo e histéresis

Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por tener un orden de largo alcance de sus momentos magnéticos atómicos, incluso en ausencia de un campo externo. La magnetización espontánea de largo alcance de un ferromagneto es una de las características más interesante de estos materiales. Este orden desaparece por encima de una temperatura crítica conocida como temperatura de Curie T_C .

Estos materiales, en estado virgen, presentan una estructura con regiones, conocidas como dominios magnéticos, cada uno con un momento magnético neto. Estos dominios magnéticos están orientados siguiendo direcciones cristalográficas o de forma, por lo que el momento magnético neto total de un cuerpo masivo suele ser cercano a cero. Cuando se aplica un campo magnético H , se produce un reordenamiento gradual de los momentos magnéticos de la muestra, que tienden a alinearse con la dirección del campo aplicado produciendo una magnetización neta. A través del ciclo de histéresis puede observarse esta respuesta del material. En la Figura 5.1 se expone una curva de la magnetización de un cuerpo ferromagnético en función del campo magnético aplicado de forma cíclica.

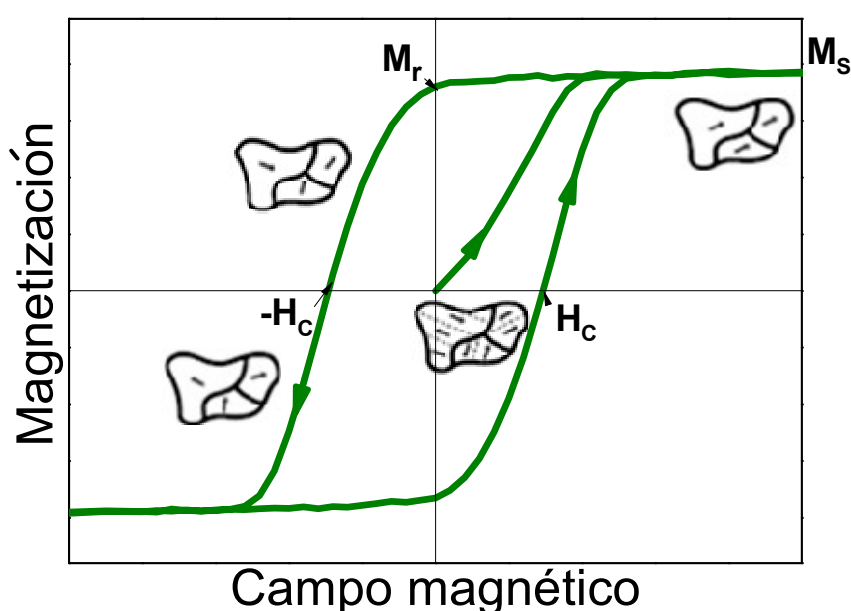


Figura 5.1. Curva de histéresis de un material ferromagnético.

El campo aplicado reorienta el orden ferromagnético espontáneo ya existente en los dominios a escala microscópica. Estas estructuras de dominio se ilustran esquemáticamente en el ciclo de histéresis de la Figura 5.1 para distintas situaciones: el estado no magnetizado en el origen, el estado saturado donde $M = M_s$, el estado remanente en $H=0$, donde dado que algunos dominios se anclan, la magnetización es distinta de cero ($|M| = M_r$: remanencia) y el estado donde M se anula y $|H| = H_c$: coercitividad o campo coercitivo. En general, un material ferromagnético consiste en muchos dominios. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias la muestra puede consistir en un único dominio, por ejemplo cuando se alcanza la magnetización de saturación al aplicar un campo magnético lo suficientemente

grande o cuando la muestra es muy pequeña debido a que energéticamente es conveniente para el sistema [7].

Anisotropía magnética

La magnetización espontánea M de un cuerpo ferromagnético monodominio tiende a situarse a lo largo de direcciones fáciles determinadas por la estructura cristalina, la textura a escala atómica y/o la forma de la muestra.

Que un material posea anisotropía magnética significa que al aplicar un campo magnético se alcanzará la magnetización de saturación más rápido en una dirección que en otras. Esa(s) dirección(es) se conoce como de fácil magnetización. En la Figura 5.2 se esquematizan para un material ferromagnético de forma elipsoidal los ejes de magnetización y el ángulo θ que forma la dirección de la magnetización M con el eje de magnetización fácil.

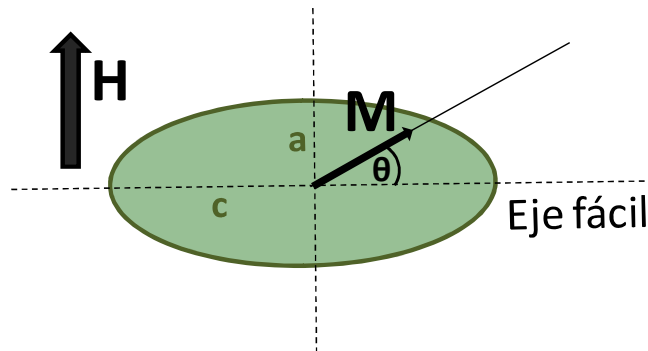


Figura 5.2. Esquema de una partícula magnética monodominio con forma elipsoidal, cuyo eje fácil coincide con el eje axial principal. Al aplicar un campo magnético H en la dirección opuesta al de fácil magnetización, la magnetización M tiende con mayor esfuerzo a alinearse con H .

Para una anisotropía de eje fácil la tendencia de la magnetización a lo largo de un eje fácil se representa mediante el término de densidad de energía

$$E_a = K_u \sin^2 \theta \quad (5.1)$$

donde K_u es la constante de anisotropía magnética y θ el ángulo entre el eje de fácil magnetización y la magnetización. La anisotropía depende de la temperatura y debe tender a cero cuando se aproxima a la temperatura crítica T_c sin campo aplicado.

El campo de anisotropía H_A se define como el campo necesario para saturar la magnetización de un cristal uniaxial en una dirección difícil, y resulta

$$H_A = \frac{2K_u}{M_s} \quad (5.2)$$

en unidades cgs. Existen tres fuentes principales de anisotropía, relacionadas con la forma de la muestra, la estructura cristalina y el orden atómico o de la microescala [7], descritas brevemente a continuación.

Anisotropía de forma

La anisotropía de forma deriva del campo de demagnetización. A su vez, el campo demagnetizante es proporcional a la magnetización que le da origen, es decir

$$H_d = -\bar{N} M \quad (5.3)$$

donde \bar{N} es el tensor demagnetizante y depende de la forma de la muestra. Por lo tanto el campo H_d no es una propiedad intrínseca del material [8]. Por ejemplo si el material ferromagnético es un elipsoide, la magnetización es uniforme dentro del material y la energía magnetoestática es $E_{ms} = -\frac{1}{2} H_d \cdot M = \frac{1}{2} M \cdot \bar{N} \cdot M$ [9].

A su vez, la energía de anisotropía está relacionada con la diferencia de energía cuando el elipsoide se magnetiza a lo largo de sus direcciones de eje duro y fácil. Se define N_a , N_b y N_c como los factores demagnetizantes según los ejes principales del elipsoide. Como la traza del tensor N es un invariante, siempre debe verificarse que $N_a + N_b + N_c = 4\pi$ [7].

Cuando el elipsoide es alargado, donde $c \gg a = b$, $N_a = N_b \sim 2\pi$ y $N_c = \frac{4\pi}{(c/a)^2} (\ln \frac{3c}{a} - 1)$, y en el límite para un hilo infinito $N_c = 0$, y $N_a = N_b = 2\pi$. Eligiendo el sistema de coordenadas de manera que el tensor N sea diagonal y $M = M(\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta)$ la energía magnetostática de un elipsoide alargado resulta $E_{ms} = \frac{1}{2} [N_c M^2 + (N_a - N_c) M^2 \sin^2\theta]$ [9]. Al resultar N_a siempre mayor a N_c , el mínimo de energía resulta para $\theta = 0$ o π , es decir cuando M está alineada con el eje mayor del elipsoide.

Para simetrías específicas como un elipsoide alargado, se define una constante de anisotropía de forma como

$$K_{forma} = \frac{1}{2} M_s^2 (N_a - N_c) \quad (5.4)$$

Por lo tanto la anisotropía depende de la forma y de la magnetización del material. Las formas no elipsoidales se describen aproximadamente por un factor de desmagnetización efectivo.

Formas simples, como por ejemplo, en el caso de nanohilos magnéticos, se pueden aproximar a elipsoides alargados [8], y si suponemos los nanohilos lo suficientemente largos ($c \gg a$), resulta $K_{forma} = \pi M_s^2$. Este efecto puede asociarse a la presencia de un campo de anisotropía de forma $H_{forma} = \frac{2K_{forma}}{M_s} = 2\pi M_s$.

Un nanohilo ferromagnético aislado es un cuerpo magnéticamente anisotrópico. El origen de esta anisotropía es principalmente de forma. Por lo general, los sistemas de nanohilos magnéticos embebidos en una matriz porosa, paralelos entre si presentan anisotropía uniaxial de eje fácil cuya dirección de fácil magnetización es paralela al eje de los nanohilos. La anisotropía de estos sistemas es menor a la de un nanohilo aislado, debido a interacciones dipolares entre los nanohilos.

La contribución de las interacciones dipolares en la anisotropía efectiva del sistema va a depender de la separación entre nanohilos y del diámetro de estos, es decir van a depender del factor de llenado f , en nuestro caso igual a la porosidad. Se demuestra [35] que la constante de anisotropía de forma para un sistema de nanohilos ferromagnéticos en una matriz porosa es $K_{forma} = \pi M_s^2 (1 - 3f)$, por lo que el campo de anisotropía de forma será:

$$H_{forma} = 2\pi M_s (1 - 3f) \quad (5.5)$$

donde M_s es 485 G para el níquel bulk a temperatura ambiente.

Anisotropía magnetocristalina

La anisotropía magnetocristalina es una propiedad intrínseca. El proceso de magnetización es diferente cuando el campo se aplica a lo largo de diferentes direcciones cristalográficas, y la anisotropía refleja la simetría del cristal. Su origen está en la interacción del campo cristalino y el acoplamiento espín-órbita, o bien la interacción interatómica dipolo-dipolo [8]. Los casos más comunes corresponden a anisotropías cúbicas o uniaxiales.

La anisotropía magnetocristalina uniaxial se describe con una energía fenomenológica de la forma

$$E_{MC} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (5.6)$$

donde θ es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil.

Si $K_1 > 0$ la magnetización tenderá a orientarse en la dirección $\theta = 0$ ó $\theta = \pi$ que se conoce como “eje fácil” o “eje de fácil magnetización”. La constante K_1 también puede ser negativa y entonces la magnetización tenderá a estar en un plano perpendicular al eje fácil. En estos casos se dice que el sistema tiene un “plano fácil” o bien un “eje difícil” [7].

Anisotropía magnetoelástica

La anisotropía magnetoelástica surge cuando se crea una dirección de magnetización fácil mediante la tensión aplicada, o al depositar o recocer una aleación desordenada en un campo magnético para crear un orden a escala atómica [8].

Cuando a un cristal de un sólido ferromagnético se le aplica un campo magnético en una dirección cristalina se observa que cambia la longitud en esa dirección. Se define el coeficiente de magnetostricción $\lambda = \frac{\Delta l}{l}$, relacionado con la deformación producida por el campo aplicado. Recíprocamente si se aplica una tensión de elongación ($\sigma > 0$) o de compresión ($\sigma < 0$) es posible inducir un eje fácil o difícil de anisotropía. En forma muy simplificada el efecto de tensiones se puede resumir en una energía magnetoelástica de la forma:

$$E_{me} = \frac{3}{2} \sigma \lambda_s \sin^2 \theta \quad (5.7)$$

donde la constante de anisotropía inducida por el estrés es

$$K_{me} = \frac{3}{2} \sigma \lambda_s \quad (5.8)$$

y λ_s es el coeficiente de magnetostricción de saturación. Para el Ni, $\lambda_s = -34.0 \times 10^{-6}$ [7].

Resonancia ferromagnética: Energía libre y relaciones de dispersión en sistemas ferromagnéticos

La resonancia ferromagnética (FMR) se caracteriza por el hecho que los momentos magnéticos están fuertemente acoplados entre sí. El tratamiento de ecuaciones para calcular el campo de resonancia y el ancho de línea intrínseco se realiza a partir de conocer la energía libre magnética del sistema. La energía libre es tratada como una variable clásica, es decir que no se incluyen operadores de mecánica cuántica, la magnetización M representa el promedio termodinámico sobre un dado dominio (la muestra se supone saturada o monodominio), y se supone que los dominios son más grandes que la longitud de coherencia de la interacción de intercambio (esta longitud es típicamente de algunos nm) [8].

Para describir la relación de dispersión $\frac{\omega}{\gamma}$ en función del campo magnético aplicado H se utilizan las ecuaciones de Smit y Beljers:

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2 \sin^2 \theta} \{ [F_{\varphi\varphi} F_{\theta\theta} - (F_{\theta\varphi})^2] (1 - \alpha^2) \} + \left(\frac{\Delta\omega}{\gamma}\right)^2 \quad (5.9.a)$$

$$\left(\frac{\Delta\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[\frac{\alpha}{2M} \left(F_{\theta\theta} + \frac{F_{\varphi\varphi}}{\sin^2 \theta} \right) \right]^2 \quad (5.9.b)$$

donde ω_0 es la frecuencia de microondas a la que se produce la resonancia y $\Delta\omega$ es el ancho de línea intrínseco, F es la energía libre de Helmholtz, $\alpha = \frac{G}{\gamma M}$ es la constante de damping, que en general se asume $\alpha \ll 1$, con $G = 6 \times 10^7$ 1/s y $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar} \sim 1.9 \times 10^7 \frac{\text{Hz}}{\text{Oe}}$, siendo $g=2$, es el factor giromagnético.

La magnitud física que se debe conocer para poder calcular el campo de resonancia y el ancho de línea es la energía libre del sistema F . El procedimiento general consiste en escribir la energía libre del sistema en coordenadas esféricas (Figura 5.12). Luego establecer las condiciones de equilibrio de modo que se pueda determinar la posición de la magnetización estática en el espacio real. Por último mediante las ecuaciones de Smit y Beljers determinar el campo de resonancia utilizando la ecuación 5.9.a) y obtener una aproximación al ancho de línea intrínseco mediante la ecuación 5.9.b) [11].

A continuación se desarrollarán las expresiones de esta magnitud para el caso de anisotropía uniaxial de eje fácil.

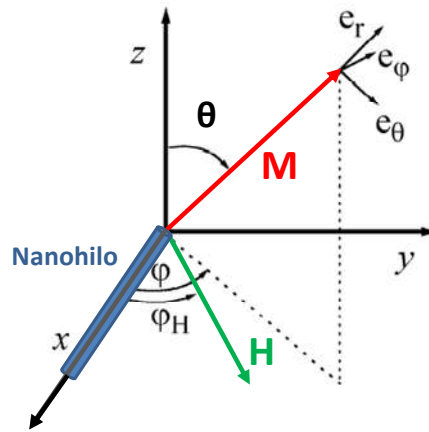


Figura 5.12. Vectores de magnetización M y campo magnético H en un sistema con anisotropía uniaxial de eje fácil en coordenadas cartesianas y esféricas.

Un sistema con anisotropía uniaxial de eje fácil se esquematiza en la Figura 5.12, el cual se asemeja al caso de un nanohilo ferromagnético aislado. La energía libre de Helmholtz para este caso es de la forma

$$F = -M \cdot H - K_u \frac{(M \cdot \hat{x})^2}{|M|^2} = -M \cdot H \sin \theta \cos(\varphi - \varphi_H) - K_u \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \quad (5.10)$$

A partir de la energía libre de Helmholtz, se obtiene la relación de dispersión de Smit y Beljers, en su forma explícita para sistemas de nanohilos con anisotropía uniaxial de eje fácil, en función de ángulo φ_H . La relación de dispersión cuando la constante de damping es muy pequeña, $\alpha \ll 1$ resulta

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = [H \cos(\varphi - \varphi_H) + H_A \cos^2(\varphi)][H \cos(\varphi - \varphi_H) + H_A \cos(2\varphi)] \quad (5.11)$$

Las soluciones a esta ecuación cuando el campo aplicado es paralelo a los nanohilos ($\varphi_H = 0$), y cuando el campo es perpendicular y mayor al campo de anisotropía efectivo ($\varphi_H = \pi/2$), se reducen a

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_{\parallel} + H_A \text{ cuando } \varphi_H = 0 \quad (5.12.a)$$

$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{H_{\perp} (H_{\perp} - H_A)} \text{ cuando } \varphi_H = \pi/2 \quad (5.12.b)$$

Igualando estas ecuaciones, finalmente el campo de anisotropía efectivo H_A resulta únicamente como función de los campos de resonancia paralelo y perpendicular de esta forma:

$$H_A = -H_{\parallel} - \frac{H_{\perp}}{2} + \sqrt{\frac{5}{4} H_{\perp}^2 + H_{\parallel} H_{\perp}} \quad (5.13)$$

Arreglo de Nanohilos magnéticos en alúmina porosa

Fabricación de nanohilos por electrodeposición en alúmina anódica porosa

Para fabricar nanoestructuras mediante el uso de plantilla de AAPN, los poros deben llenarse con un material conductor o semiconductor, por ejemplo mediante deposición electroquímica. Durante la deposición electroquímica el crecimiento de los nanohilos comienza desde el fondo de los poros y continúa hasta la abertura de los poros, a diferencia de otros métodos de deposición como la deposición química en fase vapor (CVD).

Dado que una película de AAPN posee una capa tipo barrera aislante y bastante gruesa entre la capa porosa y el sustrato de aluminio, la deposición electroquímica de un material metálico o semiconductor dentro de los poros no es directa. Se requieren altos potenciales para que ocurra el efecto túnel de los electrones a través de la capa aislante. La electrodeposición por corriente continua (CD) es muy inestable y el llenado de poros resulta no uniforme. Esto se debe a una reacción secundaria catódica,

que remueve parcialmente el óxido de la capa barrera, formando agujeros en la misma y generando una deposición no uniforme, que ocurre solo en algunos poros individuales.

Existen tres métodos muy estudiados para obtener un llenado uniforme de poros mediante electrodeposición, que se esquematizan en la Figura 5.10.

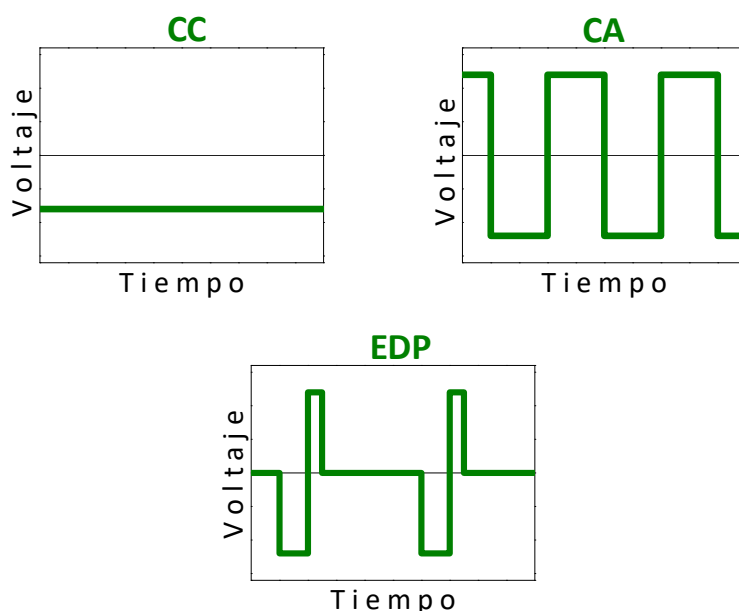


Figura 5.10. Esquema de los tres diferentes métodos de electrodeposición de metales: con corriente continua, corriente alterna y utilizando pulsos de voltaje.

El primer método es usando corriente continua [14-15], donde se debe removerse el sustrato de aluminio de la AAPN, dejando una membrana autosostenida de alúmina porosa. Posteriormente, la capa barrera se disuelve mediante un ataque químico y luego se evapora un contacto metálico en un lado de la membrana. La desventaja de este método es que no se aprovecha el sustrato de aluminio como contacto, debiendo realizar un pretratamiento antes de la deposición. Además para poder manipular la membrana (remoción del sustrato, apertura de poros, deposición de contacto y montaje a la celda de electrodeposición) sin que se rompa, es necesario que esta tenga un espesor mínimo de 40 μm , pero para la mayoría de las aplicaciones de nanoestructuras mencionadas anteriormente, se requiere un espesor de AAPN de solo unos pocos micrómetros.

El segundo método utilizado para rellenar los poros de AAPN es utilizando corriente alterna [16-17]. No es necesario remover el sustrato de aluminio y el metal se deposita en el fondo de los poros por un potencial de deposición alterno [6,12-13,18]. En este caso tanto la AAPN y como el llenado de poros no están limitados por el espesor de la película ni por el espesor del óxido de la capa barrera. Pero debido a

los altos potenciales catódicos, se genera una evolución de hidrógeno que puede inhibir la deposición [18].

Otro método, es el proceso de electrodeposición pulsada (EDP), [19-22], donde la deposición resulta más uniforme y es posible compensar el lento transporte impulsado por difusión en los poros. Este método se usa comúnmente para la electrodeposición de películas metálicas delgadas. Se debe afinar la capa barrera para mejorar significativamente la calidad y la homogeneidad del proceso.

Para la fabricación de nanohilos ferromagnéticos de este trabajo, se decidió rellenar los poros con Níquel metálico, utilizar el método de electrodeposición pulsada para obtener nanohilos de Ni de mayor uniformidad.

Preparación de la matriz para el proceso de electrodeposición

Las películas de AAPN se producen a partir del método de anodizado en dos etapas descripto anteriormente. El tiempo que dura el segundo anodizado determina el espesor de alúmina porosa. Luego del segundo anodizado, se procede a reducir exponencialmente la capa barrera mediante la aplicación de un voltaje de reducción que sigue la forma exponencial:

$$V_{reducción}(t) = V_{anodizado} e^{-\eta t} \quad (5.14)$$

Donde $V_{anodizado}$ es el voltaje constante al que se realiza el segundo anodizado (40 V) y η es una constante que controla la velocidad de reducción del voltaje [23].

El afinamiento de la capa de barrera conduce a una disminución considerable en la barrera de potencial para que los electrones hagan un túnel a través de la capa de óxido, cuando el metal se deposita en el fondo de los poros. Por lo tanto, no es necesario utilizar voltajes grandes para el llenado electroquímico de los poros.

Al reducir el voltaje de anodizado, disminuye la velocidad de formación del óxido junto con la corriente de anodización y el espesor de la capa de barrera. La relación entre la velocidad de disolución y la velocidad de formación del óxido es mayor en estas condiciones que bajo un potencial mayor constante.

Proceso de electrodeposición pulsada

Las investigaciones experimentales han demostrado que el uso de corriente continua para la deposición llena los poros de forma no uniforme [18]. Para el caso de la deposición por el método de EDP o CA, se vuelve dominante el proceso de formación de hidrógeno [18,24]. Sin embargo, este efecto puede minimizarse si se suministran suficientes iones metálicos a las interfaces de deposición durante el proceso. Por otro lado, los pulsos del método de EDP, a diferencia de los pulsos de voltaje alternos, permiten un mejor control sobre los parámetros de deposición, tales como la velocidad de deposición y la concentración de iones en la interfaz de deposición.

Mientras que el metal se deposita en el fondo de los poros, la concentración de iones metálicos en el electrolito se agota. A lo largo de cada poro, la concentración crece, pero para los iones metálicos lleva tiempo migrar desde la abertura de los poros al fondo de los poros a través de la difusión térmica. Es posible estimar el número de iones metálicos agotados durante un pulso de deposición mediante un procedimiento simple. El uso de un electrolito altamente concentrado aumenta aún más la concentración de iones metálicos en el fondo de los poros. En consecuencia, suele ser usado un baño Watts [24], que es una mezcla de 300 g/l de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l de H_3BO_3 , con pH 4.5. El baño Watts contiene ácido bórico, debido a que funciona como electrolito para formar capas de óxido muy estables mientras que regula el pH de la solución.

La deposición se basa en señales de pulso moduladas en el rango de microsegundos (Figura 5.11). Durante el pulso de voltaje negativo, el metal se deposita en el fondo de los poros. Suelen medirse densidades de corriente relativamente altas en el momento de la deposición del metal, lo que debería aumentar el número de centros de deposición en cada poro [19]. La Figura 5.11 muestra el pulso de voltaje negativo aplicado (azul) y la señal medida de corriente (rojo). Después del pulso de deposición, continúa un breve pulso de polarización positiva para descargar la capacitancia de la capa barrera e interrumpir inmediatamente el campo eléctrico en la interfaz de deposición y repara las discontinuidades en la capa barrera.

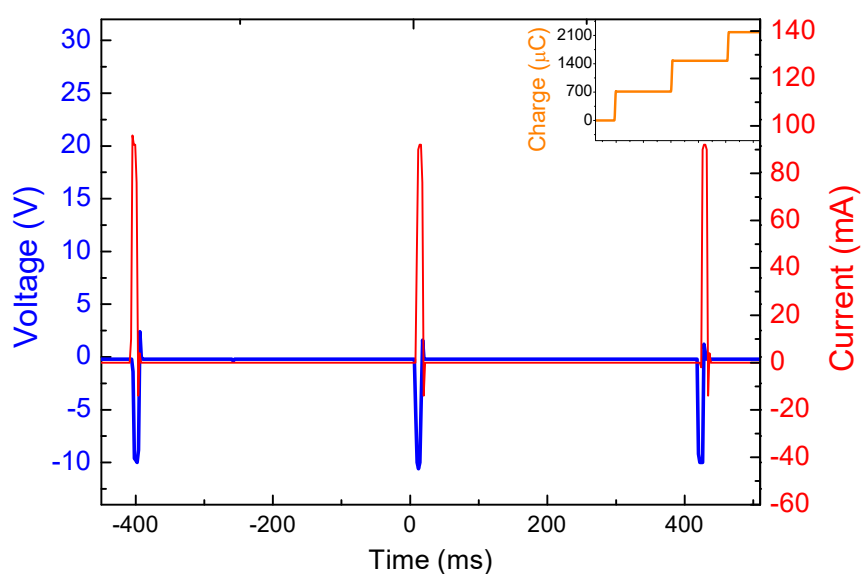


Figura 5.11: Ciclo de pulsos de voltaje aplicados y la corriente medida durante la electrodeposición de una muestra en el laboratorio. Inserto: carga medida por pulso. Como se verá más adelante, en la Figura 5.17 se muestra el detalle de cada curva por pulso.

Por último el ciclo termina con un tiempo de retardo t_{off} . Durante este período, la concentración de iones se recupera. Por lo tanto, la concentración de iones metálicos es alta en el fondo de cada poro cuando aparece el siguiente pulso de deposición.

El tiempo de retardo, t_{off} , mejora la homogeneidad de la deposición y limita la evolución del hidrógeno. La deposición continúa hasta la caída del potencial de deposición, que se debe al comienzo de la deposición de níquel en la parte superior de la estructura de la matriz.

A continuación se describen más en detalle las condiciones experimentales para depositar níquel en películas de AAPN.

Metodología de trabajo experimental

El proceso completo de fabricación de nanohilos (NH) de Ni dentro de una matriz de AAPN se esquematiza en la Figura 5.12.



Figura 5.12. Esquema del proceso de fabricación de AAPN y su uso como plantilla para la fabricación de NH.

Las películas de AAPN se fabricaron como se describió anteriormente, a partir del método de anodizado en dos etapas aplicando un voltaje de 40 V, a 7 °C, utilizando ácido oxálico di-hidratado, 0.3 M. El tiempo que dura el segundo anodizado fue de 4 horas para obtener un film de espesor de 15 μm , con un diámetro de poro de 40 nm y distancia entre poros de 120 nm.

Luego el potencial de anodización fue reducido exponencialmente hasta alcanzar un valor de 8.3 V, que se corresponde con un espesor de óxido de barrera de aproximadamente 10 nm [25]. Si se afina de más esta capa de óxido puede provocar que la estructura de AAPN se desprenda por completo del sustrato de aluminio durante el proceso de deposición. En la Figura 5.13 se observan curvas experimentales de este proceso, el voltaje aplicado y la corriente medida.

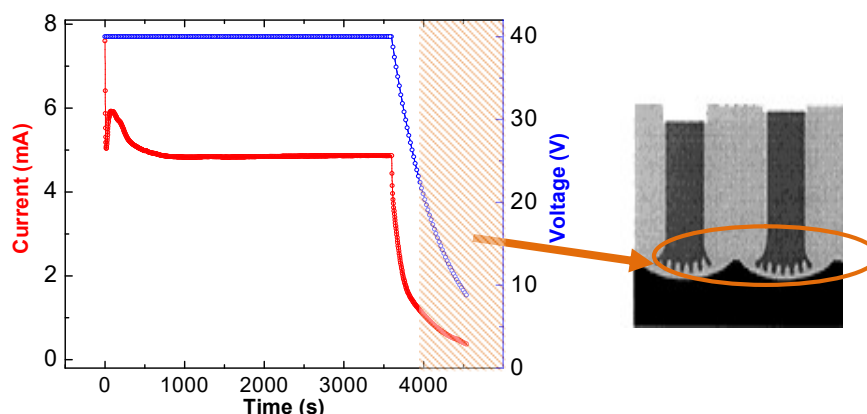


Figura 5.13. Grafico del voltaje aplicado y la corriente medida durante el proceso del segundo anodizado. La reducción del voltaje produce poros dendríticos que afinan la capa barrera. En la figura de la derecha se muestra esquemáticamente el resultado de este proceso.

En la Figura 5.14 se exponen imágenes de AFM de una membrana de AAPN antes y después de ser sometida al proceso de afinamiento de la capa barrera. Ambas figuras corresponden a la cara de la membrana en contacto con el aluminio, es decir la vista inferior de la membrana. El sustrato luego del afinamiento es removido con un ataque químico, descripto anteriormente.

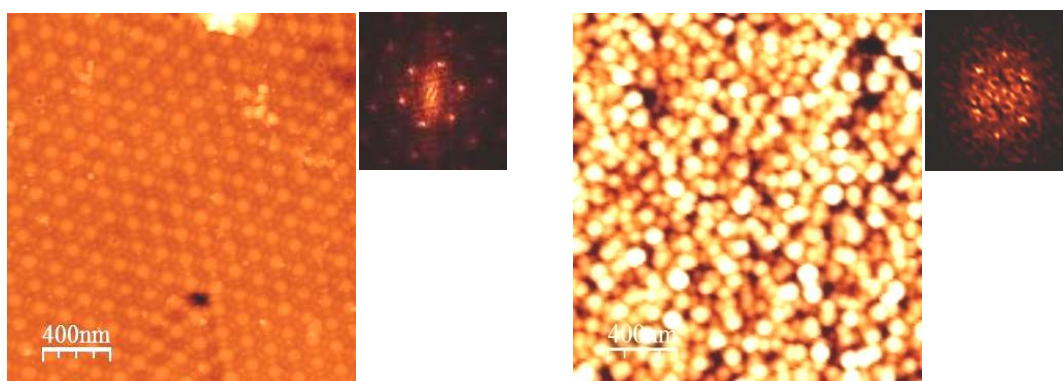


Figura 5.14. Imágenes de AFM del lado inferior de la AAPN tomadas luego de disolver el aluminio. (a) Muestra sin reducir la capa barrera y (b) muestra afinada. En el inserto se expone la transformada de Fourier, donde se puede observar que aún se mantiene un orden.

En la Figura 5.14.a) se observan las celdas hexagonales con los poros cerrados y los dominios ordenados, en los insertos se expone la transformada de Fourier dando una idea del orden que posee la muestra. En la Figura 5.14.b), muestra la estructura dendrítica de los poros luego del afinamiento de la capa barrera, y mediante la transformada de Fourier se observa que aún se mantiene el orden de las celdas hexagonales.

Durante la reducción del potencial de anodizado, como se observa esquemáticamente en el inserto de la Figura 5.13, los poros se ramifican en el frente de formación porque el número de poros en equilibrio por centímetro cuadrado es inversamente proporcional al cuadrado del potencial de anodización [26-27]. Suponemos que la división de los poros en la capa barrera favorece la formación de varios sitios de iniciación de la deposición en cada poro al comienzo de la electrodeposición.

Finalmente el metal es electrodepositado desde un electrolito acuoso en el fondo de los poros de la AAPN.

Electrodeposición de Ni

El llenado de los poros con Ni se hizo mediante el proceso de electrodeposición pulsada, usando una celda con un ánodo de grafito y como cátodo el sustrato de Al de la muestra. La celda fue construida de

PVC y se encuentra esquematizada en la Figura 5.15. Como electrolito se utilizó el baño de Watts y se trabajó a una temperatura de 330 K.

El proceso de electrodeposición consiste en la aplicación repetitiva de un pulso negativo de 7 a 20 V durante 1 a 8 ms seguido de un pulso positivo de 4 a 8 V durante 2 ms, para descargar el capacitor formado por la capa barrera, y luego un pulso muerto durante 300 a 900 ms. Para esto se fabricó un circuito modulado por un Arduino y dos fuentes de voltaje, una positiva y otra negativa. Para medir la corriente se utilizó una resistencia de $100\ \Omega$ y se conectó en paralelo un osciloscopio marca RIGOL modelo DS1102 E *Digital Oscilloscope*. En la Figura 5.16 se esquematiza el circuito electrónico.

Se establece una corriente relativamente grande debido al efecto de la corriente de desplazamiento y al efecto túnel a través de la capa barrera durante la subida brusca de la tensión. A medida que se mantiene el pulso de voltaje, la corriente de desplazamiento disminuye a cero, pero el efecto túnel se mantiene.

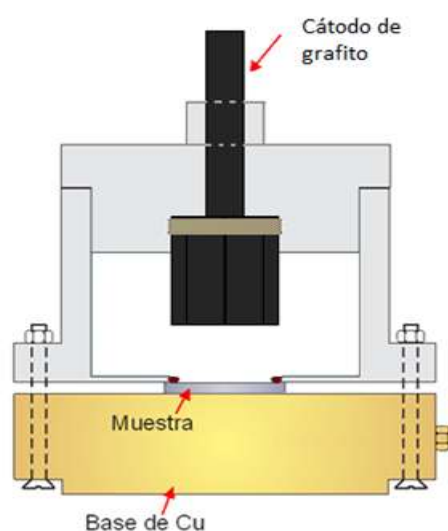


Figura 5.15. Esquema de la celda utilizada para la electrodeposición de níquel en AAPN.

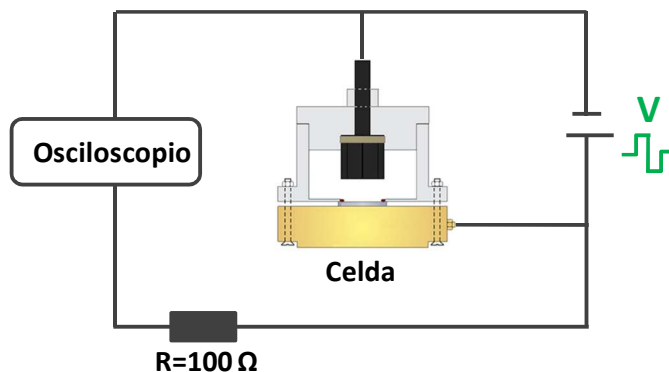


Figura 5.16. Esquema del circuito construido para realizar el proceso de electrodeposición y para medir la corriente y el voltaje aplicado.

Durante el pulso de voltaje negativo se aplicaron -12 V durante 8 ms. Se miden densidades de corriente de aproximadamente 50 mA/cm² en el momento de la deposición del metal. Después del pulso de deposición, continúa un pulso de 2 ms de polarización positiva de +4 V. Por último el ciclo termina con un tiempo de retardo t_{off} . En este trabajo el tiempo de retardo se varió entre 400 y 900 ms. Como electrolito se utilizó el Baño de Watts como se indica en la bibliografía.

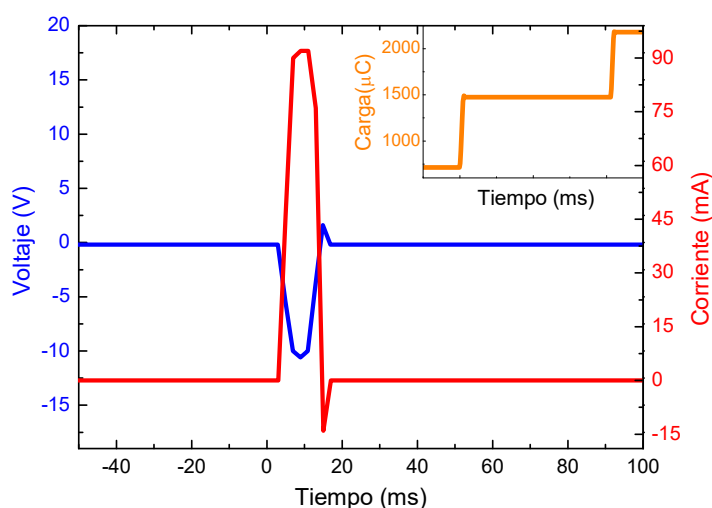


Figura 5.17. Un pulso de voltaje aplicado y corriente medida durante la electrodeposición de una muestra en el laboratorio. Inserto: carga acumulada por pulso.

La carga transferida a los iones se puede obtener integrando la corriente en función del tiempo (Figura 5.17), de manera que se puede estimar la masa depositada de níquel (m_t) y la longitud de los NH, a través de la siguiente ecuación:

$$\int_0^t I dt = n e N_A \frac{m_t}{M} \quad (5.15)$$

Donde M es la masa molar, N_A el número de Avogadro, n la valencia del ion depositado y e la carga del electrón.

Caracterización de muestras

Una vez obtenidas las primeras muestras, se las caracterizó mediante espectroscopía de FMR a temperatura ambiente y usando la técnica de efecto magneto-óptico Kerr (MOKE) para encontrar si se

detectaba anisotropía magnética con el objetivo de corroborar si el material depositado era ferromagnético e identificar el eje de magnetización fácil.

A su vez se analizó su composición química mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), y difracción de rayos X (DRX) para cerciorar si realmente se había depositado Níquel metálico y obtener su orientación cristalográfica preferencial. Para el análisis de XPS se utilizó un Espectrómetro SPECS Multitask y los espectros se tomaron de la parte inferior de las muestras. Para esto, se prepararon las membranas removiendo el sustrato de aluminio mediante una solución de $\text{CuCl}_2\text{-HCl}$ y luego con ácido fosfórico 5% p/p para diluir la capa barrera para dejar expuesto los nanohilos desde el fondo de los poros al análisis.

Una vez perfeccionada la técnica de fabricación del sistema en estudio, como metodología de trabajo se fabricaron tres films de AAPN en iguales condiciones y se electrodepositaron (EDP) durante diferentes tiempos para obtener distintas longitudes de NH. Luego mediante un ataque químico se disolvió el sustrato de aluminio, dejando una membrana autosostenida. Mediante técnicas de caracterización magnética como FMR y el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) obtuvimos la anisotropía magnética para cada muestra a temperatura ambiente. Luego se volvió a medir la anisotropía magnética y DRX variando la temperatura desde 330 hasta 120 K para estudiar cómo afecta la temperatura al sistema estructuralmente y a sus propiedades magnéticas.

Las primeras medidas de FMR se realizaron en el laboratorio de EPR de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (FBCB-UNL). Los experimentos de MOKE se realizaron en el Laboratorio de Superficies e Interfaces del IFIS-LITORAL en un equipo armado en el laboratorio. Por otro lado, con respecto a la caracterización química, la DRX se realizó en el IFIR-ROSARIO y los espectros de XPS se realizaron en la Facultad de Ingeniería Química de la UNL.

Las propiedades magnéticas de los tres films electrodepositados durante diferentes tiempos fueron medidas en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico de Bariloche – CNEA como parte de una colaboración con el grupo de Semiconductores del IFIS-LITORAL y las imágenes de SEM se realizaron en el laboratorio de microscopía en la Universidad Rovira i Virgili, en Tarragona, España.

A continuación se describen brevemente las técnicas utilizadas y los equipos empleados.

Espectroscopía de resonancia ferromagnética

La técnica consiste en irradiar una muestra con microondas y medir su absorción a medida que un campo magnético varía a razón de ~ 150 Oe/s. En los experimentos realizados en Santa Fe y en el CAB, se trabajó en un espectrómetro Bruker EMX-Plus, en banda X (9.44GHz). La muestra fue colocada en posición vertical en un tubo de cuarzo y se la orientó con sus nanohilos paralelos o perpendiculares al campo magnético externo H . Se tomaron varios espectros variando el ángulo de la muestra para identificar la posición donde el campo incidiera perpendicular y paralelo a los nanohilos. Se trabajó a diferentes temperaturas que van desde los 350 K a los 120 K, con una potencia de microondas de 3.2 mW y una amplitud de modulación de 10 G. Para cada muestra y a cada temperatura se determinó el campo central de resonancia H_0 en las posiciones paralela y perpendicular, a partir de los cuales puede evaluarse el campo efectivo de anisotropía.

Técnica MOKE (efecto Kerr magneto óptico)

Cuando un haz de luz incide sobre la superficie de un material magnetizado y se refleja, el plano de polarización puede rotar ligeramente. Este efecto se conoce como efecto Kerr Magneto-óptico. La técnica MOKE está basada en el cambio de la dirección de polarización de la luz reflejada por la superficie de la muestra en relación a la magnetización de la muestra. Las mediciones se realizaron en el laboratorio de Superficies e Interfases del instituto IFIS-LITORAL, por un equipo construido en el laboratorio por Claudio Bonín. El experimento usual consiste en el seguimiento de la magnetización M de la muestra, mientras el campo de inducción magnético B es variado de manera cíclica, midiéndose el ciclo de histéresis magnético. Es una técnica que se ha instaurado como una herramienta moderna para el estudio y caracterización magnética de películas delgadas y multicapas, así como también nanomateriales magnéticos y medios de almacenamiento de información de alta densidad.

Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X

XPS (*X Ray Photoelectron Spectroscopy*) es una espectroscopia semi-cuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría, estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones

de ultra-alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar. La medición se realizó en Santa Fe, en el laboratorio del INCAPE, CONICET-UNL.

Difracción de rayos X (DRX)

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. Los rayos X son dispersados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado. Las mediciones fueron realizadas en Rosario, en el Laboratorio de Rayos X del instituto IFIR-CONICET, en el Instituto Balseiro, Bariloche.

Magnetometría de muestra vibrante

A través de la técnica de VSM (*Vibrating Sample Magnetometer* Modelo LakeShore 7300) se obtuvo el momento magnético en función del campo magnético. Esta técnica consiste en hacer oscilar verticalmente una muestra centrada entre cuatro bobinas (bobinadas en contrafase de a pares) induciendo una fuerza electromotriz en las bobinas detectoras que se traduce en momento magnético mediante una calibración con una muestra patrón. Las mediciones se realizaron en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche.

Resultados experimentales y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio y caracterización de las propiedades estructurales, químicas y magnéticas del sistema formado por nanohilos de níquel electrodepositados en alúmina anódica porosa nanoestructurada. Se estudió el comportamiento de los nanohilos ferromagnéticos dentro de los poros en función de la temperatura. Una propiedad que caracteriza estos sistemas es la anisotropía magnética, la cual fue evaluada mediante la medición del campo de anisotropía.

Teniendo en cuenta que el comportamiento magnético de los nanohilos depende fuertemente de las tensiones mecánicas a las que pueden estar sometidos, un cambio importante de temperatura puede generar esfuerzos que afecten al sistema. ¿Qué propiedades se ven modificadas, cómo evaluarlas y de qué manera se pueden aprovechar estas mediciones? Esta serie de preguntas se irán respondiendo en la medida de lo posible a lo largo de este capítulo.

Parte I - Optimización del proceso de electrodeposición pulsada

Caracterización estructural

Mediante la serie de experimentos que se describen a continuación se determinó que para electrodepositar níquel en AAPN de forma más eficiente, una vez hecho el segundo anodizado y la reducción de la capa barrera electroquímicamente, se debe realizar un proceso donde se somete la película de alúmina a una solución de ácido fosfórico 5% p/p, durante 15 minutos con agitación constante. Luego de enjuagar las muestras con agua destilada, se secan y se realiza el proceso de electrodeposición. De esta forma la capa barrera de las muestras, previamente afinada, resulta aún más disuelta, permitiendo una mejor conducción durante el proceso de deposición.

La Figura 5.18 muestra dos imágenes de AFM de una película de alúmina porosa antes y después de ser expuesta a este proceso y la corriente medida en función del tiempo durante el proceso de electrodeposición utilizando las mismas condiciones.

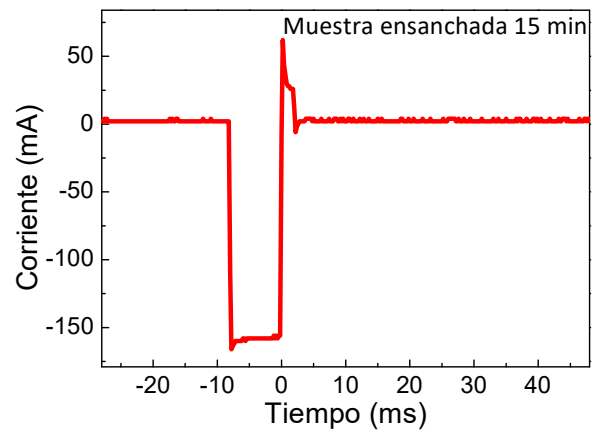
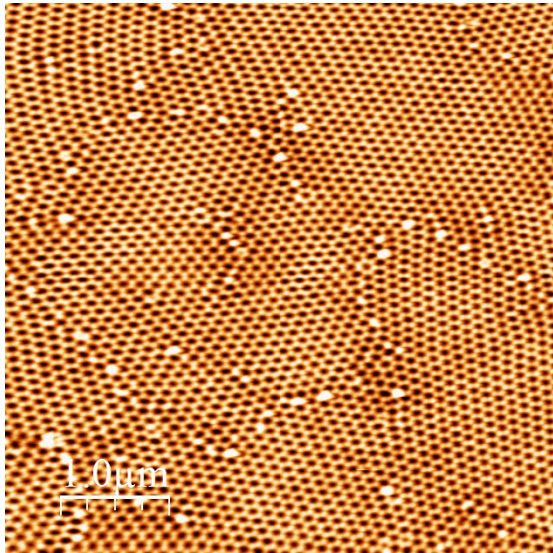
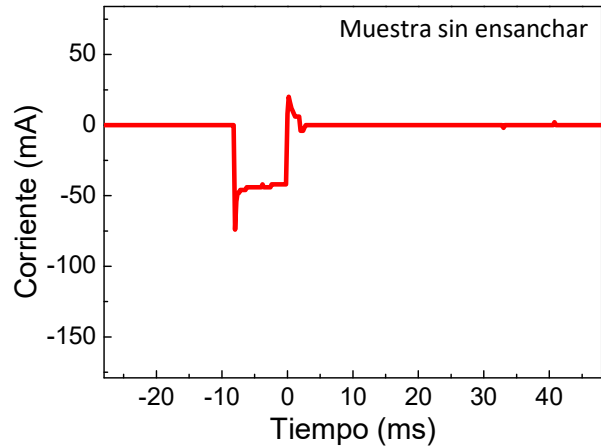
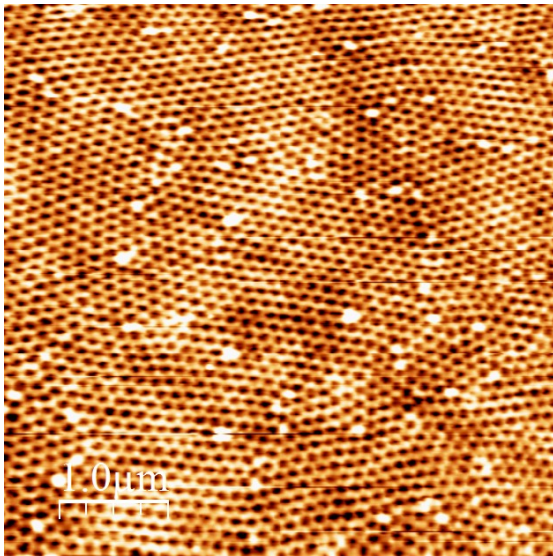


Figura 5.18. Imágenes de AFM de una misma muestra de alúmina porosa antes y después de ser expuesta a ácido fosfórico 5% p/p durante 15 minutos junto a la corriente medida para cada caso, utilizando -12 V por 8 ms, 4.5 V por 2 ms y 900 ms de tiempo de retardo.

Los tiempos y voltajes utilizados en el proceso de electrodeposición pulsada fueron, para el pulso negativo -12 V durante 8 ms, para el pulso positivo 4,5 V durante 2 ms y el tiempo de retardo (es decir sin voltaje) t_{off} , fue de 900 ms. De esta manera la formación de nanohilos resulta más uniforme. Si se reduce el tiempo de retardo, no se alcanza a recuperar la concentración de iones en el interior de los poros produciendo una deposición no uniforme.

En este caso la deposición no se produce desde el fondo de los poros hacia arriba y el proceso culmina con el recubrimiento de níquel sobre la superficie de la matriz, debido a que el metal se deposita primero en la parte superior de los poros.

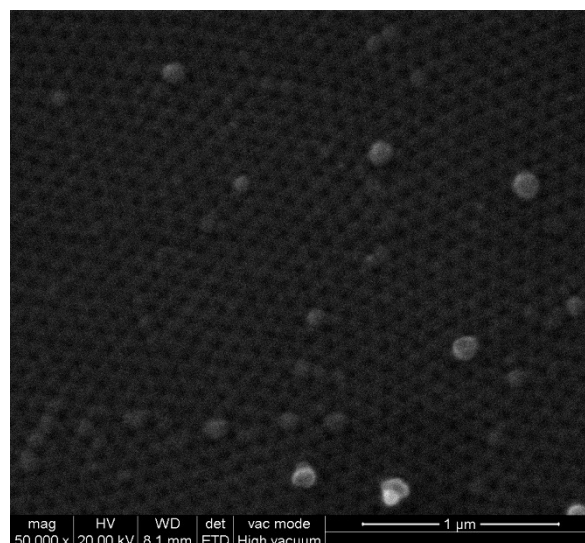
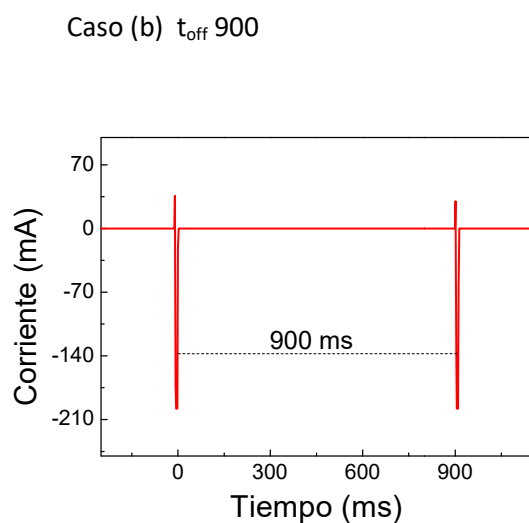
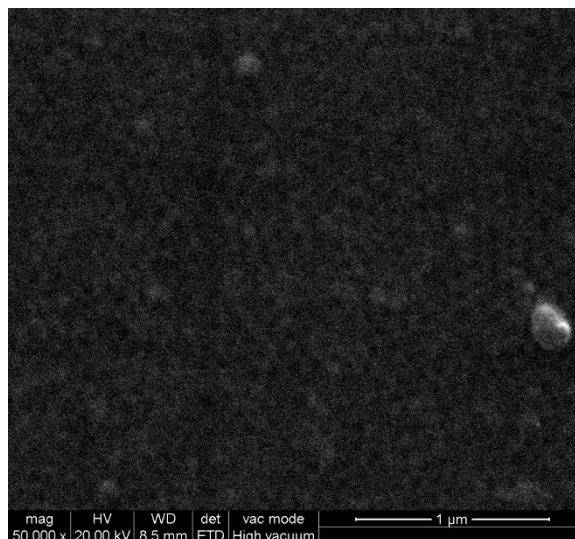
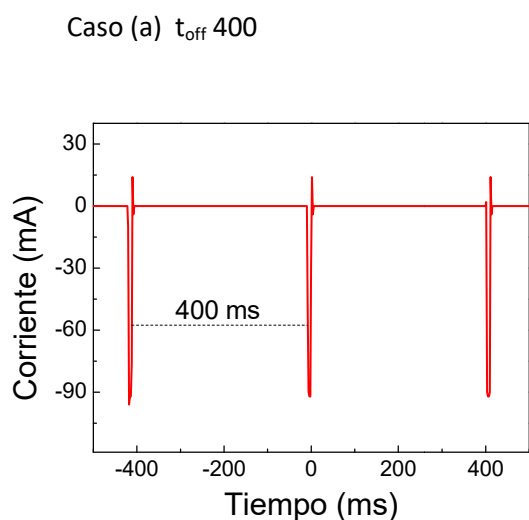


Figura 5.19. Imágenes de SEM de dos muestras electrodepositadas con un t_{off} de (a) 400 y (b) 900 ms; y el resto de las condiciones iguales. A 400 ms se observan con menos claridad las celdas hexagonales.

En la Figura 5.19 se observan las curvas medidas durante el proceso de electrodeposición e imágenes tomadas mediante microscopía SEM de la superficie de dos muestras electrodepositadas a diferentes t_{off} , (a) 400 y (b) 900 ms, manteniendo el resto de los parámetros iguales. Para el primer caso se

depositó material en la superficie impidiendo ver con claridad los poros. En la Figura 5.20 se observan imágenes de SEM del corte lateral de estas dos muestras. Se puede ver el grado de uniformidad de deposición para cada caso y determinar la longitud de los nanohilos depositados. La zona más brillante indica la cantidad de níquel depositado en el fondo de los poros. Las muestras de la Figura 5.20 tienen un espesor de capa porosa de 12 μm con longitudes de nanohilos dependientes del proceso de electrodeposición.

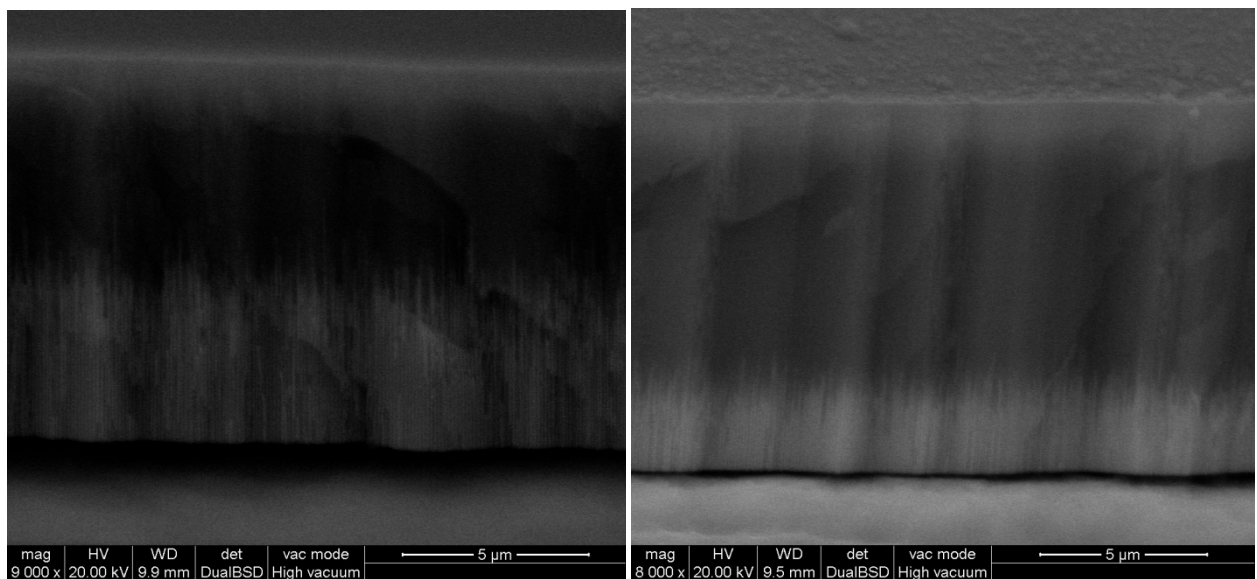


Figura 5.20. Imágenes de SEM de corte lateral de las dos muestras ya expuestas en la Figura 6.2; electrodepositadas con un t_{off} de (a) 400 y (b) 900 ms; y el resto de las condiciones se mantienen constantes.

Caracterización magnética – Resultados preliminares

Una vez realizado este primer análisis morfológico para establecer las condiciones óptimas para la deposición del material, las muestras fueron analizadas mediante espectroscopía de FMR a temperatura ambiente y usando la técnica de MOKE para detectar anisotropía magnética. De esta manera se puede corroborar si el material depositado es ferromagnético con un eje de magnetización fácil en una dirección preferencial. Previo al análisis, el sustrato de aluminio fue disuelto químicamente.

Las Figuras 5.21 a) y b) muestran respectivamente los espectros de FMR a temperatura ambiente para diferentes ángulos del campo magnético respecto al eje de los nanohilos y el valor del campo

central de cada espectro en función del ángulo. Las mediciones fueron realizadas en el laboratorio de Resonancias Magnéticas de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la UNL.

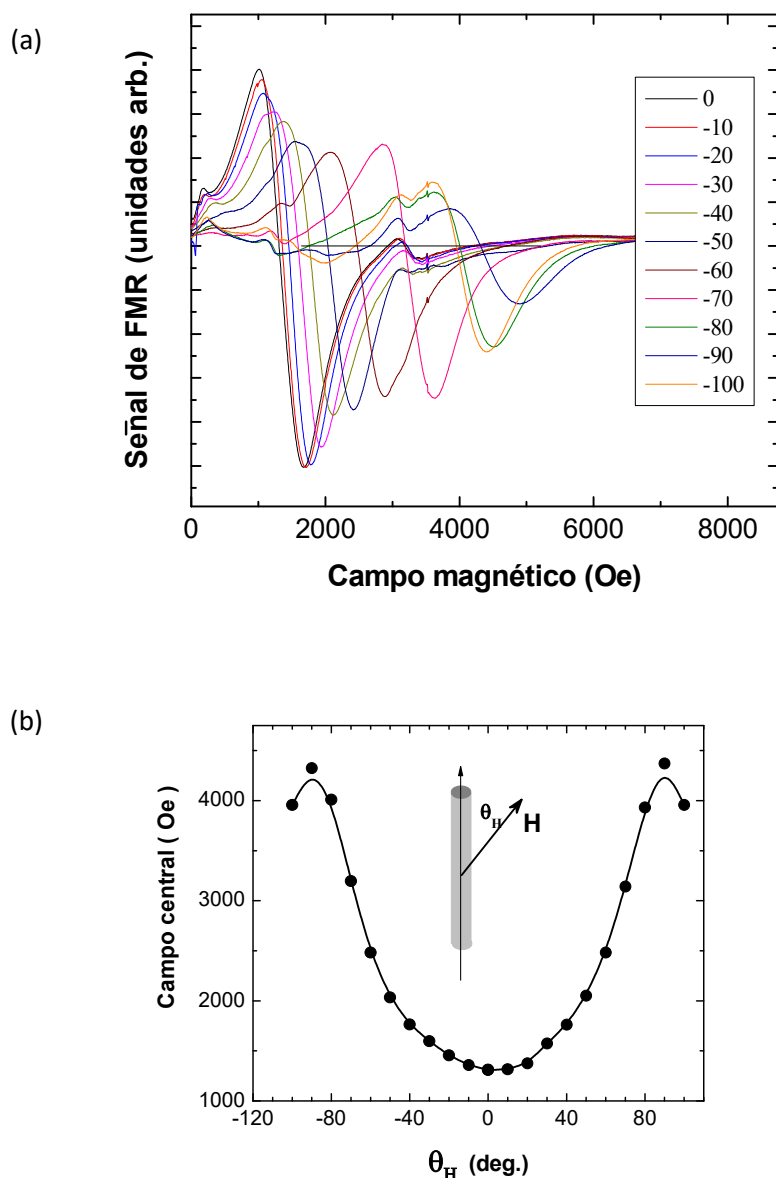


Figura 5.21 a) Espectros de resonancia ferromagnética obtenidos a temperatura ambiente. b) Variación del campo magnético central respecto al ángulo que forma con el eje de los nanohilos (esquemático en el gráfico).

Tomando los campos centrales de resonancia de la Figura 5.21.b) cuando se aplica H paralelo y perpendicular a los nanohilos y utilizando la ecuación (5.13) es posible calcular la anisotropía magnética del sistema. Siendo $H_{\parallel} = 1309 \text{ Oe}$ y $H_{\perp} = 4345 \text{ Oe}$, la anisotropía efectiva del sistema resulta

$K_u = (4.7 \pm 0.5) \times 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$. Si se compara con la anisotropía de forma calculada para un sistema de nanohilos de Ni en una matriz porosa con $f=0.1$ ($K_{\text{forma}} = 5.1 \times 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$) se concluye que a temperatura ambiente la anisotropía es originada mayoritariamente por la de forma. Estas mediciones fueron realizadas sobre las primeras muestras fabricadas, por lo que son consideradas muestras preliminares. Claramente se observa una respuesta diferente para cada ángulo, lo que refleja la existencia de una anisotropía magnética.

La Figura 5.22 muestra el ciclo de histéresis a temperatura ambiente medido mediante la técnica de MOKE. Cuando el campo se aplica perpendicular al eje de los nanohilos se observa que el campo coercitivo es casi nulo. En cambio, cuando el campo es paralelo a los nanohilos se observa un ciclo más ancho y se logra alcanzar la magnetización de saturación para menores valores de campo, por lo que el eje de magnetización fácil esta determinado en esta dirección, paralela al eje de los nanohilos.

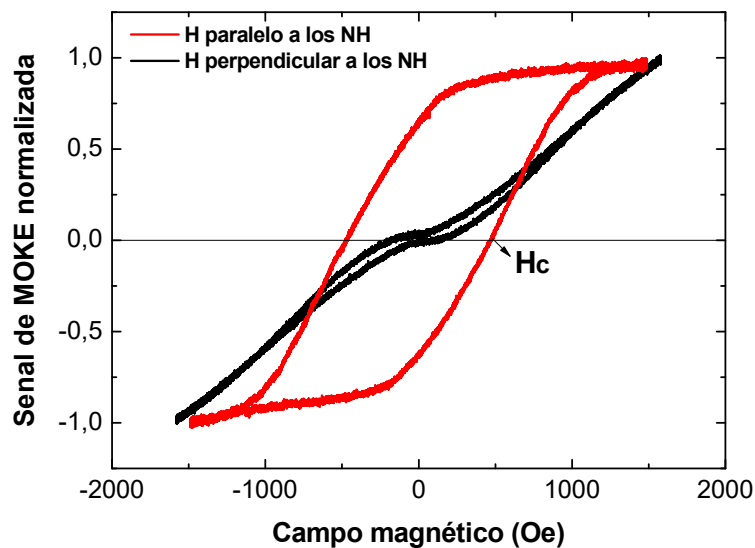


Figura 5.22. Resultados de la medición con MOKE: Ciclo de histéresis cuando el campo es perpendicular (curva negra) y paralelo (curva roja) a los nanohilos. Se muestra el campo coercitivo H_c .

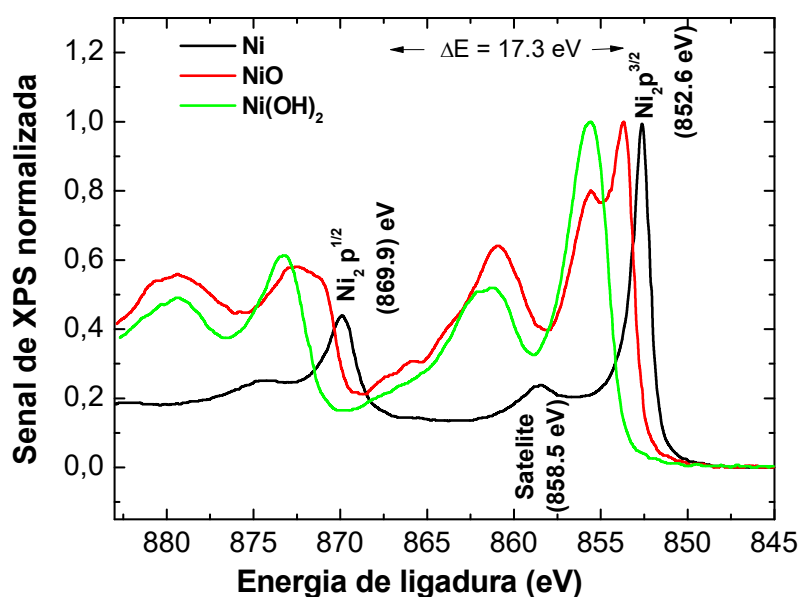
La obtención del ciclo de histéresis a partir del efecto Kerr magneto-óptico se realizó en un equipo casero, es decir, un prototipo que se encuentra en continua modificación para su perfeccionamiento. Las curvas fueron normalizadas artificialmente, dado que no se alcanzó a llegar a la magnetización de saturación en la posición perpendicular. La curva obtenida cuando el campo es perpendicular a los

nanohilos presenta una forma extraña. Podrían existir problemas de alineación de la muestra respecto al campo magnético que produjeran este efecto, el cual se magnifica al normalizar la curva con un valor menor de M_s .

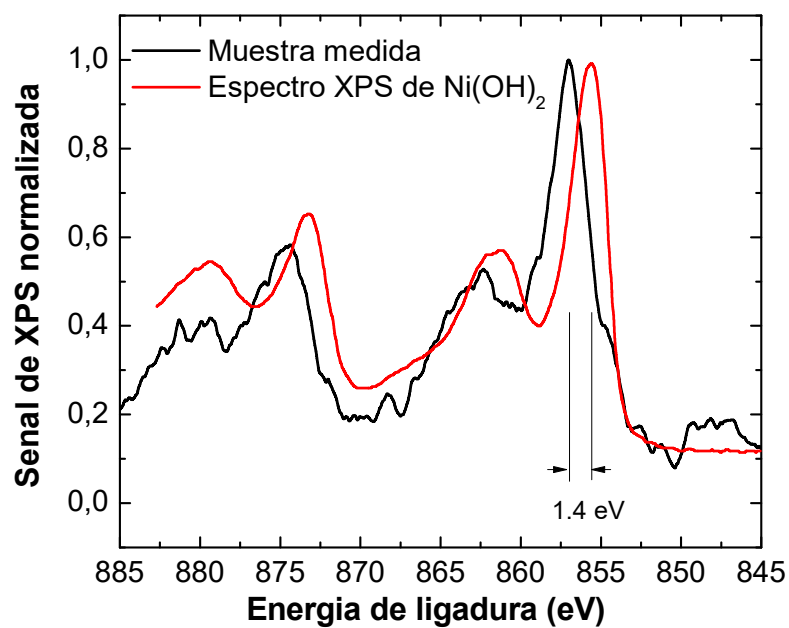
Caracterización química

Se analizó la composición química de una muestra de nanohilos embebidos en alúmina mediante XPS y DRX para determinar si realmente se depositó Níquel metálico y conocer si el sistema posee alguna orientación cristalográfica preferencial.

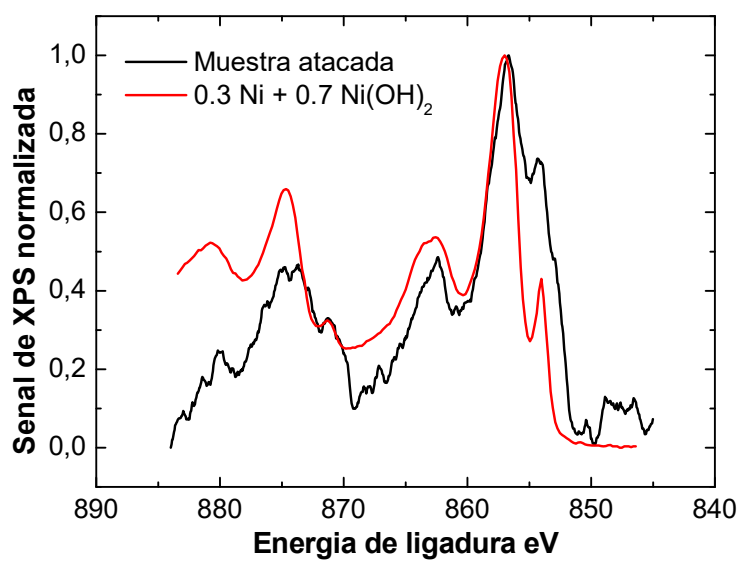
Los resultados del análisis por XPS son preliminares y, aunque conducen a conclusiones especulativas interesantes, ameritan un estudio más completo. Los espectros se tomaron de la superficie correspondiente a la capa barrera de las muestras. Para esto, se prepararon las membranas removiendo el sustrato de aluminio y luego con ácido fosfórico 5% p/p para diluir la capa barrera del fondo de los poros de modo que queden expuestos al análisis los nanohilos. La Figura 5.23.a) contiene los espectros esperados para el níquel metálico, el óxido de níquel y el hidróxido de níquel. En la Figura 5.23.b) se observa el primer espectro de XPS obtenido y se lo compara con el espectro del hidróxido de níquel, encontrando una gran similitud. El corrimiento observado se debe a efectos de carga. Luego se procedió a atacar la superficie con una corriente baja de argón, hasta obtener un espectro estable. Este resultado se muestra en la Figura 5.23.b) y se lo compara con la combinación lineal de los espectros de níquel metálico y de hidróxido de níquel, encontrando similitudes.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.23. Espectros de XPS tomados desde la parte inferior de una membrana de alúmina porosa con nanohilos de Ni dentro de sus poros. a) Espectros de Ni, NiO y $\text{Ni}(\text{OH})_2$. b) Comparación del espectro experimental con el de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. c) Comparación del espectro de la muestra bombardeada con iones de Ar y una combinación lineal de 0.3 Ni y 0.7 $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Esto podría significar que los nanohilos sean de hidróxido de níquel puro que, debido al *sputtering* preferencial producido por ataque iónico resulta en una superficie rica en níquel. Sin embargo, si esto fuera así, se obtendrían resultados diferentes para las mediciones de las propiedades magnéticas, dado que el hidróxido de níquel no es un material ferromagnético a temperatura ambiente. Por lo tanto, esta hipótesis se descarta. Otra hipótesis es que los nanohilos de níquel estén compuestos por un cilindro central rico en níquel con un recubrimiento de hidróxido, debido a las interacciones con las paredes de alúmina de los poros o simplemente se puede deber al contacto del níquel con el ambiente húmedo al haber removido la capa barrera y dejando expuestos los nanohilos al ambiente o con la solución utilizada para remover esta capa. Se descarta la posibilidad de tener óxido de níquel depositado en los poros ya que los espectros obtenidos no son comparables al del óxido de ninguna manera.

Estos resultados son especulativos en base a estos ensayos preliminares, ya que no fue posible establecer la corriente por carga mediante la utilización de un patrón para ajustar los espectros correctamente. Se pretende realizar a futuro un estudio profundo midiendo con XPS y MFM (Microscopía de Fuerza Magnética) de muestras de alúmina porosa y níquel depositado con diferentes diámetros de poros, caracterizar químicamente las muestras y luego por MFM observar si la respuesta magnética es distinta hacia los bordes del nanohilo, es decir la zona en contacto con las paredes de alúmina.

Por otro lado, los estudios mediante DRX (Figura 5.24) muestran una fuerte presencia de níquel metálico policristalino, con una pequeña orientación preferencial en la dirección (110). La Figura 5.24 muestra el difractograma experimental y lo compara con el del níquel de polvo. El pico ancho a la izquierda corresponde a la alúmina porosa amorfa, y el de la derecha, al soporte de vidrio sobre el que se apoyó la muestra.

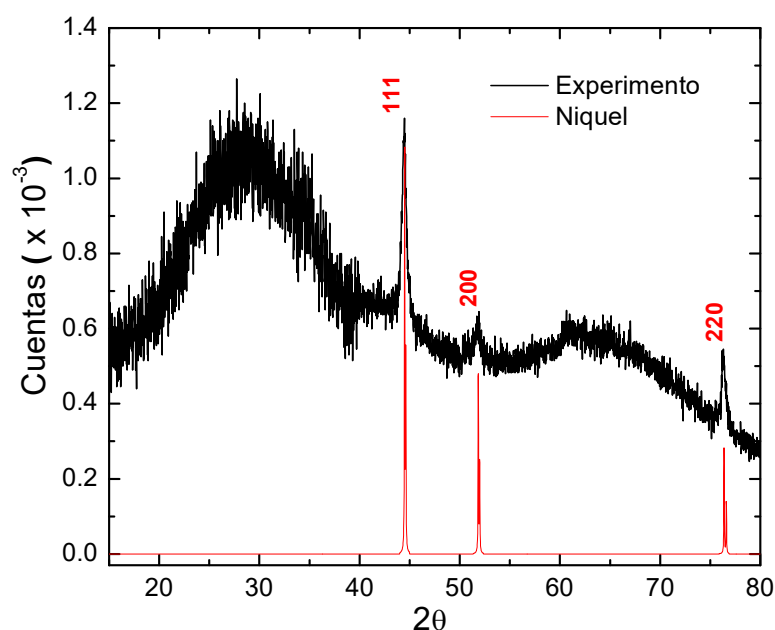


Figura 5.24. Espectro de difracción de rayos X. La curva roja pertenece a los datos de una muestra de níquel en polvo y la curva negra a una muestra de alúmina con nanohilos depositados. El pico ancho de la izquierda corresponde a alúmina amorfa, mientras que los tres picos más agudos coinciden con las posiciones de los picos (111), (200) y (220) de la muestra de níquel en polvo.

Los resultados de DRX junto con la obtención del ciclo de histéresis y los espectros de FMR a temperatura ambiente demuestran que los nanohilos depositados son de níquel metálico policristalino con anisotropía uniaxial de eje fácil en la dirección paralela al eje principal de los nanohilos, es decir paralela a los poros de la matriz de alúmina.

Resultados experimentales: Parte II – Magnetoelasticidad

Estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente en función de la longitud de los nanohilos

Una vez perfeccionada la técnica de fabricación del sistema en estudio, se fabricaron tres films de alúmina porosa nanoestructurada en iguales condiciones. Luego se realizó la electrodeposición de Ni (EDP) durante diferentes tiempos para obtener distintas longitudes de NH. La Figura 5.25, muestra la

densidad de corriente medida durante la electrodeposición para una de las muestra. Como se describió en el capítulo anterior, al integrar la corriente se obtiene la carga acumulada por pulso que se utilizó para estimar cuánto níquel se depositó en los poros.

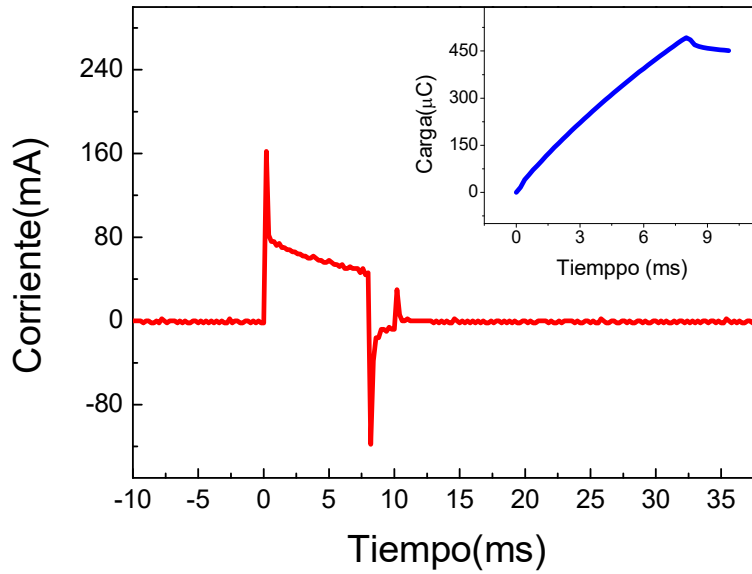


Figura 5.25. Curva densidad de corriente en función del tiempo medida durante el proceso de electrodeposición de níquel en alúmina porosa.

La carga depositada por pulso equivale a la carga del electrón por el número de electrones de níquel depositados, es decir $q(t) = e n_e = \int_0^t I dt$ o

$$n_e = \frac{1}{e} \int_0^t I dt \quad (5.16)$$

A su vez la masa de níquel depositada sobre el área de la muestra es $\frac{m_{Ni}}{A_{muestra}} = \frac{n_e M_{molar}}{n_{Ni} A_{muestra} N_A f}$ donde n_{Ni} es el número de valencia del níquel igual a 2, N_A es el número de Avogadro, $M_{molar}=58.69$ g/mol es la masa molar del níquel y f es el factor de llenado, que en nuestro caso coincide con la porosidad de la muestra. Finalmente dividiendo por la densidad del níquel se obtiene el volumen de níquel sobre el área de la muestra, definiendo la longitud de los nanohilos depositados por pulso de corriente.

$$l_{NH} \approx \frac{V_{Ni}}{A_{muestra}} = \frac{(\int_0^t I dt) M_{molar}}{e n_{Ni} A_{muestra} N_A P \rho_{Ni}} \quad (5.17)$$

La estimación de la longitud de los nanohilos depositados para cada muestra, se calculó en base a la duración de aplicación del proceso de deposición y a la carga por pulso que decae en el tiempo, mediante un programa armado que contempla toda la información.

En la tabla 5.1 se muestran los tiempos para cada muestra. Luego se realizó un ataque químico sobre el sustrato de Aluminio para disolverlo, generando una membrana autosostenida de alúmina porosa con nanohilos de Ni en sus poros.

Mediante técnicas de caracterización magnética de FMR y VSM se obtuvo la anisotropía magnética para cada muestra a temperatura ambiente. Luego se volvió a medir la anisotropía magnética para la muestra de mayor tiempo de electrodeposición en función de la temperatura entre 120 y 330 K para estudiar cómo afecta la temperatura al sistema y a sus propiedades magnéticas.

Mediante espectroscopía de FMR, se obtuvieron los espectros que se observan en la Figura 5.26, para cada muestra, cuando el campo magnético es paralelo (curva roja) o perpendicular (curva azul) al eje de los poros. Analizando el comportamiento de ambas curvas se puede observar que cuando el campo aplicado es paralelo al eje de los nanohilos, el campo de resonancia y el ancho de línea son menores que cuando el campo es aplicado perpendicularmente. De estos resultados se puede determinar que en todos los casos el eje de magnetización fácil de los nanohilos es paralelo a los ejes de los poros y el valor del campo de anisotropía.

A partir de estos espectros se conoce el campo central paralelo y el perpendicular con los cuales se puede estimar el campo de anisotropía efectivo H_A utilizando la Ecuación 5.13. En la tabla 5.1 se detalla el valor del campo de anisotropía calculado para cada muestra. Para la muestra de mayor tiempo de electrodeposición la anisotropía magnética es mayor.

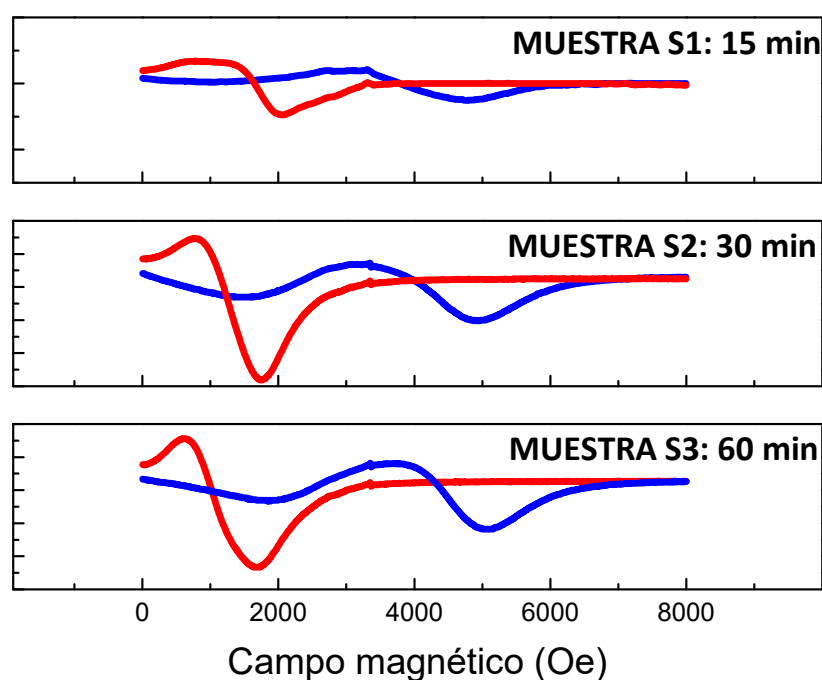


Figura 5.26. Espectros de FMR para campo magnético aplicado paralelo (rojo) y perpendicular (azul) a los nanohilos, a temperatura ambiente, para cada muestra.

Los valores informados en la Tabla 5.1, son resultados de experimentos realizados a temperatura ambiente. A esa temperatura no existen tensiones en el sistema, por lo que descartamos la presencia de anisotropía de origen magnetoelástico. Además la anisotropía magnetocristalina para el níquel ($K_1 = -4.5 \times 10^3 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ y $K_2 = -2.3 \times 10^3 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$) [12] es despreciable a temperatura ambiente, dado que es mucho menor comparada con la anisotropía de forma del sistema ($K_{\text{forma}} = 5.1 \times 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$) afectada por el campo demagnetizante. La variación en el tiempo de deposición afecta a la longitud de los nanohilos fabricados. Se observa que a mayor longitud aumenta el campo de anisotropía efectivo, favoreciendo la dirección fácil de magnetización.

A través de la técnica de VSM se obtuvo información sobre el comportamiento magnético de los nanohilos de níquel en alúmina porosa, mediante las curvas momento magnético en función del campo magnético a temperatura ambiente. Las Figuras 5.27 (a) y (b) muestran el ciclo de histéresis como la magnetización en función del campo magnético aplicado paralelo y perpendicular al eje de los nanohilos respectivamente. La magnetización se obtiene al dividir el momento magnético por el volumen de cada muestra, calculado a partir del área, la longitud de los nanohilos y el factor de llenado, dando un error del 20%.

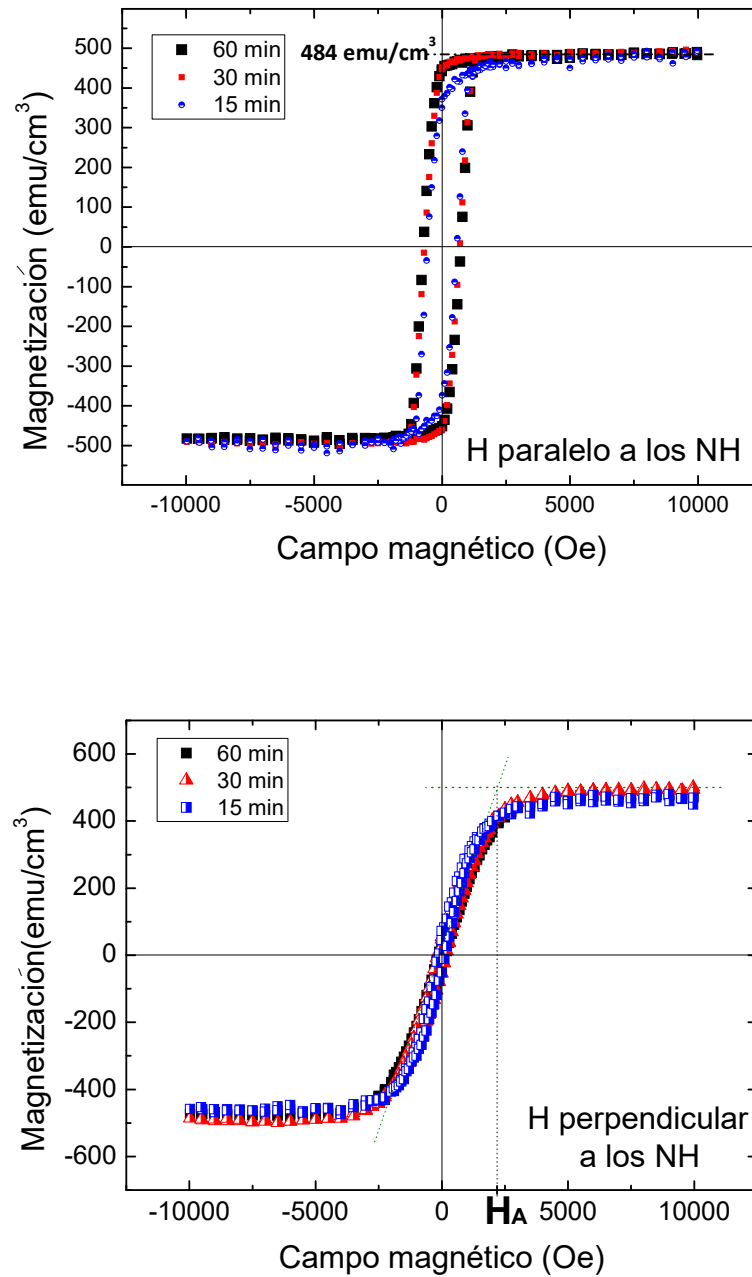


Figura 5.27. Magnetización en función de H , a temperatura ambiente para muestras preparadas con distintos tiempos de electrodeposición, con el campo magnético paralelo (a) y perpendicular (b) al eje de los NH. Se indica el valor de la magnetización de saturación en cada caso. En la Figura 5.27.b) se demuestra cómo calcular el campo de anisotropía H_A . Este campo es mayor para la muestra con más tiempo de EDP.

En los ciclos de la Figura 5.27 se observa cómo el campo coercitivo es prácticamente cero cuando el campo aplicado es perpendicular a los nanohilos y cómo el ciclo se ensancha cuando el campo es

paralelo al eje de los nanohilos, para todas las muestras. En la tabla 5.1 se exponen los campos coercitivos en función del tiempo de deposición. A mayor longitud el campo coercitivo aumenta levemente.

Además es posible determinar el campo de anisotropía mediante la intercepción del momento magnético de saturación y la línea que sigue el comportamiento de la curva cuando el campo es perpendicular al eje de los nanohilos, como se observa en la Figura 5.27.b).

Tabla 5.1. Resumen de resultados para tres muestras electrodepositadas a diferentes tiempos:

Muestra	Tiempo de deposición (min)	Longitud aprox. de NH (nm)	FMR: Campo de anisotropía (Oe)	VSM: Campo de anisotropía (Oe)	Campo coercitivo (Oe)
S1	15	~ 377	1585 ± 50	1530 ± 100	580± 10
S2	30	~840	1850 ± 50	1960 ± 100	700± 10
S3	60	~1906	2200 ± 50	2130 ± 100	750± 10

Claramente se observa un aumento tanto del momento magnético de saturación como del campo de anisotropía H_A para las muestras con mayor tiempo de deposición (ver Tabla 5.1). Los valores de H_A obtenidos mediante medidas de VSM son comparables con los de FMR.

Estudio de las propiedades magnéticas variando la temperatura

La muestra S3 con mayor cantidad de níquel depositado (60 min de electrodeposición) fue nuevamente medida pero para diferentes temperaturas, desde 120 hasta 330 K. Las Figuras 5.28 y 5.29 muestran el campo de anisotropía magnético obtenido para cada temperatura mediante los espectros de FMR y de los ciclos tomados con el VSM. Los resultados obtenidos utilizando las dos diferentes técnicas son consistentes. El campo H_A disminuye su valor cuando baja la temperatura. Este comportamiento es opuesto a lo que ocurre al mismo material en su estado masivo.

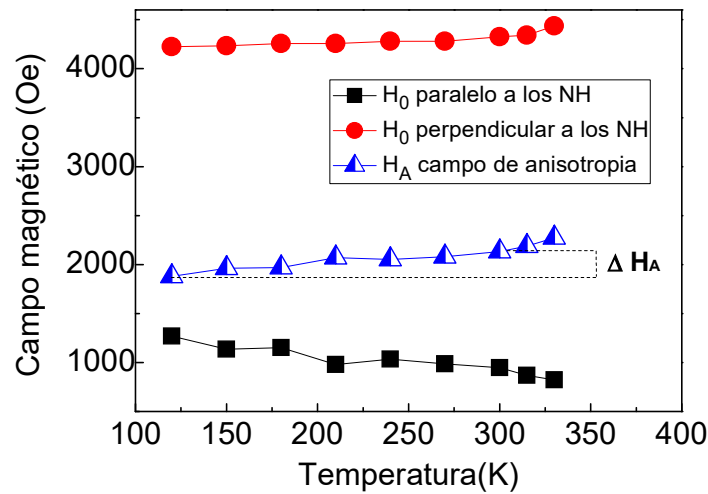


Figura 5.28. Campo de resonancia H_0 para cada orientación obtenido a partir de medidas de FMR y el campo de anisotropía efectivo H_A calculado para cada temperatura.

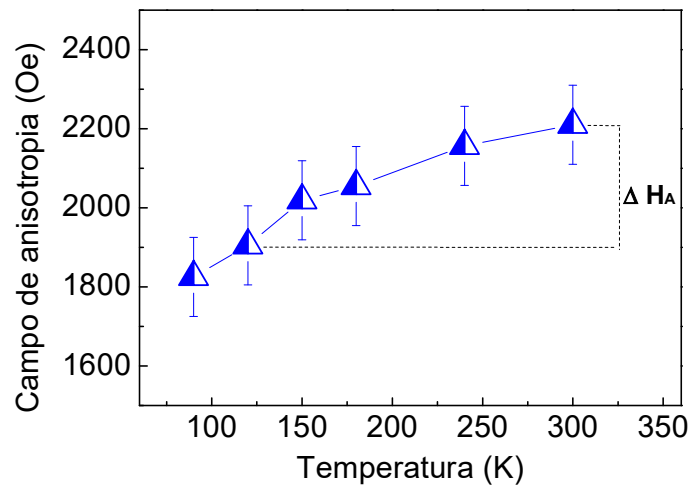


Figura 5.29. Campo de anisotropía en función de la temperatura obtenido a partir de medidas de VSM.

El campo de anisotropía está asociado a la anisotropía magnética uniaxial del sistema a través de la Ecuación 5.2, resultando $K_u = \frac{H_A M_s}{2}$. Esta disminución de la anisotropía K_u observada desde 300 K a 120 K, puede estar relacionada con significantes efectos magnetoelásticos debido a tensiones generadas por el confinamiento del níquel en el sistema.

El grado en que afecta este confinamiento depende de la estructura y las propiedades del material que conforma la matriz y cómo interactúa este con el níquel. Por ejemplo, en un trabajo que estudia las propiedades magnéticas de nanohilos de Níquel en una matriz de policarbonato, variando la temperatura [28] se observa que la anisotropía magnética aumenta cuando se reduce la temperatura.

En la tabla 5.2 se detallan características termomecánicas del níquel, la alúmina y el policarbonato en su estado masivo.

Tabla 5.2. Propiedades térmicas y mecánicas de materiales en su estado masivo [28-30]:

Material	Módulo de Young (GPa)	Coef. de Expansión térmica (120-300K)	Coeficiente de Poisson
Alúmina	140	$8.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	0.22
Níquel policristalino	200	$10.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	0.31
Policarbonato	3	$68.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	0.37

Para el caso de los nanohilos de níquel embebidos en una matriz de policarbonato, debido a la gran diferencia del módulo de Young, al enfriarse la matriz no tiene mucha influencia sobre los nanohilos. A su vez también posee una enorme diferencia del coeficiente de expansión térmica. En cambio para el caso de Níquel en alúmina porosa, las propiedades de la alúmina [29] y del níquel [30], no son tan diferentes. Por lo tanto, lo que le ocurre a la matriz tiene una gran influencia sobre los nanohilos. Además, la alúmina es el componente mayoritario del nanocompuesto (>90% de la muestra).

Discusión - Estudio del campo de anisotropía magnético

Las contribuciones principales a la energía de anisotropía magnética total del sistema son debidas a efectos magnetocristalinos, magnetoelásticos y de forma [31].

El campo de anisotropía magnética de forma para nanohilos de níquel se puede calcular como [32]

$$H_{forma} = 2 \pi M_s (1 - 3f) = 2100 \text{ Oe} \quad (5.18)$$

donde el factor $(1-3f)$ tiene en cuenta las contribuciones debida a interacciones dipolares magnéticas entre nanohilos; f es el factor de llenado calculado como $f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{\phi}{D}\right)^2$ (D la distancia entre poros y ϕ el diámetro de poros) y $M_s = 485 \text{ G}$ es la magnetización de saturación del níquel a 300 K.

Si tomamos los resultados obtenidos a partir de las mediciones de FMR para la muestra S3, a temperatura ambiente el campo de anisotropía magnético resulta $H_A = (2200 \pm 50) \text{ Oe}$. Al comparar este valor con el campo de anisotropía de forma calculado para el níquel son relativamente coincidentes, por lo que confirmamos que a temperatura ambiente la mayor contribución al campo de anisotropía es la anisotropía de forma, como era de esperarse ya que el sistema no presenta tensiones

que generen magnetostricción y los efectos magnetocristalinos frente a los de forma son despreciables (un orden de magnitud menor) [12-13,31].

La Figura 5.30 reúne los valores de H_A obtenidos de los experimentos de VSM y FMR en función de la temperatura. Se realizó un ajuste para los resultados de ambos métodos de medición. A 300 K el campo de anisotropía magnético efectivo total del sistema resulta $H_A(300K) = (2180 \pm 20)Oe$, mientras que a 120 K vale $H_A(120 K) = (1900 \pm 20) Oe$. La reducción de un 13 % de este campo desde 300 K a 120 K, indica la presencia de una energía negativa extra en el sistema cuando se disminuye la temperatura, es decir que ahora no solo hay anisotropía debido a efectos de forma.

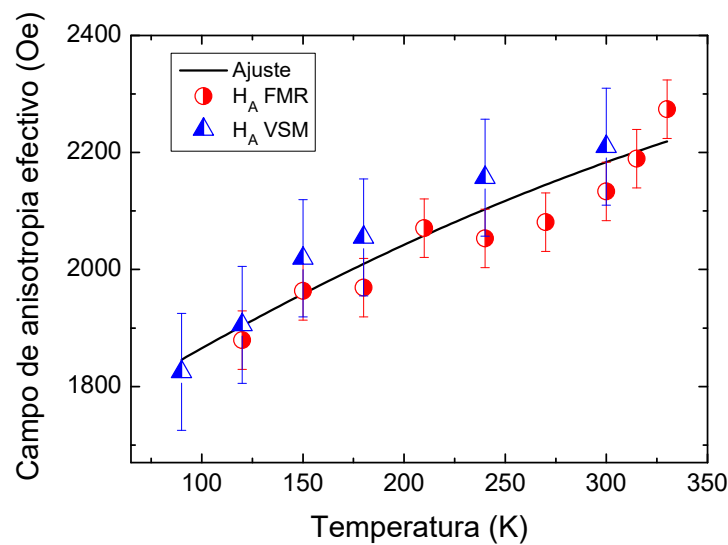


Figura 5.30. Valores del H_A obtenidos a partir de experimentos utilizando VSM y FMR en función de la temperatura. Los resultados son consistentes entre ambas técnicas. La línea continua es un ajuste polinomial de segundo orden de mínimos cuadrados sobre los datos.

A la temperatura de 120 K, el campo de anisotropía de forma resulta $H_{forma} = 2240 Oe$, ya que $M_s(120K)$ es un 4% mayor que $M_s(300 K)$ [12,28,33-34] (Figura 5.31). Es decir, la magnetización de saturación aumenta lentamente al reducir la temperatura, lo que lleva a un ligero aumento de la anisotropía de forma.

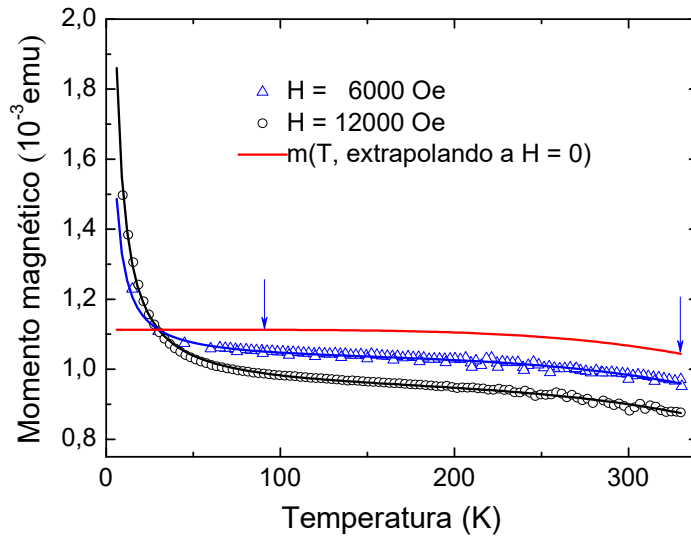


Figura 5.31: Medición del momento magnético en función de la temperatura a dos campos magnéticos constantes (curva negra $H=12$ kOe, curva azul $H=6$ kOe). A partir de la extrapolación a campo cero (línea roja) se determinó aumento de un 4 % del momento magnético (y de la magnetización) entre 300 y 120 K. Esta medición fue realizada por el Dr. Carlos A. Ramos en el CAB.

La variación de la magnetización con la temperatura se obtuvo a partir de medidas de momento magnético en función de la temperatura, mostradas en la Figura 5.31, utilizando un SQUID. Se midió el momento magnético para dos campos constantes, 12 y 6 kOe, y luego se realizó un ajuste considerando las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas (lineales en H) y una extrapolación a campo cero. A partir de la extrapolación se determinó la variación de la magnetización entre 300 y 120 K (línea roja), observando un aumento de un 4 %.

La cantidad que se redujo el campo de anisotropía total del sistema respecto a la anisotropía de forma cuando la temperatura disminuye desde 300 K a 120 K resulta

$$H_{A,extra} = H_A(120K) - H_{forma}(120K) = -(280 \pm 30) \text{ Oe} \quad (5.19.a)$$

Este resultado se puede expresar en términos de energía de anisotropía extra calculada como

$$K_{u,extra} = \frac{H_{A,extra} M_s(120 \text{ K})}{2} = -(7.2 \pm 0.7) \times 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \quad (5.19.b)$$

Este valor extra puede ser asociado a la energía de anisotropía magnetoelástica que se genera por tensiones que se producen sobre los nanohilos. El signo negativo se asocia a un esfuerzo de tracción, es decir que los nanohilos se estarían estirando dentro de la matriz al reducir la temperatura del sistema.

En un trabajo sobre un sistema formado por nanohilos de níquel en alúmina porosa conservando el sustrato de aluminio [35] donde se evaluó la anisotropía magnetostrictiva y los valores de las tensiones y deformaciones a partir de medidas de DRX, se obtuvieron resultados similares pero con cambios de mayor magnitud, debido a que el aluminio genera tensiones aún mayores que la alúmina sobre el sistema.

Las muestras analizadas en esta tesis, son un sistema modelo para poder estudiar las tensiones y deformaciones generadas por temperatura y los efectos magnetostrictivos, ya que se presenta un esquema más simple compuesto solo por dos materiales.

La complejidad del modelo es que las propiedades de la alúmina anódica porosa nanoestructurada amorfa no son conocidas - la expansión térmica a bajas temperaturas y el módulo de Young medido de manera macroscópica no se conocen.

A continuación se midieron las muestras con DRX variando la temperatura, para complementar el análisis y comprender de que manera las tensiones mecánicas afectan a los nanohilos y a través de este estudio determinar si es posible caracterizar el comportamiento de la matriz al disminuir la temperatura.

Resultados experimentales:

Parte III – DRX, Coeficiente de Expansión Térmica

Varios autores han utilizado la alúmina porosa nanoestructurada como plantillas para fabricar nanohilos de diferentes metales y mediante DRX, medir in situ el coeficiente de expansión térmica de estos nanohilos incrustados. Existen estudios [36] donde se mide un coeficiente de expansión térmica cercanos a cero en nanohilos de Ag embebidos en una matriz de alúmina porosa, pero no se tiene en cuenta los efectos que podría haber inducido la matriz. Otro estudio [37] reportó un resultado similar sobre nanohilos de Cu en alúmina porosa, también despreciando los posibles efectos de la matriz.

Si suponemos que el coeficiente de expansión térmica de los nanohilos es igual al del material masivo, es decir, que el material no cambia sus propiedades por ser un nanohilo, esta disminución del coeficiente de expansión térmica del nanohilo en la matriz de alúmina porosa se lo atribuimos al hecho de estar confinado. Esto señala que la alúmina porosa debe tener un coeficiente de expansión térmica menor que el del Ni por debajo de la temperatura ambiente [38-39].

La caracterización de propiedades mecánicas de la alúmina anódica porosa, tales como las constantes elásticas [40-41], los efectos de recocido [42], la conductividad térmica [43], la expansión térmica [44] y la relación de Poisson [45] entre otras, es de suma importancia en la investigación y para aplicaciones donde se utiliza este tipo de material [46]. El coeficiente de expansión térmico de la alúmina porosa anódica no ha sido reportado a temperaturas menores a la ambiente, pero la difracción de rayos X no se puede aplicar de manera directa para medir el parámetro reticular de la alúmina porosa, debido a que su estructura es amorfa. En esta sección se buscó estimar esta propiedad a través del estudio de su comportamiento al reducir la temperatura desde 310 a 120 K, tomando al sistema como un material compuesto y mediante medidas de DRX y reglas de mezcla.

Obtención del coeficiente de expansión térmica del Níquel en alúmina porosa

La difracción de rayos X se realizó en una configuración θ - 2θ con una línea Cu K_{α} y utilizando una cámara de baja temperatura para variar la temperatura desde $T \approx 120$ K a 350 K. Las muestras se establecieron en contacto térmico con una oblea de Si (001) con una pequeña cantidad de grasa de vacío de manera que cubriera menos del $\approx 5\%$ del área de la muestra para disminuir los posibles efectos de tensión en la membrana. Después de realizar la medición, la muestra se retiró suavemente sin romperla.

La oblea de Si se utilizó con un doble propósito: eliminar el fondo del portamuestras y proporcionar una prueba in situ para la expansión térmica cuando se cumple la condición de reflexión (004). La altura de la muestra se ubicó para estar en la posición requerida del haz de rayos X ajustando adecuadamente un suplemento de Cu debajo de la oblea de Si. La reflexión del Si (004) podría eliminarse inclinando ligeramente la posición angular de la muestra, que podría ajustarse independientemente de la posición angular del detector (2θ). Se verificó que el escaneo θ - 2θ para el níquel no se viera afectado con esta pequeña inclinación ($<1^\circ$).

En la Figura 5.32 se presenta el escaneo ampliado θ - 2θ de la muestra alrededor de la reflexión (111) a dos temperaturas diferentes, $T = 125$ K y $T = 310$ K. Cada línea se ajustó con dos Lorentzianas de intensidad 2:1 asociadas a las líneas $CuK_{\alpha 1}$ y $CuK_{\alpha 2}$ más un fondo lineal. En la Figura 6.14, se indica la posición ajustada para la línea $\lambda_{\alpha 1} = 0.15406$ nm. La posición a cada temperatura se determinó con una incertidumbre de 0.04° . Un comportamiento similar se obtuvo a partir de la reflexión (220).

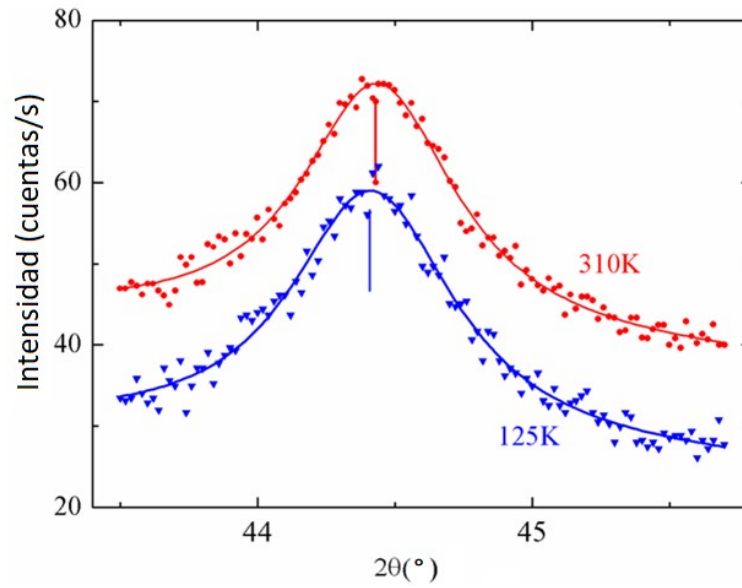


Figura 5.32: Barrido ampliado de la reflexión (111) de nanohilos de Ni en alúmina porosa para dos temperaturas diferentes. La línea de trazos corresponde al mejor ajuste de dos formas de líneas Lorentzianas en una relación de intensidad 2: 1 de $K_{\alpha 1}$: $K_{\alpha 2}$ y un fondo lineal. Los datos a 350 K se desplazaron hacia arriba para mayor claridad.

En la Figura 5.33, se graficó la posición del pico (111) en función de la temperatura. Realizando una regresión lineal de los datos entre 100K y 350K obtenemos

$$2\theta_{111} = 44.405(6)^{\circ} + 1.04(26) \times 10^{-4}(T(K) - 300K)^{\circ}/K \quad (5.20)$$

alrededor de 300 K. La pendiente positiva indica un coeficiente negativo de expansión térmica dado por la ecuación

$$\alpha(T) = -\frac{1}{\tan\theta} \frac{d\theta}{dT} \quad (5.21)$$

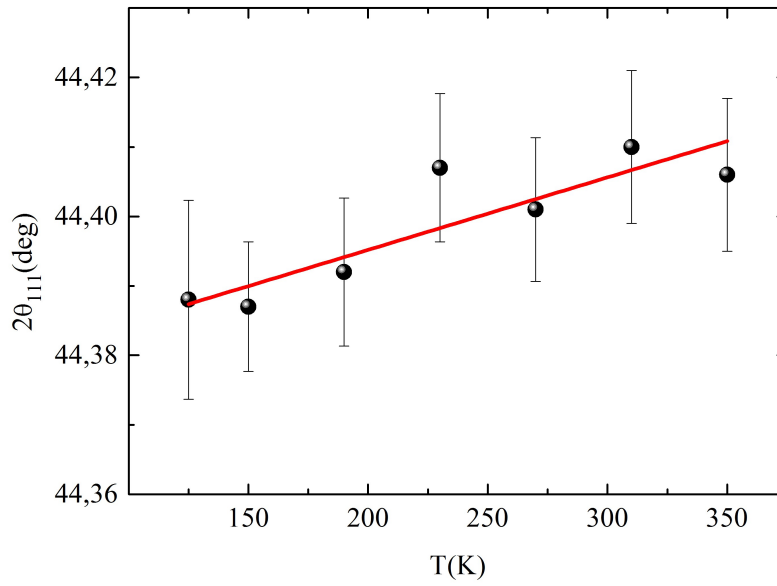


Figura 5.33: Ajuste lineal de la posición del pico (111) en función de la temperatura. La pendiente positiva indica un coeficiente negativo de expansión térmica.

A partir de estos datos se deduce un coeficiente de expansión térmica promedio entre 125K y 350K de los nanohilos de níquel en alúmina porosa $\langle \alpha_{NH_AAPN} \rangle = -2.2(6) \times 10^{-6} K^{-1}$. Sin embargo, teniendo en cuenta correcciones debidas al sensado de temperatura y al posicionamiento de la muestra, ese valor resulta $\langle \alpha_{NH_AAPN} \rangle = -(1.6 \pm 1.5) \times 10^{-6} K^{-1}$ [47].

Estimación del coeficiente de expansión térmica de la alúmina porosa

El coeficiente de expansión térmica promedio del níquel masivo entre 125 y 300 K es $\langle \alpha \rangle_{Ni_masivo} = 11.4 \times 10^{-6}/K$ [48]. De manera similar, para la alúmina masiva puede estimarse como $\langle \alpha \rangle_{Al_2O_3_masiva} = 4.0 \times 10^{-6}/K$ [49]. Es obvio que el níquel como nanohilos dentro de la alúmina porosa no se comporta como níquel ni como la alúmina masiva.

Este valor negativo del coeficiente de expansión térmica, reportado en varios trabajos [12,38,50], es consistente con la reducción del campo de anisotropía magnético, asociado a la gran magnetoestricción que posee el níquel. Estos autores al estudiar el comportamiento magnético de los nanohilos de Ni embebidos en una matriz de alúmina porosa, observaron la reducción de la anisotropía magnética al enfriarse el sistema, lo cual es consistente con la expansión térmica anómala de los nanohilos de Ni en alúmina porosa asociada con una deformación de los nanohilos. Sin embargo, en estos trabajos el

sustrato de Aluminio está presente, siendo este material másico el responsable de la mayor contribución de los efectos magnetoelásticos significativos observados y despreciando los efectos que produce la matriz.

Si la tensión paralela y perpendicular al eje de los nanohilos fuera igual, entonces los efectos magnetostrictivos sobre los nanohilos se compensarían, pero esto no es lo que ocurre. Los efectos magnetoelásticos son una consecuencia de las deformaciones anómalas de los nanohilos dentro de la matriz, causadas por las diferencias entre la expansión térmica y de las propiedades elásticas de la matriz y de los nanohilos.

Si se asume una unión perfecta entre los nanohilos de Ni y la matriz de AAPN, el coeficiente de expansión térmica medido mediante DRX, correspondería al del nanomaterial compuesto. Al considerar la respuesta mecánica de un material compuesto formado por una matriz y fibras alineadas, Mallick [50] muestra que la expansión térmica promedio compuesta viene dada por:

$$\alpha_c = \frac{fE_{Ni}\alpha_{Ni} + (1-f)E_{AAPN}\alpha_{AAPN}}{fE_{Ni} + (1-f)E_{AAPN}} \quad (5.22)$$

donde f es el factor de llenado, E_{Ni} , E_{AAPN} , α_{Ni} y α_{AAPN} son el módulo de Young y el coeficiente de expansión térmica del Ni masivo y de la alúmina anódica respectivamente. La expansión térmica medida corresponde a la de material compuesto bajo la supuesta deformación elástica de los nanohilos y de la matriz. Claramente, si el factor f tiende a cero entonces la expansión térmica medida del compuesto correspondería solo a la matriz de AAPN.

Recientemente resultados similares a la ecuación (5.22) fueron obtenidos por Piraux y sus colaboradores en su estudio de efectos magnetoelásticos en nanohilos magnéticos embebidos en una matriz de policarbonato [48].

Para explicar la modificación de la expansión térmica de los nanohilos de Ni observada en el compuesto en comparación con la expansión térmica de la AAPN simplemente convertimos la ecuación (5.22) en:

$$\alpha_{AAPN} = \alpha_c(1 + C) - C\alpha_{Ni} \quad (5.23)$$

donde $C = [E_{Ni}f/E_{AAPN}(1-f)]$. Suponiendo que el coeficiente de expansión térmica y el módulo de Young de los nanohilos de níquel son el del níquel masivo, el coeficiente de expansión térmica del composite negativo indica que la matriz tendría un coeficiente también negativo. El módulo de Young del Ni policristalino y de la alúmina porosa son $E_{Ni} = 200$ GPa [48], y $E_{AAPN} = 147$ GPa [29], o

$E_{AAPN} = 114 \text{ GPa}$ [30], de lo cual obtenemos un promedio de $C = (0.17 \pm 0.04)$, donde el error considerado equivale a un 20% aproximadamente en C.

De la ecuación (5.23) obtenemos $\langle \alpha_{AAPN} \rangle = -(3.8 \pm 1.9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [47] para la expansión térmica promedio de la matriz de alúmina porosa en la dirección del poro, en el rango de 125-310 K. Este valor negativo para la expansión térmica de alúmina anódica porosa contrasta con el valor de alúmina masiva que es positivo, pero de magnitud similar.

En la tabla 5.3 se incluyen resultados de otros autores de coeficientes de expansión térmica de nanohilos de diferentes materiales en alúmina porosa [36-37, 52], los valores resultantes del correspondiente material masivo y el cálculo del coeficiente de expansión térmica de la alúmina en cada caso utilizando la Ecuación 5.23, para lo cual es necesario el factor de llenado y módulo de Young de cada material.

Tabla 5.3. Coeficientes de expansión térmica de nanohilos de diferentes materiales en alúmina porosa medidos por DRX, los coeficientes en su estado masivo y el de la alúmina calculada en cada caso:

Material	Coeficiente de expansión térmica			Factor de llenado	Módulo de Young [54]
	Como nanohilos en alúmina porosa	En estado masivo [53-54]	Matriz de alúmina calculado [47]		
Níquel	$-(1.6 \pm 1.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$-(3.8 \pm 1.9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	0.10	200 GPa
Cobre	$0.0(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37]	$17.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$-(5.3 \pm 1.1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	0.23	130 GPa
Plata	$6.35 \times 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ [36]	$20.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$-(5.0 \pm 1.3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	0.27	85 GPa
Hierro	$-0.3(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [52]	$14.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$-(5.1 \pm 1.0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	0.19	211 GPa

El factor de llenado para cada caso se obtuvo a partir del diámetro de los nanohilos y de las condiciones de fabricación de la matriz indicadas en cada publicación.

Se observa que el coeficiente de expansión térmica de nanohilos insertos en alúmina porosa, $\langle \alpha \rangle_{\text{NHs}}$ es mucho menor en comparación al coeficiente de expansión térmica del material no confinado, $\langle \alpha \rangle_{\text{masivo}}$. Estos resultados pueden ser interpretados como originados por la matriz.

A partir de promediar todos los $\langle \alpha \rangle$ de la matriz de alúmina calculados para cada caso, se logró obtener una estimación del coeficiente de expansión térmica de la alúmina porosa nanoestructurada a través de mediciones de DRX de nanohilos insertos en la matriz a caracterizar, encontrando que es $\langle \alpha_{AAPN} \rangle = -(5 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, un valor negativo y menor que para la alúmina masiva.

El resultado encontrado es válido bajo la suposición de que los nanohilos aislados de la matriz se comportan como el material masivo con respecto a su expansión térmica y sus propiedades elásticas. Por DRX fue posible determinar que las muestras fabricadas para esta tesis cristalizan en la estructura *fcc* con un parámetro de red que no difiere mucho del parámetro de red correspondiente al níquel masivo, lo que da apoyo a esta hipótesis.

Recientemente un estudio ha calculado la expansión térmica de nanohilos aislados y ultra delgados de diferentes metales, con estructuras *fcc*, utilizando dinámica molecular [55]. Aunque se encontró una expansión térmica negativa para algunos de los metales estudiados, nanohilos de Ni de diámetro de 5 nm mostraron un coeficiente de expansión térmica positivo ligeramente menor que el valor del níquel masivo. Otro estudio expone que la temperatura crítica de transición magnética de nanohilos de Ni es ~ 1% menor para diámetros de 40 nm con respecto al valor correspondiente al níquel masivo [50]. Suponemos un orden de magnitud similar del efecto sobre el coeficiente de expansión térmica de los nanohilos de Ni aislados de diámetros similares.

No obstante, sería necesaria una medición independiente de la expansión térmica de nanohilos de Ni aislados y de las membranas de alúmina porosa para corroborar los resultados deducidos en este trabajo donde se utilizaron los nanohilos de Ni como sensores de deformación incrustados en la matriz de alúmina porosa.

En conclusión, nuestros resultados sobre la expansión térmica de los nanohilos Ni embebidos en una matriz de AAPN desde 120 K hasta 350 K pueden interpretarse asociados a una coeficiente de expansión térmica negativo de la matriz de AAPN a lo largo de la dirección de los poros. El origen de la expansión térmica negativa señalada por este estudio es ciertamente intrigante, y puede estar vinculado a movimientos perpendiculares de átomos o grupos de átomos dispuestos de manera diferente del estado cristalino [56].

Estimación de las tensiones ejercidas sobre los nanohilos

Resumiendo a partir de las mediciones magnéticas, con la ecuación (5.19.b), se calculó la anisotropía magnética extra $K_{u,extra} = -(7.2 \pm 0.7) \times 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ asociada a efectos magnetoelásticos, que reduce la energía de anisotropía total del sistema cuando disminuye la temperatura desde 300 a 120 K.

Por otro lado, mediante medidas de DRX se obtuvo que los nanohilos de níquel en alúmina porosa son policristalinos y su coeficiente de expansión térmica es $\langle \alpha_{Ni\ NW} \rangle = -(1.6 \pm 1.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en

el rango de temperatura: $\Delta T = (120 - 300)$ K. Con este dato es posible calcular la deformación de los nanohilos multiplicando por la variación de temperatura.

De bibliografía se conoce el coeficiente de expansión térmico y el módulo de Young del Ni masivo, mencionados en la tabla 5.3. A partir de estos datos junto a la expansión térmica hallada experimentalmente, es posible obtener la tensión axial sobre los nanohilos a partir de la Ley de Hooke de la elasticidad como la deformación ‘axial’ de lo que se deformó el níquel dentro del poro menos lo que debería deformarse el material si no estuviera confinado, multiplicado por el módulo de Young de los nanohilos,

$$\sigma_{\parallel} = E_{Ni}[\epsilon_{\parallel} - \langle \alpha_{Ni \text{ bulk}} \rangle \Delta T] = (4,4 \pm 0,6) \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2 \quad (5.24)$$

Siguiendo el razonamiento de Chikazumi [56] y Navas [12], la densidad de energía de anisotropía magnetoelástica puede ser estimada como $E_{me} = K_{me} \sin^2 \theta$ donde la constante de anisotropía K_{me} puede escribirse como

$$K_{me} = \frac{3}{2} \lambda_s (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \quad (5.25)$$

donde $\lambda_s = -34 \times 10^{-6}$ [57] es el coeficiente de magnetostricción de saturación para Ni policristalino.

Con los datos que se disponen desde las medidas de DRX, solo es posible calcular la contribución debida a la tensión axial (que ocurriría como caso extremo de que la alúmina no interactuara lateralmente con los nanohilos) resultando la anisotropía magnetoelástica:

$$K_{me,\parallel} = \frac{3}{2} \lambda \sigma_{axial}^{Ni} = -(22.4 \pm 1.2) \times 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \quad (5.26)$$

Este valor es tres veces más grande que K_{extra} . Además si no existiera tracción radial σ_{\perp} por parte de la alúmina, tampoco debería haber tracción axial.

La tensión radial σ_{\perp} debe ser un valor intermedio entre esos dos casos extremos. La diferencia entre la tensión axial y la radial puede deberse a que la alúmina porosa puede trabajar bien al corte axialmente pero no responder tan bien a la tracción radialmente produciéndose fluencia.

Es posible estimar el valor de σ_{\perp} utilizando las expresiones (5.19.b) y (5.25) para luego verificar si el valor resultante es consistente con la hipótesis de que no se rompe la interfase Ni-alúmina y con el hecho que la tensión de corte axial se transfiere en una longitud l_t mucho menor que la longitud de la fibra, tomando como hipótesis que se desprecian los efectos en los extremos para el cálculo de la tracción axial.

Utilizando los datos obtenidos de la caracterización magnética y de las mediciones de DRX se estima

$$K_{u,extra} = -(7.2 \pm 0.7) \times 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \approx K_{me} = \frac{3}{2} \lambda (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})$$

$$\sigma_{\perp} = \sigma_{\parallel} - \frac{2}{3\lambda} K_{extra} = (3.0 \pm 0.6) 10^9 \text{ dyn/cm}^2$$

Esta tensión perpendicular al eje de los nanohilos tendería a separar la alúmina del níquel, pero el hecho de que los resultados son repetibles a través de varios ciclos de temperatura indica que existe una unión permanente entre los dos materiales.

La longitud de transferencia del esfuerzo de corte en una tensión axial se esquematiza en la Figura 5.34, y se calcula como $l_t = \frac{\sigma_{max} \phi}{2 \tau_i}$ [51], donde σ_{max} es la tensión transferida, ϕ el diámetro del nanohilo y τ_i es el módulo de corte de la interfase Níquel-Alumina o el de la alúmina circundante (el que sea menor).

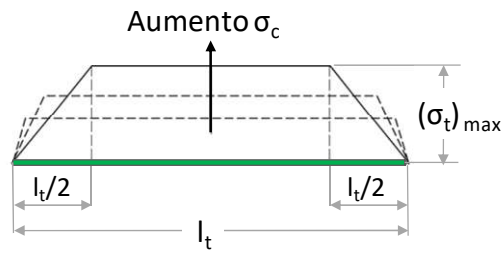


Figura 5.34. Representación esquemática de la longitud de transferencia l_t del esfuerzo de corte en una tensión axial [50].

Para este caso se supuso que el módulo de corte limitante es la alúmina circundante y no la interfase. El τ_i de la alúmina es 124 GPa [58] por lo que el valor de la longitud de transferencia resulta $l_t = 0.08 \text{ nm}$, valor despreciable frente a la longitud de los nanohilos de la muestra medida ($l_{NH} = 600 \text{ nm}$), lo cual es consistente con la hipótesis inicial.

Estas tensiones estimadas que aparecen al reducir la temperatura son las que explicarían los resultados magnéticos obtenidos.

Resumen de resultados

Resumiendo los principales resultados de este capítulo, se midieron y estimaron las propiedades magnéticas y estructurales de los nanocompuestos formados por membranas de alúmina porosa y

níquel dentro de sus poros, en función de la temperatura. Los nanohilos de Ni estudiados son policristalinos, ferromagnéticos, con un eje de magnetización fácil paralelo al eje de los poros.

El estudio de la anisotropía magnética, variando la temperatura desde 310 a 120 K, determinó claramente que al bajar la temperatura el campo de anisotropía disminuye. Este hecho puede atribuirse a los efectos magnetoelásticos debidos a las tensiones positivas sobre los nanohilos causadas por el cambio de temperatura y debido al confinamiento del níquel en alúmina.

Se supuso al sistema como un material compuesto y fue posible medir el coeficiente de expansión térmica del mismo, siendo un valor negativo que indica una expansión al bajar la temperatura. A través de este dato fue posible estimar el coeficiente de expansión térmica de la alúmina, en el rango de temperatura de estudio, encontrando un valor negativo.

Se demostró que las tensiones transversales deben tenerse en cuenta para reproducir la disminución experimental de la anisotropía. La matriz de AAPN interactúa con los nanohilos, cambiando el campo de anisotropía. De esta forma, los nanohilos se comportan como sensores nanométricos de tensión diferencial de la matriz debido a variaciones de temperatura.

A partir de estos resultados se encuentra un trabajo aceptado para publicación en una revista internacional [47] y un segundo manuscrito en proceso de escritura.

Referencias

1. D. Al Mawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, J. Appl. Phys. 1991, 70, 4421.
2. F. Li, R. M. Metzger, W. D. Doyle, IEEE Trans. Magn. 1997, 33, 3715.
3. A. Tager, J. M. Xu, M. Moskovits, Phys. Rev. B 1997, 55, 4530
4. F. E. Kruis, K. Nielsch, H. Fissan, B. Rellinghaus, E. F. Wasserman, Appl. Phys. Lett. 1998, 73, 547.
5. E. Wäckelgård, J. Phys.: Cond. Matter 1996, 8, 5125.
6. D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Haruyama, D. Almawlawi, M. Moskovits, J. M. Xu, IEEE Trans. Electron Devices 1996, 147, 1646.
7. A. H. Morrish. The Physical principles of Magnetism. IEEE Press Classic Reissue. NY, 1965.
8. J. M. D. Coey. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, 2009. ISBN-13 978-0-511-67743-4.
9. A. Butera. CAP I. Propiedades magnéticas a escala nanométrica I. CAP VI. Resonancia ferromagnética. CAB, CNEA. IB-UNCuyo.
10. C. Vittoria. Microwave properties of magnetic films. Editorial World Scientific Publishing, 1993, EEUU. ISBN 981-02-1412-X.
11. A.G. Gurevich y G.A. Melkov. Magnetization Oscillations and waves. Editorial CRC Press, 1996, EEUU. ISBN-10: 0849394600
12. D. Navas, K.R. Pirota, P.. Mendoza Zelis, D Velázquez, C. A. Ross, y M. Vázquez. J. of Appl.Phys. Vol 103, 07D523 (2008)
13. C. A. Ramos, E. Vassallo Brigneti, E. De Biasi, y M. Vázquez. Nanowires - Fundamental Research, Dr. Abbass Hashim (Ed.), ISBN: 978-953-307-327-9 (2011)
14. H. Masuda, M. Yotsuya, M. Ishida, Jpn. J. Appl. Phys. 1998, 37, L1090.

15. O. Jessensky, PhD Thesis, Martin-Luther-University of Halle, Germany 1997.
16. V. Caboni, Italian Patent 339 232, 1936.
17. W. Sautter, G. Ibe, J. Meier, Aluminium 1974, 50, 143.
18. D. Routkevitch, J. Chan, J. M. Xu, M. Moskovits, Electrochem. Soc. Proc. Ser. 1997, PV 97-7, 350.
19. J. C. Puipe, F. Leaman, Theory and Practice of Pulse Plating, AESF, Orlando 1986.
20. K. Nielsch, F. Müller, A. Li, y U. Gösele. Adv. Mater. 2000, 12, No. 8. H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, J. Mater. Res. 1998, 13, 1186
21. P. T. Tang, T. Watanabe, J. E. T. Andersen, G. Bech-Nielsen, J. Appl. Electrochem. 1995, 25, 347.
22. A. Ramazani, M. Almasi kashi, G. Seyedi. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324(10):1826–1831, 2012. DOI: 10.1016/j.jmmm.2012.01.009
23. C.T. Sousa, D. C. Leitão, M. P. Proença, A. Apolinário, J.G. Correia, J. Ventura y J. P. Araújo. Nanotechnology 22, 315602, (6pp), 2011. doi:10.1088/0957-4484/22/31/315602
24. O. P. Watts, Trans. Am. Electrochem. Soc. 1916, 29, 395.
25. F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc. 1953, 100, 411.
26. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, J. Appl. Phys. 1998, 84, 6023.
27. D. Ebling, J. W. Schulze, Metalloberflächen 1990, 44, 491.
28. S. Dubois y J. Colin. Phys Review. B, Condensed Matter - Vol. 61 (2000), no. 21, p. 14315-14318.
29. J. Zhou, J. Wu, Y. Yang. Thin Solid Films (1999). 346, 280-283
30. H. M. Ledbetter, y R. P. Reed. J. of Phys. and Chemical Reference Data 2 (1973), 531
31. M. Vázquez, M. Hernández-Velez, K. Pirota, A. Asenjo, D. Navas, J. Velázquez, P. Vargas, y C. Ramos. Eur. Phys. J. B 40 (2004), 489].
32. C. A Ramos., E. Vassallo Brigneti, M. Vázquez. Physica B 354 (2004), 195–197
33. R. O’Handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications (Wiley, New York, 2000)
34. A.T. Aldred. Phys. Rev. B, 11 (1975), 7, 2597-2601
35. E. C. Vassallo Brigneti (2008). Ph D. Thesis (June 2009) pp 1-186, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo. Parkin, S.S., Hayashi, M., Thomas, L.: Science 320, 190, (2009)
36. X. J. Xu, G.T. Fei, W. H. Yu, L. Chen, L. D. Zhang, X. J. Xiao, P. Hao, and B. Y. Wang, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 211902
37. W. F. Zhou, G. T. Fei, X. F. Li, S. H. Xu, L. Chen, B. Wu, and L. D. Zhang, J. Phys. Chem., 113 (2009) 9568–9572
38. S. Kato, H. Kitazawa, and G. Kido, J. Magn. Mater. 272, 1666(2004)
39. K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S.F. Fischer, H. Kronmüller, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1360.
40. S. Ko, D. Lee, S. Jee, H. Park, K. Lee, W. Hwang, Thin Solid Films 515 (2006), 1932.
41. N. Tsyntsar, B. Kavas, J. Sort, M. Urgan, J.-P. Celis, Mater. Chem. Phys. 148 (2014) 887-895]
42. M. K. McQuaig Jr., A. Toro, W. Van Geertruyden, and W. Z. Misiolek, J. Mater. Sci. (2011) 46:243–253
43. B. Abad, J. Maiz, M. S. Martn-Gonzalez, J. Phys. Chem C, (2016), 120, 5361-5370
44. X. R. Zhang, T.S. Fisher, A. Raman, and T. D. Sands Nanoscale and Microscale Thermophys. Eng. 13 (2009) 243-252.
45. E. Vassallo Brigneti, C. A. Ramos, and M. Vázquez, to be published.
46. C. Q. Sun, Prog. Mat. Science 54 (2009) 179–307
47. L. Forzani, C. A. Ramos, E. Vassallo Brigneti, A. M. Gennaro, R.R. Koropecski. Applied Physics Letters, en prensa (doi: 10.1063/1.5074083).
48. F. C. Nix and D. MacNair, Phys Rev. (1941) 60, 597-605
49. H. Hayashi, M. Watanabe, H. Inaba, Thermochimica Acta 359 (2000) 77-85
50. R. López-Ruiz, C. Magén, F. Luis, and J. Bartolomé. J. App. Phys. (2012) 112, 073906
51. P. K. Mallick in “Fiber reinforced composites”, third edition, chapter 3, CRC Press, NY (2007)
52. X. J. Xu, S. F. Yu, S. P. Lau, L. Li, and B. C. Zhao, J. Phys. Chem. 112 (2008) 4168-4171
53. I-K. Suh, H. Ohta, Y. Waseda, J. Mat. Sci. 23 (1988) 757-760.
54. www.periodictable.com/Properties/A/YoungModulus.v.html
55. M. T. Dove and H. Fang, Rep. Prog. Phys. 79, 066503 (2016).
56. S. Chikazumi, Physics of Ferromagnets, 2nd edition. Oxford University Press, 1997.
57. E. Klokholm, y J. Aboaf. Journal of Applied Physics 53, (1982), 2661
58. C. K. Chua, W. Y. Yeong. Bioprinting: Principles and Applications, p. 126 (2015).

CAPÍTULO VI

Inserción y estudio de bicapas lipídicas en silicio macroporoso

Introducción

El silicio macroporoso es otro material poroso muy interesante que permite la inserción de material dentro de sus poros. En este caso se estudió la inserción de liposomas de fosfolípidos buscando que estos se distribuyan dentro de los poros como bicapas lipídicas. Las muestras de silicio macroporoso fueron preparadas a través del anodizado electroquímico de silicio monocristalino como se detalló en el Capítulo II. A lo largo de este capítulo se describe cómo se preparó la matriz porosa para la inserción de lípidos y el proceso de llenado. A través de la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) con marcadores de espín se estudió este proceso y cómo se distribuyeron los lípidos dentro de los poros. Este sistema se puede utilizar como una plataforma para estudiar los cambios en las transiciones de fase lipídicas en un entorno confinado.

Fundamentos teóricos

Los lípidos son un conjunto de moléculas orgánicas compuestas principalmente por carbono e hidrógeno y en menor medida oxígeno, aunque también pueden contener fósforo, azufre y nitrógeno. Son biomoléculas muy diversas; están formados por cadenas alifáticas saturadas o insaturadas, en general lineales, pero algunos poseen anillos aromáticos. La mayoría de los lípidos tiene carácter anfipático, poseen una región hidrófoba y otra hidrófila.

En la Figura 6.1, se representa un lípido anfipático, formado por una cabeza polar y dos colas hidrofóbicas. La región hidrófoba de los lípidos es la que presenta solo átomos de carbono unidos a átomos de hidrógeno, y la región hidrófila es la que posee grupos polares o con cargas eléctricas, como el fosfato ($-\text{PO}_4^-$) de los fosfolípidos. Este tipo de lípidos es el que constituye las membranas biológicas [1].

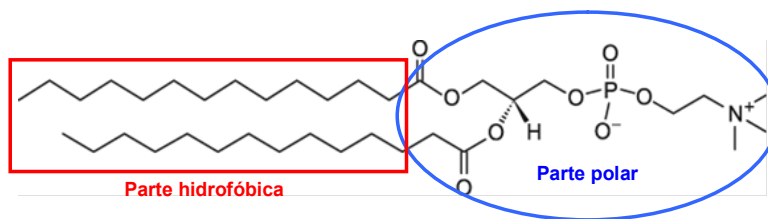


Figura 6.1. Molécula de fosfolípido, donde se puede observar la cabeza polar y dos colas hidrofóbicas.

En la Figura 6.2 se pueden visualizar algunas de las estructuras en membranas que son capaces de formar. Dado que los fosfolípidos tienen cabezas polares solubles en agua y colas insolubles en ella, en solución acuosa se autoensamblan como bicapas lipídicas cerradas, de forma aproximadamente esférica, conocidos como liposomas, con las cabezas polares apuntando a los espacios acuosos internos y externos, evitando el contacto de las colas hidrófobas con agua.

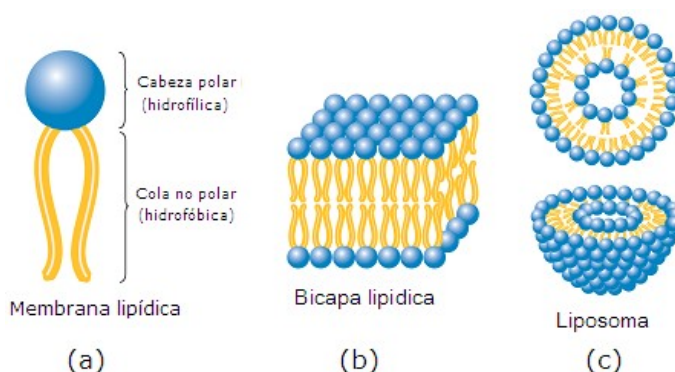


Figura 6.2. Representación de (a) una molécula de lípido y su estructuración en membranas como (b) bicapa lipídica y (c) formando un liposoma.

Cuando una suspensión de liposomas está en contacto con una superficie hidrófila los liposomas pueden romperse y las bicapas pueden adherirse a la superficie, formando una bicapa lipídica plana (Ver Figura 6.2.b)) [2].

Las bicapas lipídicas artificiales, compuestas por fosfolípidos sintéticos, pueden imitar la estructura de la membrana celular [3]. Este tipo de compuestos han generado un gran interés, debido a que pueden utilizarse para estudiar y comprender procesos básicos de las membranas celulares. Varios autores han investigado las bicapas lipídicas soportadas en diferentes sustratos sólidos [2] y porosos [4-9] basados en alúmina y silicio poroso (SiP). El silicio mesoporoso [7] y el macroporoso [8-9] generan

gran interés debido a que son biocompatibles, a la gran relación de aspecto en comparación con los materiales masivos, y a la capacidad para inmovilizar un gran número de biomoléculas [10].

El silicio poroso, como se detalló en el capítulo II, es un material inorgánico producido por el ataque anódico galvanostático de silicio cristalino en un electrolito compuesto por flúor. El tamaño de los poros y la morfología se pueden variar para formar macro, meso o microporos, controlando la densidad de corriente y la composición del electrolito del proceso de anodización, el tipo y la concentración de dopante del silicio y la orientación cristalina de la oblea [11-13]. En estructuras recién anodizadas, la superficie de silicio poroso está cubierta por grupos SiH_1 , SiH_2 y SiH_3 , lo que da como resultado una superficie inestable e hidrófoba [13].

Dado que los experimentos de biosensado se realizan generalmente en un ambiente acuoso, la superficie del silicio poroso debe volverse hidrófila para permitir el mojado de las paredes de los poros. Mediante un proceso de oxidación por métodos térmicos [14-15] o químicos [16-17] es posible tornarlo hidrófilo. Ambos métodos eliminan el hidrógeno de la superficie. Para el método químico, se pueden utilizar oxidantes químicos suaves como dimetilsulfóxido, benzoquinona [15] o soluciones acuosas de KOH o NaOH [17]. Se suele preferir oxidantes suaves para conservar la estabilidad mecánica del silicio.

Varios grupos han estudiado recientemente la formación de bicapas lipídicas soportadas en óxido de silicio poroso [4, 8]. En estos estudios, las bicapas lipídicas planares se forman en la parte superior de la capa porosa al romperse los liposomas, y se utilizan variaciones en la intensidad de la luz reflejada para monitorear el comportamiento de las bicapas de fosfolípidos [4, 8]. En otro trabajo utilizan la gran área superficial del óxido de silicio mesoporoso para soportar una monocapa de lípidos en las superficies de los poros, seguido de un autoensamblado de lípidos para formar una bicapa [7]. Sin embargo, no se han encontrado estudios sobre la formación de bicapas lipídicas dentro de los poros de silicio macroporoso (SMP).

Teniendo en cuenta las propiedades del SMP, como la gran área superficial y la variación del índice de refracción ante la presencia de analitos, se lo utilizó como plataforma para la introducción de fosfolípidos. Para esto, se prepararon muestras de silicio macroporoso con diámetros de poro de alrededor de 1000 nm, una gran relación de aspecto y forma cilíndrica, orientados a lo largo de la dirección cristalina de silicio [100], es decir perpendicular a la superficie del sustrato. Las paredes de los poros, que son hidrófobas, se convirtieron en hidrófilas mediante procedimientos de funcionalización química. Luego, se llenaron los poros con una solución de liposomas seguido de un proceso de incubación. Se utilizaron liposomas unilamelares (100 nm) del fosfolípido dimiristoil fosfatidilcolina (DMPC). Esta es una molécula anfipática formada por una cabeza polar conteniendo los grupos fosfato y colina, y dos colas hidrofóbicas de 13 grupos CH_2 unidos por enlaces simples, con un grupo CH_3 al final

de cada cadena. Cuando los liposomas se introducen en poros de SMP funcionalizados, se espera que se incorporen a la superficie adoptando la formación de bicapas cilíndricas que copian la superficie interna de los poros, con las cabezas ligadas a la superficie funcionalizada del SMP, por un lado y orientadas hacia el centro del poro por el otro. A fin de verificar la distribución de los lípidos dentro de los poros, se utilizaron marcadores de espín afines a las cadenas lipídicas y se estudió mediante espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) el cambio de forma del espectro en función de la orientación del campo magnético aplicado. Los espectros fueron modelados, permitiendo obtener información sobre la orientación de los lípidos. Un procedimiento similar ha sido utilizado por otros autores para estudiar la formación de bicapas lipídicas en alúmina porosa [18].

Materiales y metodología de trabajo

Preparación de muestras de silicio macroporoso

Las muestras de silicio macroporoso se prepararon específicamente mediante anodización electroquímica de obleas de silicio cristalino (100), tipo p, dopadas con Boro, con resistividad entre $30 - 50 \Omega \cdot cm$, en una solución al 50% de ácido fluorhídrico y dimetilformamida (DMF) 1: 9 (v/v). El proceso galvanostático se llevó a cabo durante 30 minutos utilizando una densidad de corriente de $10 \frac{mA}{cm^2}$, a oscuras. Se utilizó una celda de anodización de Teflón® con platino como cátodo y la oblea de silicio como ánodo [5, 19]. Después del ataque electroquímico, las muestras se enjuagaron con etanol y se secaron en un flujo de gas de N₂ seco. Las dimensiones de los poros se estimaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Funcionalización del silicio macroporoso

Una vez fabricados los sustratos de SMP, inmediatamente después de secarse, se funcionalizaron para que la superficie de los poros se volviera hidrófila. La oxidación química de la superficie de los poros se realizó por inmersión de las muestras en hidróxido de tetrabutilamonio (HTBA) al 1% en etanol durante una hora. Posteriormente, las muestras se enjuagaron con agua desionizada y se secaron bajo un flujo de gas de N₂ seco. El proceso se esquematiza en la Figura 6.3. Luego de este tratamiento los átomos de hidrógeno unidos a las superficies internas de los poros se pierden.

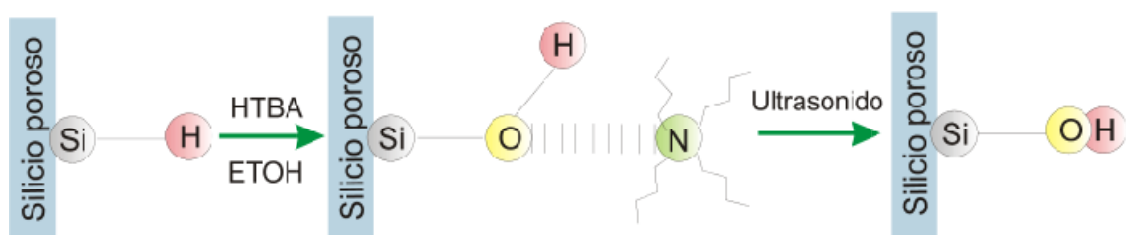


Figura 6.3. Esquematación del proceso de funcionalización del silicio poroso con HTBA. Luego de la fabricación de silicio poroso, este presenta enlaces Si-H en la superficie, que mediante el tratamiento con HTBA al 1% son reemplazados por enlaces Si-O y Si-OH.

Mediante espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se observó la aparición de los modos relacionados con los enlaces Si-O y Si-OH [19]. De esta manera se comprueba que la superficie se volvió hidrófila, permitiendo la unión de las cabezas polares lipídicas.

Preparación de liposomas con marcadores de espín e inserción en los poros

Los liposomas se prepararon con el fosfolípido 1,2-dimiristoil fosfatidilcolina [DMPC, *Avanti Polar Lipids* (EE. UU.)], adicionado con el marcador de espín 5-doxil esteárico [5-SASL, *Sigma Chemical Co.* (EE. UU.)]. Se utilizó el método de hidratación de capas lipídicas [20]. Básicamente, se disolvió en cloroformo una cantidad determinada de fosfolípidos con 2 % en moles de marcadores de espín y se depositó en un tubo de vidrio. Después de mezclar, el disolvente orgánico se evaporó bajo una corriente de N_2 , y luego el tubo se dejó en vacío durante toda la noche. Los lípidos se re-suspendieron en una solución buffer Tris 10 mM, pH 7,4 y NaCl 150 mM, a 40 °C, hasta alcanzar una concentración de lípidos aproximada de 25 mM. La solución de liposomas multilamelar resultante fue congelada y descongelada varias veces utilizando nitrógeno líquido y agua tibia, y luego se realizó una extrusión a través de membranas de policarbonato de 100 nm en una mini extrusora [*Avanti Miniextruder* (EE. UU.)], produciendo liposomas unilamelares (LUV) [20].

La deposición de lípidos en las muestras funcionalizadas de silicio macroporoso se hizo colocando una gota de la solución de liposomas extruida, calentada a 40°C, sobre la superficie, previamente calentada. Las muestras se mantuvieron a 40°C durante 30 minutos en una caja cerrada que contenía algodón húmedo para preservar la humedad. Posteriormente, con un papel Kodak húmedo se eliminaron los lípidos depositados en la superficie externa. En la Figura 6.4 se esquematiza este proceso.

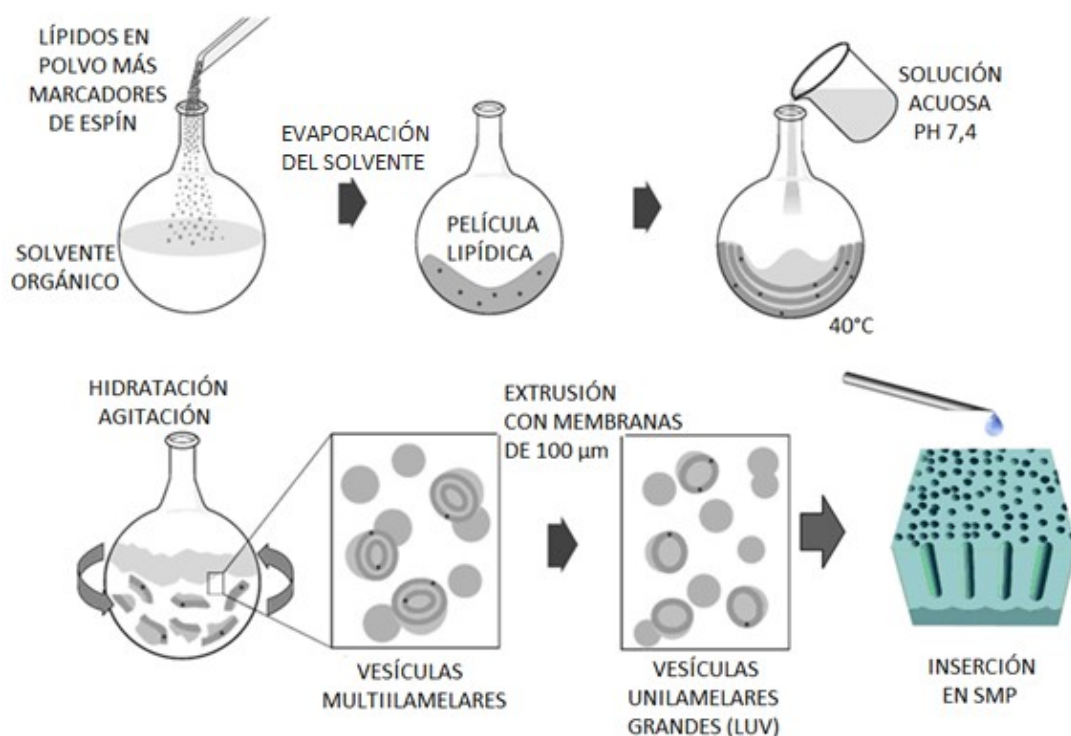


Figura 6.4. Esquematización del proceso de disolución de lípidos e inserción en los poros del SMP [21].

Preparación de muestras para las medidas de EPR

Para realizar las mediciones por EPR, las muestras de silicio macroporoso con liposomas y marcadores de espín insertos en sus poros se volvieron a humedecer con solución *buffer* o con agua destilada. Para evitar la evaporación del agua se cubrió con un trozo de oblea de silicio. El conjunto se introdujo verticalmente en un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro interno. Este tubo se centra en la cavidad o resonador de microondas del equipo de EPR. Los espectros de EPR se adquirieron en un espectrómetro Bruker EMX-Plus que funciona a la frecuencia de 9.8 GHz (banda X), a temperatura (30.0 ± 0.5) °C. La modulación fue de 2.5 G, y la potencia de microondas de 3.17 mW. Los espectros se tomaron en dos orientaciones, es decir, con el campo magnético paralelo (perpendicular a los poros) o perpendicular (paralelo a los poros) a la superficie de la muestra de SMP.

Por otro lado, los espectros resultantes se simularon utilizando el software EasySpin [22] con una mezcla del espectro de liposomas más un espectro simulado correspondiente al de una distribución cilíndrica de bicapas lipídicas.

Resultados y discusión

Morfología de la muestra

La morfología del SMP se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), y se analizaron las imágenes con el software libre *UTHSCSA Image Tool Version 3.0*. Las Figuras 6.5 (a) y (b) son imágenes SEM de la vista superior y de corte de las muestras del SMP utilizadas. Se puede observar que la forma de los poros es casi cilíndrica, con un diámetro medio de alrededor de 1 μm (ver el histograma inserto en la Figura 6.5. a)) y una altura promedio de alrededor de 20 μm . A diferencia de lo que sucede en el silicio mesoporoso [11], no se observan ramificaciones, y los ejes de los poros son aproximadamente perpendiculares a la superficie del sustrato, como es de esperarse para sustratos orientados en (100) para bajas densidades de corriente de anodización [13], [23].

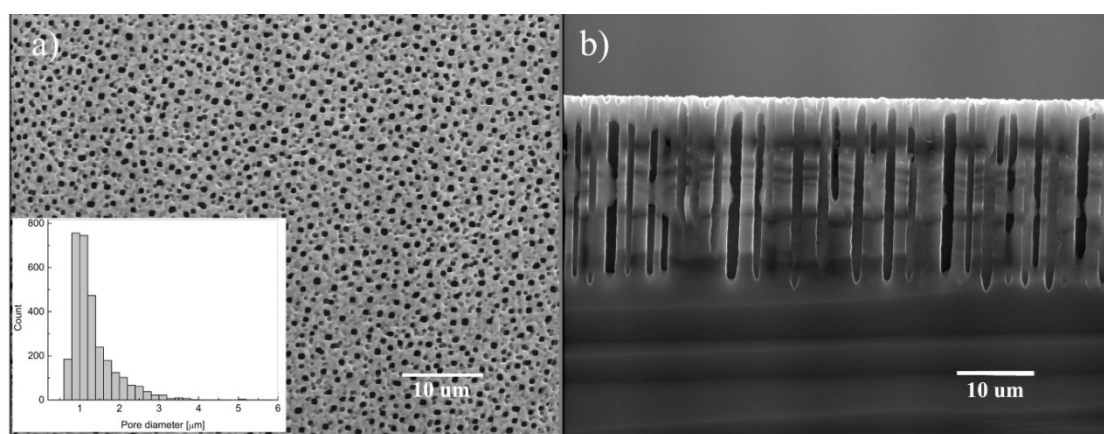


Figura 6.5. Imágenes SEM de (a) vista superior y (b) vista transversal de una capa de silicio macroporoso. El inserto es el histograma de los diámetros de los macroporos. El espesor de la capa fue de alrededor de 20 μm , y la porosidad del 22%.

Inserción de liposomas y detección de bicapas lipídicas dentro de los poros

Después del depósito de una solución de liposomas de DMPC con marcadores de espín en la muestra de SMP funcionalizada, seguido del periodo de incubación y la limpieza cuidadosa de la superficie externa, se verificó la inserción efectiva de DMPC en los poros mediante espectroscopia de FTIR. Con el objetivo de mostrar con más claridad los picos más relevantes, el espectro de absorbancia que se muestra en la Figura 6.6 se dividió en dos espectros que abarcan diferentes rangos de longitudes de onda. Los picos marcados fueron asociados modos vibracionales asociados a los grupos funcionales correspondientes al DMPC, agua y enlaces Si-O-Si y algunos modos relacionados con O-H. En la tabla 6.1 se detalla la información obtenida de los espectros en inglés [24-25].

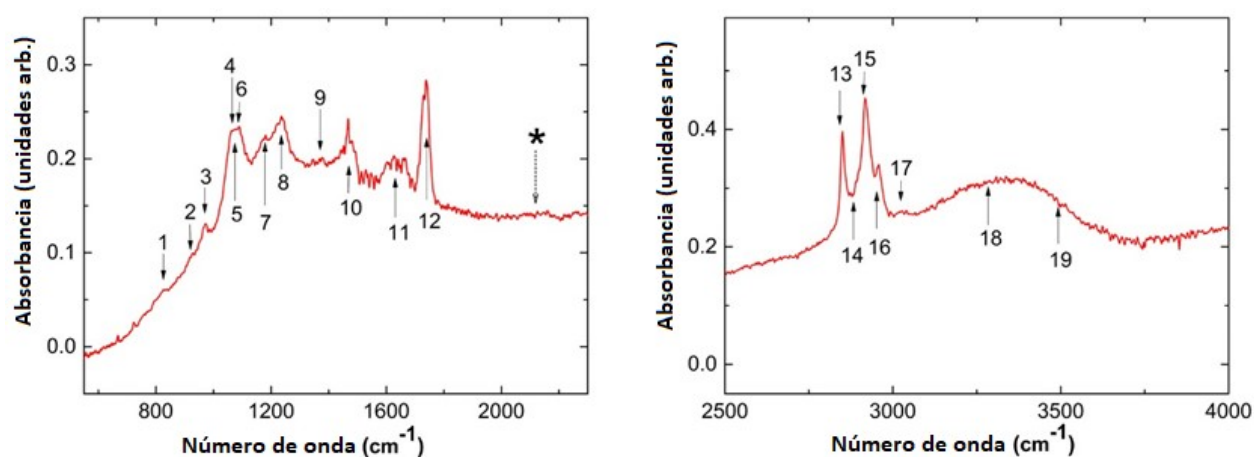


Figura 6.6. Espectros FTIR de SMP funcionalizado después del proceso de llenado de lípidos. Los picos marcados corresponden a bicapas lipídicas, agua y modos Si-O. El sitio marcado con un asterisco indica la posición del pico esperada para los modos Si-H (no detectable).

Tabla 6.1. Asignación de las bandas de absorción marcadas en la Figura 6.6. [24], [25].

Nro.	Modo	Nro. de onda	Nro.	Modo	Nro. de onda
1	<i>P-O antisymmetric stretch</i>	820 cm ⁻¹	10	<i>N + (CH₃)₃ antisymmetric bend</i>	1485 cm ⁻¹
2	<i>N + (CH₃)₃ symmetric stretch</i>	920 cm ⁻¹	11	<i>OH bending</i>	1645 cm ⁻¹
3	<i>N + (CH₃)₃ antisymmetric stretch</i>	972 cm ⁻¹	12	<i>C = O stretch</i>	1730 cm ⁻¹
4	<i>C-O-P-O-C stretching</i>	1060 cm ⁻¹	*	Posición esperada para los modos Si-H	
	<i>CO-O-C symmetric stretch</i>	1070 cm ⁻¹	13	<i>CH₂ symmetric stretch</i>	2850 cm ⁻¹
5	<i>Si-O-Si stretching</i>	1000-1200 cm ⁻¹	14	<i>CH₃ symmetric stretch</i>	2870 cm ⁻¹
6	<i>PO₂ symmetric stretch</i>	1085 cm ⁻¹	15	<i>CH₂ antisymmetric stretch</i>	2920 cm ⁻¹
7	<i>CO-O-C antisymmetric stretch</i>	1170 cm ⁻¹	16	<i>CH₃ antisymmetric stretch</i>	2956 cm ⁻¹
8	<i>PO₂⁻ antisymmetric stretch</i>	1228 cm ⁻¹	17	<i>CH₃ antisymmetric stretch (Choline)</i>	3038 cm ⁻¹
9	<i>CH₃ symmetric bend</i>	1378 cm ⁻¹	18	<i>O-H symmetric stretch</i>	3280 cm ⁻¹
	<i>CH₂ antisymmetric bend</i>	1460 cm ⁻¹	19	<i>O-H antisymmetric stretch</i>	3490 cm ⁻¹
10	<i>CH₂ Scissoring</i>	1470 cm ⁻¹			

De esta manera, los resultados del FTIR confirman la presencia de fosfolípidos en la estructura porosa. Además, la ausencia de modos Si-H alrededor de 2100 cm^{-1} [26] indica la oxidación completa de los poros.

Con el fin de obtener información adicional sobre la distribución de los lípidos dentro de la estructura porosa, es decir, para determinar si los liposomas se rompieron y formaron bicapas lipídicas siguiendo las paredes de los poros, se utilizó espectroscopía de EPR con marcadores de espín.

Los marcadores de espín son radicales libres estables, típicamente radicales nitróxido (NO). Se incorporan a sistemas que no son paramagnéticos, actuando como “sondas” que revelan propiedades nanoscópicas del medio donde son introducidas (Figura 6.7).

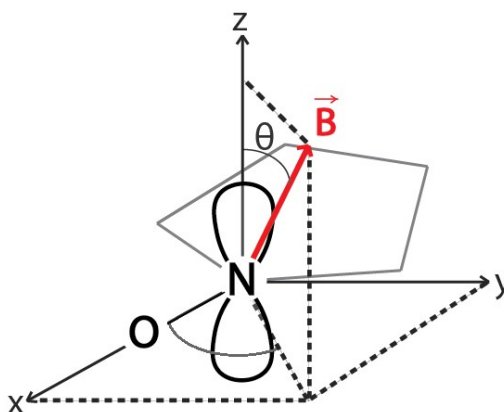


Figura 6.7. Esquema del orbital p del electrón no apareado en el grupo nitróxido, perpendicular al plano del anillo, de un marcador de espín de ácido esteárico (n-SASL). θ es el ángulo entre el campo magnético B y el orbital p . La cadena hidrocarbonada del ácido esteárico (no mostrada) es paralela al orbital p en el caso de la conformación trans extendida.

Para marcar bicapas lipídicas se necesitan marcadores solubles en lípidos. Los marcadores de membrana se conocen como n-SASL (Stearic Acid Spin Label, n indica la posición de la cadena donde se ubica el anillo conteniendo el grupo NO). Las posiciones más usuales del anillo en la cadena son en el carbono $n=5$, 12 o 16 que se muestran en la Figura 6.8.

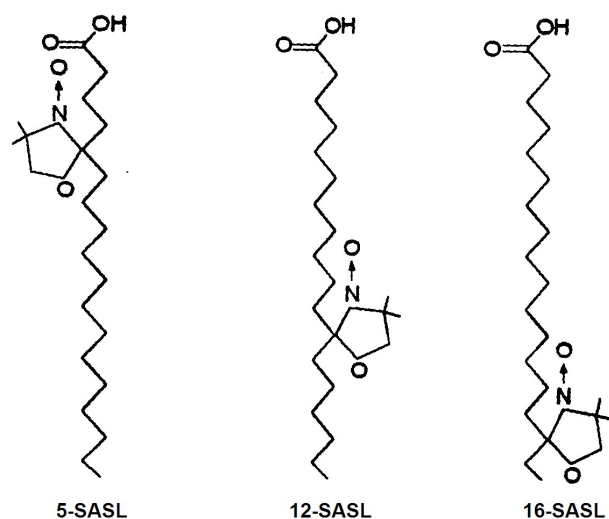


Figura 6.8. Marcadores de espín liposolubles n-SASL.

El marcador de espín liposoluble 5-SASL, con un grupo nitróxido unido al quinto carbono de una molécula de ácido esteárico, se incorpora a las bicapas lipídicas tanto en las membranas naturales como en las modelo, imitando la orientación y la dinámica de las cadenas hidrocarbonadas [27]. Su espectro de EPR es sensible al ángulo entre el campo magnético B y el orbital p del electrón desapareado del grupo nitróxido (Figura 6.7).

Dado que los liposomas consisten en una o varias bicapas lipídicas que forman partículas aproximadamente esféricas que encierran agua (Figura 6.2.c)), cuando se incorpora el marcador 5-SASL a este tipo de estructura, con una distribución isotrópica de lípidos, todos los ángulos del orbital p respecto al campo magnético B están presentes simultáneamente. Para este caso, el espectro de EPR es una convolución esférica ponderada de todas las orientaciones, independiente de la orientación del campo. La Figura 6.9 muestra el espectro de EPR de 2 % en moles de 5-SASL en liposomas de DMPC, a 30 °C (fase fluida).

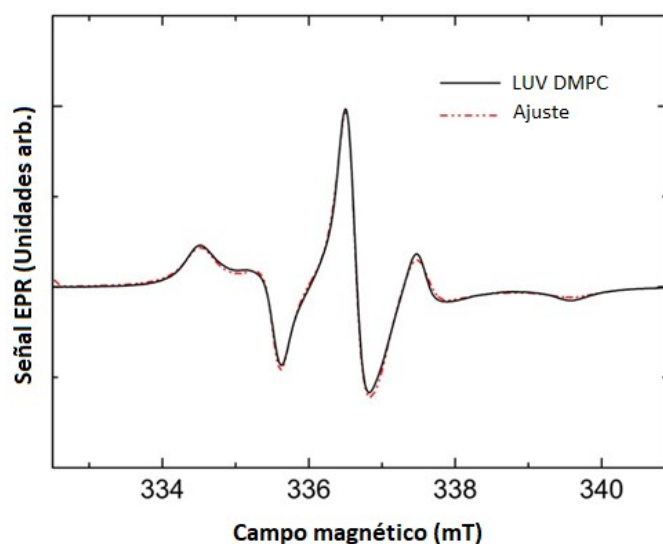


Figura 6.9. Espectro de EPR de liposomas de DMPC unilamelares (LUV) con 2% molar de 5-SASL, en estado fluido (30°C). Este espectro es isotrópico, es decir, independiente de la orientación del campo magnético. La línea punteada, en rojo, es el mejor ajuste, de donde se obtienen el parámetro del orden del sistema $S = 0.47$ y el tiempo de correlación rotacional $\tau_c = 2.14 \text{ ns}$.

Por otro lado, para los marcadores 5-SASL en lípidos que forman bicapas lipídicas (BL) distribuidas cilíndricamente en las paredes de los poros, cuando el campo magnético B es aplicado perpendicular a la superficie de la muestra de SMP, también es perpendicular a la orientación media del orbital p de todas las moléculas 5-SASL. Por lo tanto, el ángulo θ tendrá una distribución angosta alrededor de 90° , dando lugar a un espectro simple de tres líneas, fácil de identificar. Cuando el campo magnético B es paralelo a la superficie de SMP, todos los valores de θ estarán presentes y equivalentemente pesados. En cada caso se obtendrán espectros de EPR muy diferentes.

La temperatura a la que se realizaron las medidas de EPR fue a 30°C . A esta temperatura, los lípidos están en estado fluido, y para cualquier orientación de la muestra, el ángulo θ fluctuará alrededor de su valor medio debido a las isomerizaciones *trans-gauche* de las cadenas lipídicas. La amplitud de estas fluctuaciones se caracteriza por el parámetro de orden S ($0 < S < 1$, el mayor valor de S implica fluctuaciones de menor ángulo, es decir, un mayor orden), mientras que el comportamiento dinámico del sistema se caracteriza por el tiempo de correlación rotacional τ_c [27]. Mediante códigos computacionales [28], [22] es posible evaluar estos parámetros a partir del ajuste de los espectros experimentales.

La Figura 6.10 (izquierda) muestra los espectros EPR de una muestra de SMP funcionalizada con lípidos insertos en sus poros, tomada para dos orientaciones del campo magnético B aplicado respecto de la superficie de la muestra, a 30°C . Se pueden observar claras diferencias entre los espectros. El

espectro cuando B es paralelo a la superficie de la muestra (en resumen, B_{\parallel}) es bastante similar al de los liposomas, mientras que el espectro para B perpendicular (B_{\perp}) posee los dos picos adyacentes al central más intensos. Estas líneas son precisamente las posiciones correspondientes a los picos de un espectro característico de bicapas lipídicas cilíndricas cuando B es paralelo al eje del cilindro, es decir, perpendicular a la superficie de la muestra (Figura 6.10, derecha).

Esta anisotropía sugiere que al menos parte de los liposomas se han roto y formado bicapas lipídicas depositadas en las paredes cilíndricas de los poros de SMP. Para confirmar este supuesto, se realizó un ajuste de los espectros para cada orientación (normalizada por el área), como una combinación lineal de un espectro isotrópico de 5-SASL en LUV más un espectro simulado de 5-SASL en una bicapa cilíndrica para la orientación correspondiente. Cada uno de los componentes se normalizó en área.

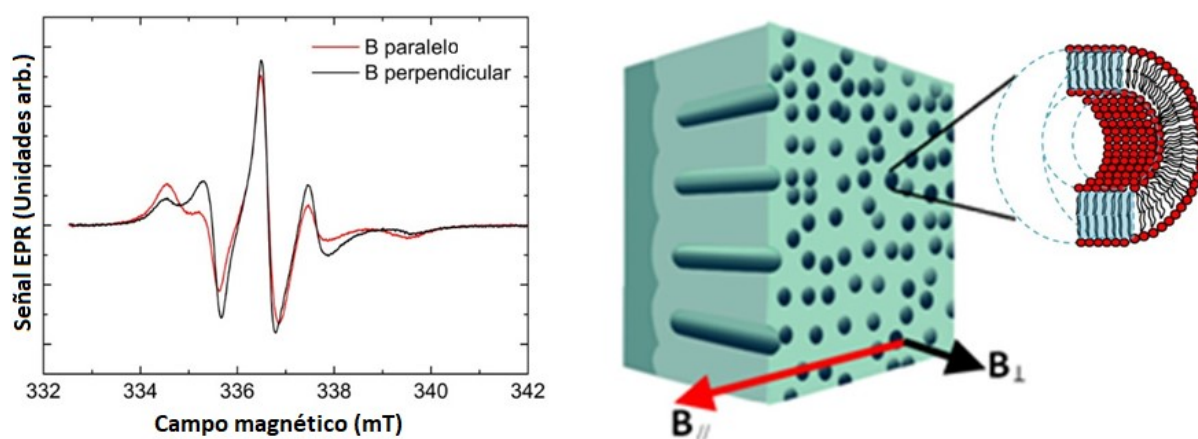


Figura 6.10. Izquierda, espectros de EPR experimentales de una muestra de SMP con sus poros llenos de lípidos, para dos orientaciones del campo magnético B respecto a la superficie de la muestra ($T = 30^\circ$ C). A la derecha, un esquema de la muestra de SMP, que muestra las direcciones paralelas y perpendiculares del campo B en las que se tomaron los espectros de EPR. El inserto muestra una parte de la configuración esperada de la bicapa lipídica cilíndrica (BLC) dentro de los poros (las figuras no están a escala).

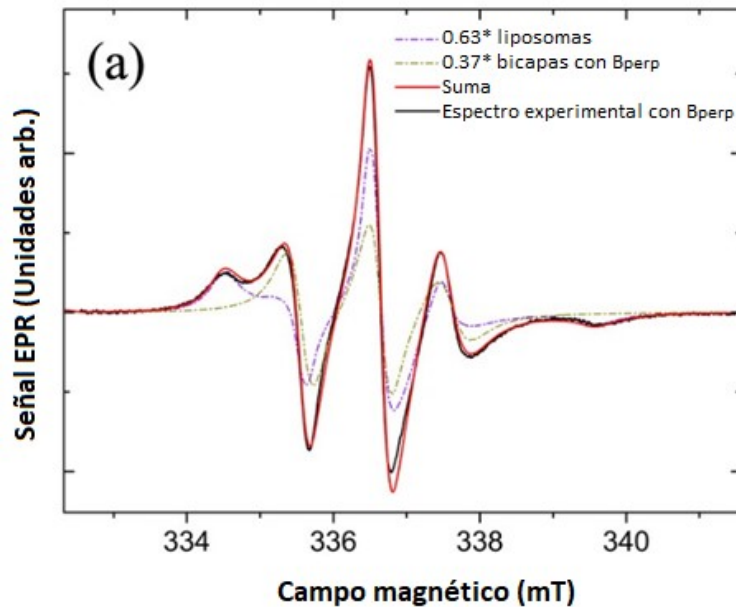
Designando a los espectros, un subíndice que indique la orientación del campo B paralela o perpendicular (cuando corresponda), se puede escribir

$$S_{\perp}^{exp} = \alpha S^{LUV} + \beta S_{\perp}^{BLC}$$

$$S_{\parallel}^{exp} = \alpha S^{LUV} + \beta S_{\parallel}^{BLC}$$

Al trabajar con espectros de área normalizada, α representa la fracción de lípidos que forman liposomas y β la fracción de lípidos que forman bicapas lipídicas cilíndricas (BLC) en las paredes de los poros. Además, $\alpha + \beta = 1$. Por lo tanto, además de α , los parámetros de ajuste son los parámetros de orden (S) y dinámico (τ_c) del marcador de espín en la BLC. El mejor ajuste de los dos espectros se obtuvo con $\alpha = 0,63$, $S = 0,375$ y $\tau_c = 3,31$ ns .

Las Figuras 6.11 (a) y (b) muestran los espectros experimentales para las dos orientaciones del campo magnético, los dos componentes para cada caso y los espectros ajustados. Estos resultados indican que en nuestra muestra porosa, el 63% de los lípidos permanecen como liposomas dentro de los poros, pero el 37% se depositó en las paredes de los poros como bicapas lipídicas. Con respecto al orden y la dinámica de los lípidos que forman estas bicapas, los parámetros ajustados para BLC deben compararse con los que describen el espectro de LUV a 30 ° C, que son $S = 0.47$, $\tau_c = 2.14$ ns. Que τ_c sea mayor para las BLC indica que los lípidos que forman bicapas en las paredes de los poros tienen una dinámica más lenta, y S menor indica que están menos ordenados, en comparación con los lípidos en forma de liposomas.



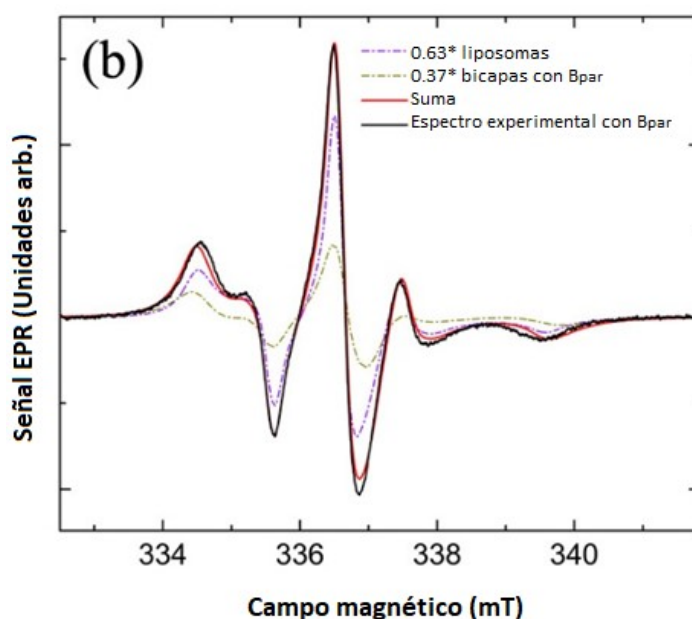


Figura 6.11. Espectros de EPR experimentales y simulados, junto con los espectros utilizados en la simulación. La orientación del campo magnético B es perpendicular a la superficie de SMP en (a) y paralela en (b).

Se obtuvo un aumento significativo en la cantidad de bicapas lipídicas depositadas en las paredes de los poros luego de una rehidratación de la muestra con agua destilada. La Figura 6.12 muestra el espectro tomado en posición perpendicular del campo magnético respecto a la superficie de SMP, junto con el ajuste. Se puede observar que en este caso, casi la mitad (47%) de los lípidos se depositaron en las paredes de los poros como bicapas lipídicas cilíndricas.

De la Figura 6.12 se observan dos parámetros espectrales que pueden ser útiles para estimar la cantidad de lípidos depositados como BLC en las paredes de los poros, directamente del espectro experimental obtenido con B perpendicular a la superficie. La altura pico a pico h_2 aumenta en relación con la altura de la línea base al pico h_1 en la muestra con más BLC depositados. Los valores calculados $\frac{h_2}{h_1}$ son 5.8 (cuando el 47% de los lípidos forman BLC) y 5.1 (37% de los lípidos forman BLC).

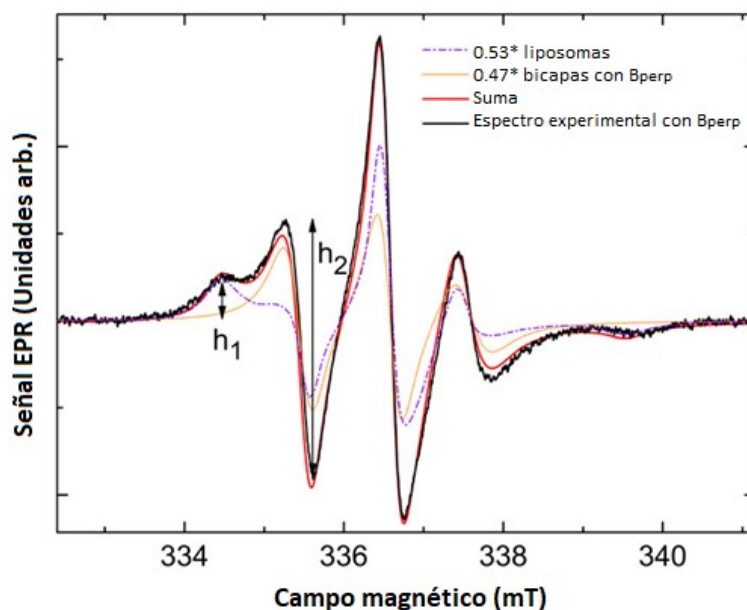


Figura 6.12. Espectros de EPR experimentales y simulados (cuando B es perpendicular a la superficie) para una muestra rehidratada con agua destilada. Se puede observar un aumento en la cantidad de lípidos depositados en las paredes de los poros. La relación de alturas de picos $\frac{h_2}{h_1}$ aumentó respecto a la relación para el caso anterior (Figura 6.11.a)).

Una calibración del parámetro $\frac{h_2}{h_1}$ podría proporcionar un método rápido para estimar la cantidad de lípidos depositados como nanotubos en las paredes de los poros, directamente de un espectro de EPR tomado con el campo magnético perpendicular a la superficie de la muestra. Este método podría ser útil cuando se compara la eficiencia de diferentes condiciones de fabricación para obtener la mayor formación de BLC.

Este sistema podría considerarse como una plataforma para el estudio de transiciones de fase lipídicas termotrópicas en un entorno confinado, tanto por EPR como por métodos ópticos, ya que es posible fabricar un cristal fotónico de SMP en 2D para usarse como un sensor que detecte los cambios en la función dieléctrica debido al material dentro de los poros [29-31], teniendo en cuenta la necesidad de establecer protocolos detallados que aseguren la preservación de la hidratación adecuada de los lípidos durante los estudios.

Breve resumen de principales resultados

A través de la espectroscopia FITR se verificó la inserción efectiva de fosfolípidos en silicio macroporoso. Mediante las mediciones de EPR, ajuste de los espectros y las simulaciones fue posible estudiar la distribución de los mismos dentro de los poros. Se determinó que un 37 % de la cantidad total de lípidos insertos en los poros se depositaron como bicapas lipídicas cilíndricas en las paredes de los poros. El resto permanece como liposoma.

Este trabajo fue realizado en colaboración con integrantes de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la UNL y del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores de la BUAL (México), y dio origen a una publicación en la revista *Thin Solid Films* [32].

Referencias

1. R. J. Donatelle, *Health, The Basics*. 6th Edición. San Francisco: Pearson Education, Inc. 2005.
2. E. T. Castellana, P. S. Cremer, Solid supported lipid bilayers: From biophysical studies to sensor design, *Surface Science Reports*, 61(10) (2006) 429-444. DOI: 10.1016/j.surfrep.2006.06.001.
3. J. B. Reece, L. A. Urry, M. L. Cain, S. A. Wasserman, P. V. Minorsky and R.B. Jackson. *Campbell Biology*, 9th ed. Pearson/Benjamin Cummings: San Francisco, CA, USA, 2010.
4. E. Reimhult, K. Kumar. Membrane biosensor platforms using nano- and microporous supports, *Trends in Biotechnology*, 26(2) (2008) 82-89. DOI:10.1016/j.tibtech.2007.11.004.
5. L. Forzani, F.A. Garcés, R.D. Arce, P.M. Rodi, M.C.G. Passeggi, A.M. Gennaro, R.R. Koropecski, Nanocomposites based on ordered porous membranes to study lipid bilayers phase transition. *Anales AFA*, 25 (3) (2014) 108-115.
6. C. Steinem. Chapter 3 Pore-Suspending Membranes on Highly Ordered Porous Alumina and Porous Silicon Substrates: Preparation, Characterization, and Application Silicon Substrates: Preparation, Characterization, and Application, *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes*, 7 (2008) 59-78. DOI:10.1016/S1554-4516(08)00003-3.
7. E. Tenenbaum, N. Ben-Dov, y E. Segal, Tethered Lipid Bilayers within Porous Si Nanostructures: A Platform for (Optical) Real-Time Monitoring of Membrane-Associated Processes, *Langmuir*, 31(18) (2015) 5244-5251. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00935.
8. M.R. Nussio, G.Oncins, I.Ridelis, E.Szili, J.G. Shapter, F. Sanz, y N. H. Voelcker, Nanomechanical Characterization of Phospholipid Bilayer Islands on Flat and Porous Substrates: A Force Spectroscopy Study, *J.Phys.Chem. B* 113 (2009) 10339-10347. DOI: 10.1021/jp811035g.
9. W. Römer, Y.H. Lam, D. Fischer, A. Watts, W.B. Fischer, P.Görling, R.B. Wehrspohn, U.Gösele, and C. Steinem, Channel Activity of a Viral Transmembrane Peptide in Micro-BLMs: Vpu1-32 from HIV-1, *J.Am.Chem.Soc.* 126 (2004) 16267 -16274. DOI: 10.1021/ja0451970.
10. Jane, R. Drovnov, A. Hodges y N. H. Voelcker, Porous silicon biosensors on the advance. *Trends in Biotechnology* 27 (4) (2009) 230-239. DOI: 10.1016/j.tibtech.2008.12.004.
11. O. Bisi, Stefano Ossicini, L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon base optoelectronics, *Surface Science Reports* 38 (2000) 1-126. DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00012-6.
12. S.M.Weiss, in: L.T. Canham (ed.), *Properties of Porous Silicon*, IEE.Inspec, London, UK, 1997.
13. L. Canham, *Handbook of Porous Silicon*, Springer International Publishing Switzerland, 2014. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6.
14. V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch, and V. Lehmann, Rapid-thermal-oxidized porous Si- The superior photoluminescent Si. *Appl. Phys. Lett.* 61 (8)(1992) 943-945, DOI: 10.1063/1.107736.

15. E. J. Anglin, L. Cheng, W. R. Freeman, M. J. Sailor, Porous silicon in drug delivery devices and materials, *Advanced Drug Delivery Reviews* 60 (11)(2008) 1266-1277. DOI:10.1016/j.addr.2008.03.017.
16. M.J. Sailor. Porous silicon in practice. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
17. A.I. Manilov, V.A. Skryshevsky. Hydrogen in porous silicon - A review, *Materials Science and Engineering B*, 178(15) (2013) 942-955. DOI:10.1016/j.mseb.2013.05.001.
18. I. Smirnov, O. G. Poluektov. Substrate-Supported Lipid Nanotube Arrays, *J. Am. Chem. Soc.* 125(28)(2003) 8434-8435. DOI: 10.1021/ja0349406.
19. F. A. Garcés, L. N. Acquaroli, R. Urteaga, A. Dussan, R. R. Koropecski, R. D. Arce, Structural properties of porous silicon/SnO₂:F heterostructures, *Thin Solid Films*, 520 (13) (2012) 4254-4258. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.02.009.
20. V. Weissig (ed.), *Liposomes: Methods and Protocols, Volume 2: Biological Membrane Models*, *Methods in Molecular Biology*, Humana Press, Springer New York Dordrecht Heidelberg London, (2010). DOI 10.1007/978-1-60761-447-0_1
21. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/liposome-preparation.html>
22. S. Stoll, A. Schweiger. Easy Spin: Simulating cw ESR spectra, *Biol. Magn. Reson.* 27 (2007) 299-321.
23. V. Lehmann, and S. Ronnebeck. The physics of macro-pore formation in low doped p-type silicon, *J. Electrochem. Soc. Proc.* 146(8)(1999) 2968-2975. DOI: 10.1149/1.1392037.
24. L. K. Tamm y S. A. Tatulian, Infrared spectroscopy of proteins and peptides in lipid bilayers, *Quarterly Reviews of Biophysics* 30(4) (1997) 365-429.
25. R.R. Koropecski, R. Arce. Infrared study of the kinetics of oxidation in porous amorphous silicon, *J. Appl. Physics* 60 (1986), 1802-1807. DOI: 10.1063/1.337223.
26. W. D. Palacios, R. R. Koropecski, R. D. Arce, y A. Busso. Hydrogen isotopic substitution experiments in nanostructured porous silicon, *Thin Solid Films* 516 (2008), 3729-3734. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.06.024.
27. T. C. Squier y D. D. Thomas. Selective detection of the rotational dynamics of the protein associated lipid hydrocarbon chains in sarcoplasmic reticulum membranes, *Biophys. J. Biophysical Society* 56 (1989) 735-748.
28. D. J. Schneider, J. H. Freed. in *Biological Magnetic Resonance*, ed. by L.J. Berliner et al (Plenum Press, New York, 1989, Vol. 8, pp 1-76.
29. L. G. Cenchá, C. Antonio Hernández, L. Forzani, R. Urteaga, R. R. Koropecski. Optical performance of hybrid porous silicon-porous alumina multilayers, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 183101-1 - 183101-7.
30. E. Osorio, R. Urteaga, H. Juárez, R.R. Koropecski. Transmittance correlation of porous silicon multilayers used as a chemical sensor platform, *Sensors and Actuators B* 213 (2015) 164 - 170.
31. G. Priano, L. N. Acquaroli, L. C. Lasave, F. Battaglini, R. D. Arce, R. R. Koropecski. Rationally designed porous silicon as platform for optical biosensors, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6434 - 6439.
32. X. León; A. M. Gennaro; P. M. Rodi; L. Forzani; M. Pacio; H. Juárez; E. Osorio; R. R. Koropecski. Formation of lipid bilayers on the pore walls of macro-porous silicon samples. *Thin Solid Films* 672, 120–125 (2019).

CAPÍTULO VII

Conclusiones

En este trabajo de tesis se estudiaron membranas de materiales porosos nanoestructurados usadas como matriz en nano- y micro-materiales compuestos. Los dos materiales usados como matriz fueron alúmina anódica porosa nanoestructurada (AAPN) y silicio poroso bajo las formas de silicio mesoporoso (SP) o macroporoso (SMP).

Se montó una nueva línea de fabricación de AAPN en el laboratorio de Física de Semiconductores del IFIS-Litoral. Este laboratorio ya contaba con una amplia experiencia en producción y caracterización de otro material poroso, silicio poroso nanoestructurado.

A continuación se describen las principales conclusiones obtenidas para la caracterización estructural y óptica de la AAPN; la fabricación y aplicación de nanocompuestos de AAPN y nanohilos de Ni ferromagnéticos para estimar el comportamiento de la matriz a bajas temperaturas; el diseño y los resultados óptimos encontrados para un micro-material compuesto formado por AAPN y SP para producir un sensor óptico que aproveche las mejores características de cada material; y el estudio del llenado y distribución de lípidos dentro de SMP, formando un micro-material compuesto.

Fabricación y caracterización de la Alúmina Anódica Porosa Nanoestructurada

Se prepararon membranas de alúmina porosa partiendo de aluminio con diferentes grados de pureza y se compararon las morfologías de las mismas, en particular el ordenamiento y las características de los poros. Se encontró que el grado de pureza del sustrato de aluminio de partida es determinante en la uniformidad de la estructura porosa. Solo fue posible obtener las membranas de AAPN con un alto grado de ordenamiento si el sustrato utilizado era un aluminio de 99,999% de pureza. Es probable que las imperfecciones e impurezas que posee un aluminio común perjudiquen el proceso de auto-empaquetamiento de la alúmina produciendo un óxido de alta rugosidad e impidiendo un buen ordenamiento.

En general, para alúmina porosa fabricada partiendo de sustratos de alta pureza, se observó la formación de dominios en la estructura, cada uno de ellos con una determinada orientación en la disposición de los poros. Los parámetros estructurales de las membranas de AAPN, como el diámetro de poro, la distancia entre poros, el tamaño de la celda hexagonal, así como el tamaño de los dominios de poros ordenados, entre otros, se caracterizaron a través de imágenes obtenidas con el microscopio de fuerza atómica (AFM) y electrónica de barrido (SEM).

Se diseñó una metodología para agrandar los cristales del sustrato de aluminio sobre el que crece la alúmina porosa. Se observó que el espesor físico de la alúmina porosa, fabricada a partir de este aluminio pretratado, está definido por la orientación cristalina del grano subyacente del sustrato sobre el que crece. De esta manera se delimitan zonas en la alúmina porosa, del orden de los milímetros, cuyas propiedades ópticas fueron estudiadas.

Fue posible determinar la orientación cristalina de los granos individuales del sustrato de aluminio previo a la formación del óxido poroso y luego se estimó la birrefringencia para cada región de alúmina, asociada a una orientación cristalina del sustrato, a partir de la obtención del espesor óptico mediante espectroscopia de interferometría de reflectancia y transmitancia con transformada de Fourier. Se descartó el hecho de que la birrefringencia en membranas de alúmina porosa se debiera a tensiones generadas durante el proceso de formación de poros y se determinó que la inclinación de poros no alcanza para explicar el efecto de birrefringencia que presentan estas membranas.

La posibilidad de fabricar, por métodos relativamente sencillos, membranas porosas de alúmina nanoestructurada con poros ordenados abre un campo de aplicaciones al estudio de sistemas nanoestructurados y posibilita el desarrollo o la mejora de aplicaciones tecnológicas.

Estudio de Nanohilos de Níquel en alúmina porosa

A partir de películas de AAPN que conservan su sustrato de aluminio se fabricaron nanocompuestos introduciendo níquel dentro de los poros por una técnica de electrodeposición pulsada, y posteriormente removiendo el sustrato de aluminio. Se logró determinar las condiciones óptimas para obtener níquel uniformemente distribuido en forma de nanohilo dentro de los poros y evitar la deposición del material en la superficie de la membrana.

Mediante difracción de rayos X se analizó la composición y orientación cristalina de los nanohilos, indicando la fuerte presencia de níquel metálico policristalino, con una pequeña orientación preferencial en la dirección (110).

Con respecto a las propiedades magnéticas del sistema conformado por una matriz de alúmina y nanohilos de níquel, se estudió la anisotropía magnética, variando la temperatura desde 350 a 120 K, utilizando la técnica de resonancia ferromagnética (FMR) y un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Se determinó que a temperatura ambiente la anisotropía efectiva total del sistema está gobernada principalmente por la anisotropía de forma. Además los nanohilos depositados dentro de la alúmina porosa presentan un comportamiento ferromagnético, lo que descarta el hecho de que los nanohilos sean de hidróxido de níquel (no ferromagnético a temperatura ambiente) y el eje de fácil magnetización es paralelo al eje principal de los poros.

Al bajar la temperatura se encontró que la anisotropía efectiva total del sistema disminuye. Este efecto es opuesto a lo que ocurre con el níquel en estado masivo. Esta disminución observada, puede estar relacionada con significantes efectos magnetoelásticos debido a tensiones que se generan por el cambio de temperatura y debido al confinamiento del níquel en alúmina.

La anisotropía magnetoelástica fue estimada a partir de la diferencia de la energía de anisotropía efectiva total del sistema a temperatura ambiente y a bajas temperaturas, obtenida por FMR, resultando una energía negativa. Que la anisotropía magnetoelástica sea negativa, significa que los nanohilos han sufrido una elongación al disminuir la temperatura. Esto se atribuyó a un efecto provocado por la interacción del níquel con la matriz de alúmina

Mediante DRX se obtuvo un coeficiente de expansión térmica negativo de los nanohilos de níquel en alúmina en el rango de 125-310 K, en concordancia con la energía magnetoelástica negativa encontrada. A partir de este resultado fue posible estimar el coeficiente de expansión térmica de la alúmina, en ese rango de temperatura, resultando un valor negativo.

De esta manera se caracterizó el comportamiento anómalo de la matriz al disminuir la temperatura, encontrando que el material sufre una expansión bajo estas condiciones.

Fabricación de una estructura híbrida SP-AAPN

Se diseñaron y fabricaron microcavidades ópticas híbridas a partir de membranas de AAPN y cristales fotónicos unidimensionales de silicio mesoporoso. Se estudiaron dos configuraciones de estructura híbrida conformadas por silicio y alúmina porosa.

De esta manera se buscó rescatar las mejores características de cada material nanoestructurado, aprovechando el bajo coeficiente de absorción de la AAPN y la posibilidad de obtener de forma sencilla

un RBD-SP de alto contraste en sus índices de refracción, de manera de lograr obtener cavidades con espesores físicos del orden de micrómetros con baja absorción en el espectro visible, proporcionando un alto factor de calidad Q y transmitancia relativamente alta.

El desarrollo de dispositivos que presenten un factor de calidad Q alto en combinación con una gran transmitancia en las resonancias de la microcavidad, es esencial para poder obtener sensores capaces de contar con una sensibilidad y un límite de detección mayor.

Inserción y estudio de bicapas lipídicas en silicio macroporoso

Otro tipo de microcompuestos se prepararon mediante el llenado de poros de silicio macroporoso (SMP) con lípidos. Se obtuvieron muestras de SMP de distribución aleatoria de poros en su superficie, de espesor uniforme y diámetro de poros de 1 μm . Estas muestras fueron funcionalizadas con HTBA e incubadas con una suspensión de liposomas de fosfolípidos. Se caracterizaron morfológicamente, óptica y magnéticamente los compuestos formados con SMP y depósitos de fosfolípidos en el interior de los poros.

Se analizaron los espectros de absorbancia del SMP antes y después de ser funcionalizado con HTBA. Se comprobó que se producen terminaciones de $\text{Si}-(\text{OH})_x$ y Si-O . Además se corroboró que el hidrógeno fue removido de la superficie. Esto le otorga un carácter hidrofílico al SMP que favorece la adsorción de moléculas polares en el interior del mismo.

Al incubar el SMP con la suspensión de liposomas de DMPC, se esperaba la fusión de los liposomas sobre la superficie de los poros, quedando las cabezas polares en contacto con la superficie hidrofílica y manteniendo la estructura de bicapa, uni o multilamelar. Es decir, las bicapas lipídicas debían adoptar la forma del poro con las cabezas (polares) ligadas a la superficie funcionalizada del SMP, por un lado y orientadas hacia el centro del poro por el otro. Por espectroscopia infrarroja por transformada Fourier (FTIR) se verificó la inserción efectiva de los liposomas DMPC en el SMP.

Se incorporaron a los lípidos marcadores de espín, para estudiar la distribución de los mismos dentro de los poros, aprovechando las propiedades anisotrópicas de los marcadores de espín detectadas por espectroscopía de EPR. Mediante el ajuste de la forma de línea de los espectros cuando se aplica el campo magnético paralelo y perpendicular a los poros, se verificó que una parte importante de los lípidos se organizan en bicapas lipídicas cilíndricas sobre las paredes de los poros.

A partir del ajuste de los espectros de EPR es posible estimar la cantidad de lípidos depositados como bicapas lipídicas cilíndricas en las paredes de los poros.

Este sistema microcompuesto es potencialmente útil para estudios de transiciones de fase de bicapas lipídicas cilíndricas en sistemas confinados.

Propuestas y perspectivas a futuro

La incorporación al laboratorio del IFIS-LITORAL de un nuevo material y línea de fabricación tanto de alúmina anódica porosa como del sistema de electrodeposición de metales diseñado y producido durante el presente trabajo de tesis abre múltiples trabajos a futuro. A continuación se mencionarán proyectos asociados que han ido surgiendo durante y hacia el final de la producción de esta tesis.

A fin de complementar y mejorar las estadísticas del estudio sobre la birrefringencia en membranas de alúmina porosa nanoestructurada, se planea conocer la orientación cristalina de una mayor cantidad de cristales del sustrato de aluminio sobre el que crece la alúmina. Luego de fabricar la membrana, mediante la caracterización de imágenes SEM de las regiones de alúmina cuya orientación cristalina del grano subyacente es conocida, se determinarán parámetros como el diámetro de poros, distancia entre poros y el grado de ordenamiento de los poros. Mediante el tratamiento de las imágenes, a través de un software, aplicando la transformada de Fourier en 2D, se caracterizará la periodicidad en la distribución de poros dentro de cada región de alúmina corroborando si existe una dependencia con la orientación cristalina del sustrato de aluminio sobre el que crece asociada a los valores de birrefringencia.

Con respecto al estudio de nanohilos de níquel depositados en alúmina porosa variando la temperatura mediante mediciones magnéticas y DRX, se proyecta fabricar nanohilos de diferentes diámetros y estudiar la anisotropía magnética variando la temperatura. A través de DRX, determinar si el comportamiento estudiado en esta tesis con respecto al coeficiente de expansión térmica de nanohilos de Ni en alúmina porosa posee una dependencia con el diámetro de estos.

Para corroborar de manera experimental la hipótesis, de que el comportamiento térmico de los nanohilos de Ni aislados de la matriz de AAPN es igual al masivo, son necesarias mediciones por DRX del coeficiente de expansión térmica de nanohilos de Ni aislados. Si la hipótesis es cierta, los nanohilos de Ni se comportan como sensores de deformación incrustados en la matriz de alúmina porosa. A su vez, se buscará medir el coeficiente de expansión térmica de las membranas de alúmina porosa por algún método óptico a fin de verificar los resultados encontrados.

Además, los resultados de XPS presentados en esta tesis para la determinación de la composición química de los nanohilos de níquel depositados en alúmina porosa son especulativos en base a estos ensayos preliminares, ya que no fue posible establecer la corriente por carga mediante la utilización de un patrón para ajustar los espectros correctamente. Se pretende realizar a futuro nuevas mediciones con XPS para determinar a qué corresponden los picos de los espectros medidos y complementar el estudio con un análisis profundo midiendo con MFM de muestras de alúmina porosa y níquel depositado con diferentes diámetros de poros. De esta manera se buscará caracterizar químicamente las muestras y luego por MFM observar si la respuesta magnética es distinta hacia los bordes del nanohilo, es decir la zona en contacto con las paredes de alúmina, dado que el hidróxido de níquel y el óxido de níquel no son ferromagnéticos.

Por otro lado, la fabricación de nanotubos de níquel en alúmina porosa incorporaría a nuestro material compuesto un tercer componente: aire. Un estudio interesante es determinar el comportamiento de este sistema con la temperatura.

Dada la versatilidad de las membranas de alúmina porosa, se procurará preparar matrices con poros escalonados, electrodepositar níquel y estudiar el comportamiento magnético de nanohilos cónicos.

Con respecto a la inserción de lípidos en silicio macroporoso, se pretende obtener multicapas de silicio macroporoso con espectros que posean características ópticas agudas, con capas de igual espesor óptico que conformen un cristal fotónico. El cambio de índice de refracción producido durante la transición de fase produce una traslación del espectro, que permitiría estudiar con gran sensibilidad el proceso de transición de fases de estas bicapas lipídicas confinadas, a través del corrimiento de las características espectrales debido a cambios de índice de refracción en función de la temperatura. El silicio macroporoso desordenado con poros tan grandes como los obtenidos en esta tesis, presenta efectos de dispersión que rompen la interferencia, lo que impide estudiar en forma sensible las variaciones de índice de refracción que ocurren durante las transformaciones de fase. Es por esto que obleas de silicio fueron premarcadas en Tarragona, para preparar silicio macroporoso con estructura ordenada de poros. De esa forma la dispersión es coherente y el orden de largo alcance permitirá obtener cristales fotónicos bidimensionales, que presenten las características agudas necesarias para obtener alta sensibilidad en el sensor.

LISTADO DE PUBLICACIONES ORIGINADAS

- L. Forzani, F.A. Garcés, R.D. Arce, P.M. Rodi, M.C.G. Passeggi, A.M. Gennaro, R.R. Koropecski, Nanocomposites based on ordered porous membranes to study lipid bilayers phase transition. *Anales AFA*, 25 (3) (2014) 108-115.
- L. Forzani; A.M. Gennaro; C.A. Ramos; R.R. Koropecski. Estudio del uso de los efectos magnetoelásticos en nanohilos de Ni embebidos en una matriz de alúmina porosa. *Memorias del 6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*, 2017. (ISBN 978-950-532-350-0)
- L.G. Cenchá, C. Antonio H, L. Forzani, R. Urteaga, and R.R. Koropecski. Optical performance of hybrid porous silicon–porous alumina multilayers. *Journal of Applied Physics* 123, 183101 (2018).
- X. León; A.M. Gennaro; P.M. Rodi; L. Forzani; M. Pacio; H. Juárez; E. Osorio; R.R. Koropecski. Formation of lipid bilayers on the pore walls of macro-porous silicon samples. *Thin Solid Films* 672, 120–125 (2019).
- L. Forzani, C. A. Ramos, E. Vassallo Brigneti, A. M. Gennaro, R. R. Koropecski. Negative thermal expansion of nanoporous anodic aluminum oxide membranes. *Appl. Phys. Lett.* En prensa (doi: 10.1063/1.5074083).
- L. Forzani, C.A. Ramos, A.M. Gennaro, and R.R. Koropecski. Magnetoelastic effects in Ni nanowires in freestanding porous alumina template (Enviado a *J. Appl. Phys.*).
- L. Forzani, C. Antonio Hernandez, L. Cenchá, R. Urteaga, H. Juárez Santiesteban, y R.R. Koropecski. On the birefringence of porous aluminum oxide (en proceso de escritura).

AGRADECIMIENTOS

Para la realización de esta tesis han colaborado tanto en mi formación, orientación y supervisión, así como en la participación de la misma, diferentes becarios e investigadores de alto nivel y enorme humildad. A todos ellos quiero dedicarles un sincero agradecimiento por tomar parte de su tiempo y por su eterna paciencia para capacitarme, ya que con sus aportes hicieron posible esta presentación.

A mi director Roberto R. Koropecski y co-directora Ana María Gennaro por la motivación y supervisión, por la guía constante, sus apreciados y relevantes aportes, críticas, comentarios y sugerencias durante el desarrollo de la misma.

A Raúl Urteaga por sus sugerencias y asistencia recibida, por su predisposición y colaboración desinteresada aportando el conocimiento y sus estudios.

A todos los becarios y compañeros de laboratorio, Luisa, Jorge C., Jorge N, Sindy, Ema, Pipe, Ariel, Vane, Leo, Marcos, Pedro, Maxi, que hicieron más ameno, familiar y divertido el paso por el doctorado.

Agradezco a Carlos A. Ramos, por recibirme en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas en Bariloche. Gracias a su gran colaboración e interés en mis muestras fue posible avanzar intensamente en el área de las mediciones magnéticas.

El mayor apoyo como siempre, vino de mi familia Vito, Leti, mamá y papá, al igual que mis amigas hermanas Delfi y Flo, y de mi compañero de vida Lucas, a todos ellos les estoy eternamente agradecida. Su compañía y contención fue fundamental en todo momento.

Este trabajo se realizó en el marco de un proyecto de investigación desarrollado en el Grupo de Física de Semiconductores Nanoestructurados del IFIS-LITORAL, financiado por la ANPCyT (proyecto PICT 2010 Bicentenario N° 0135 – proyecto PICT 2014 - 1683). Se contó con todo el equipamiento necesario en el laboratorio de Semiconductores Nanoestructurados del IFIS-Litoral.

Además se realizaron dos colaboraciones importantes. La primera en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas, en CNEA, Bariloche, Argentina, bajo la dirección de Carlos A. Ramos, financiado por ANPCyT - CONICET (proyectos PICT 2014 N° 1683 y PICT 2015-0883) y por SECTYP - Universidad Nacional de Cuyo. La segunda colaboración fue realizada en el Departamento de Ingeniería Electrónica de la Universidad Rovira i Virgili (URV), Tarragona, España, en el grupo de investigación de la URV, bajo la dirección de Lluís F. Marsal.