

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



**ESTRUCTURAS HÍBRIDAS DE SILICIO
POROSO Y METAL/ ÓXIDO DE METAL:
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
APLICACIONES EN BIOMEDICINA**

Memoria presentada por: **ÁLVARO MUÑOZ NOVAL**
Para optar al grado de: **DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS**
MADRID, MAYO DE 2011

Agradecimientos

Creo que la mayoría estará de acuerdo en que un trabajo de tesis es suma del trabajo de mucha gente, en el que al final el autor intenta sintetizar lo mejor posible toda la información obtenida. Por eso hay mucha gente a la que me gustaría agradecer el haber contribuido de una forma u otra a este trabajo. El lenguaje científico exige asepsia y objetividad, y así en este trabajo he intentado utilizar un lenguaje todo lo riguroso e impersonal posible. El presente apartado, los agradecimientos es la única excepción. Los que me conocen un poco mejor saben lo que me cuesta ponerme serio. Seguramente se sorprenderían de verme escribir este texto de manera tan formal. Para enumerar a las personas que me gustaría agradecer públicamente por haber contribuido oficial, extra oficial o “meta” oficialmente en este trabajo no voy a seguir ningún orden concreto y espero no olvidarme de demasiada gente (que lo haré, seguro)... si lo hago espero que me lo sepáis perdonar. No voy a ser breve, porque la ocasión lo merece.

En primer lugar, académicamente, no estaría ahora escribiendo esto si no hubiese estudiado (y terminado) Físicas en la “Complu”. Eso se lo debo a varios de los profesores que supieron gracias a su pasión por la física y un “gancho” especial resucitar el gusanillo por esta ciencia tan bonita (que en su momento casi se esfumó), entre ellos me gustaría destacar a Ricardo Brito, Luis G. Garay, Miki, Fernando Arqueros, Carmelo Gómez (ya sé que alguno se sorprenderá), Marina Ramón, etc. A otros excelentes profesores (y amigos) que han marcado mi vida y mi formación: Pilar F y Pilar P (y a Jorge y Alberto), María Jesús y Manolón. Además me gustaría agradecer especialmente al Dr. Tomás Calderón por haberme acogido y guiado en la etapa previa a este trabajo de tesis: Muchas gracias. Todos ellos, en este tiempo en el que lo público, y especialmente la educación pública, son atacados y desprestigiados, son ejemplos claros de la calidad docente y humana de la gente que compone la estructura. Ojalá singan muchos años formando a los futuros ciudadanos (y físicos).

A los Doctores Miguel Manso, Raúl Martín y Josefa P. Ruíz por ser mis directores. Por su amistad, enseñanzas y saber hacer. Nunca sabréis todo lo que os lo agradezco. En especial a Miguel, por haber sido mi mentor tanto en el ámbito científico como en el deportivo y un gran amigo. Al Dr. Vicente Torres (aka Vicente) por enseñarme prácticamente todo lo que sé sobre silico poroso. Por su infinita paciencia, por su fino sentido del humor y por traer cosas ricas de su tierra al laboratorio. A mis compis (y amigos) de laboratorio, sin excepciones, por ser grandes en ciencia y más en persona. De la parte física: Darío, Esther, Gonzalo, Jacobo y por supuestísimo Luis. A Beatriz Luna, por su sabiduría y su paciencia. En la parte biológica: muy especialmente a Vanessa, a Laura y a Carmen. También a Myriam, que ya es como de la casa. Al Profesor José Manuel Duart, por haber fundado y echado a correr el grupo BITE-UAM. A Elena por la alegría que transmite de forma natural. A la futura Doctora Mercedes Hernando, por toda su ayuda, por la (magistral) caracterización AFM, por su amistad y por su vitalidad.

A la Dra. Isabel Montero del ICMM (CSIC), por todos los experimentos XPS realizados para este trabajo de tesis, por sus consejos y experiencia científica, por su profesionalidad y por su encantadora forma de ser.

Al Dr. Miguel Ángel García del ICV (CSIC) por todo lo que me ha enseñado: desde magnetismo a plasmónica, pasando por radiación sincrotrón (y alguna cosa más, seguro); su colaboración, su apoyo y su amistad.

A los Doctores Pilar Herrero, Ángel Landa y Fernando Agulló, a Javier, María Jesús y Chusa del Instituto de Ciencia de Materiales por todo lo que me han enseñado de Microscopía, por haber preparado muestras, por su paciencia, por las charlas y por ser como son, estupendos. A la Doctora Laura Pascual, del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, por todo lo que me ha ayudado en llevar a buen puerto observaciones con MET.

A todo el "staff" del SIdI, destacando a Pascual y Luis, Mario y Noemí, Quique, Isi y Esperanza, Paco y Covadonga. Por su maestría, su arte, su simpatía y profesionalidad.

A Rubén García, al Dr. J.J. Serrano y Vicente Ferro. Por haberme dado pie a colaborar en proyectos tan interesantes. Por haber realizado la caracterización magnética que forma parte del presente trabajo.

A los Profesores K. Fukami y YH. Ogata, por su hospitalidad, su profesionalidad y todo lo que me han enseñado el tiempo que he tenido la oportunidad de trabajar con ellos. A mis compis en el IEA: Las, Tero, Ryo, Urata... *To Fukami Sensei and Ogata Sensei, for their hosting, professionalism and everything learned during the stay in their lab. To the fellows in the lab, for their friendship and kindness: Las, Tero, Kochan, Urachan...thank you for everything.*

A mis amigos, de los que pondré sólo algunos porque no quiero presumir. Por aguantarme en general, y desde el último año en particular, mis plantones, desconexiones, mis charlas "frikis" y muchas más cosas que jamás confesaré en público: David y María, Rebe e Isi, Marta y Óscar, Ana y Pepe, Virgi e Isra, Elenita, Rocío, Luis y Eduardo, Diana, Marco, Rafa, Anita, Aleks (andra), Jacobo, "Primo" Javi, Jean Bernard, David y Juanmi, Adrián, Fabián, Gustavo, Kike, Fer, Guille E., Juanma y Laura, Bonillo, Ule, Ángel Humanes, Juanito, Alberto, los Diegos... De la facultad especialmente a Guille, Isa, Juan Roa, Julia, Borjamón, Jorge Cazallas, Pablo Bursset, Pascu, Jorgito... después de coger aire, a Guada, Jose, Dani y Bea, Teresa y Sara, Carlos y Nacho, Jorge y Merche, JC, Gonza, Juanma, Lara, Raúl, Ciro, Santi, Alberto... ahora sí que tengo que parar. Espero tener tiempo a partir de ahora para veros mucho más a todos.

A Raquel especialmente, por todo y muy en concreto por aguantarme. Espero que sigamos muchísimo tiempo juntos para poder pagarte todo lo que te lo agradezco. A mis padres: Ana y Juan, por educarme, criarme, aguantarme, alimentarme (que no es poco), por quererme y por darme a mi hermano. A mi hermano Jorge y a Maribel. A mi familia en general, por aguantarme con mucha paciencia y quererme: Apilo y Apila, a mi abuela Paquita y a mi abuelo Manolo; a mis tíos, especialmente a mi madrina, a mis primos..... A Josemaría e Isabel, a Chema y Beatriz y Tequi, a Juanita y Pepe.

A Raquel y a mi familia



© El País y Forges.

... y también a Forges, con mucho agradecimiento...

**ESTRUCTURAS HÍBRIDAS DE SILICIO POROSO Y METAL/ ÓXIDO DE METAL.
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES EN BIOMEDICINA.**

Capítulo 1. Introducción. Motivaciones y Objetivos	1
1.1 Introducción	1
1.2 El silicio poroso como material en biomedicina. Biocompatibilidad	2
1.2.1 Biocompatibilidad del silicio y la sílice	3
1.2.2 Biocompatibilidad del silicio poroso	3
1.2.3 Química superficial del silicio poroso	4
1.2.4 Reacción del SiP en un entorno biológico	4
1.3 Aplicaciones y estado del arte	5
1.4 Obtención de estructuras híbridas de silicio poroso y metal/ óxido de metal	8
1.4.1 Electrodeposición de estructuras metal/ óxido de metal. Antecedentes y estado del arte	8
1.5 Sensores basados en la Resonancia de Plasmón superficial	9
1.6 Objetivos y estructura de la memoria	10
1.6.1 Objetivos	10
1.6.2 Estructura de la tesis	11
1.7 Referencias	12
Capítulo 2. Métodos experimentales de síntesis y técnicas de caracterización	19
2.1 Métodos de síntesis	19
2.1.1 Obtención de Silicio Poroso	19
2.1.2 Infiltración electroquímica de metales en matrices de silicio poroso	23
2.1.3 Proceso de obtención de partículas multifuncionales basadas en silicio poroso	29
2.2. Técnicas de caracterización	30
2.2.1 Caracterización óptica	30
2.2.2 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	31
2.2.3 Microscopía de Fuerzas atómicas (MFA)	32

2.2.4	Microscopía electrónica de Barrido de filamento termoiónico y de emisión de campo (MEB y MEBEC).Espectroscopía de rayos X por dispersión de electrones (EDX)	34
2.2.5	Microscopía Electrónica de transmisión (MET)	35
2.2.6	Espectroscopía de fotoemisión de electrones por Rayos X	36
2.2.7	Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS)	38
2.2.8	Ángulo de contacto estático en agua	46
2.2.9	Magnetometría de campo alternante (AGFM)	51
2.2.10	Difracción de Rayos X (DRX)	52
2.2.11	Retro dispersión de Rutherford (RBS)	53
2.3	Ensayos Biológicos	53
2.3.1	Cultivo celular	53
2.3.2	Test MTT de citotoxicidad	54
2.4	Referencias	56

Capítulo 3. Estructuras y propiedades físico químicas

	de las matrices de silicio poroso	61
3.1	Introducción	61
3.2	Control del espesor y porosidad de las capas de silicio poroso	62
3.2.1	Velocidad de la formación de las capas de silicio poroso	62
3.2.2	Estudio óptico de capas de silicio poroso. Porosidad relativa	64
3.3	Estudio morfológico de las capas de silicio poroso	65
3.4	Caracterización topográfica y carácter <i>hidrofóbico-hidrofílico</i>	68
3.4.1	Estructura superficial, rugosidad y dependencia con la corriente de anodización	68
3.4.2	Determinación del Ángulo de Young	68
3.4.3	Estudio de las superficies del silicio poroso	71
3.4.4	Determinación del régimen de mojado	74
3.4.5	Aproximación a través del modelo de Wenzel	75
3.5	Conclusiones	81
3.6	Referencias	82

Capítulo 4. Fisico-química de la degradación del silicio poroso en medios de interés biomédico	85
4.1 Introducción	85
4.2 Evolución química en distintos medios líquidos	85
4.2.1 Química superficial del silicio monocristalino estándar	86
4.2.2 Química superficial del silicio poroso recién fabricado	88
4.2.3 Efecto de los disolventes en la oxidación superficial del silicio poroso	90
4.2.4 Disolución piraña	95
4.3 Cinética de la evolución química superficial del silicio poroso sumergido en disoluciones tampón de fosfato salino (TFS)	98
4.3.1 Modificación del mojado de la superficie	104
4.3.2 Modificación de la luminiscencia	106
4.4 Conclusiones	109
4.5 Referencias	111
Capítulo 5. Estructuras híbridas de silicio poroso y Metal/ Óxido : cobalto y hierro	113
5.1 Introducción	113
5.2 Optimización del proceso de formación de estructuras Me-Me/O en silicio poroso	113
5.3 Propiedades magnéticas de las plantillas infiltradas	121
5.4 Análisis químico y estructural de los depósitos metal/óxido de metal infiltrados en las matrices de SiP	123
5.4.1 Multicapas de SiP infiltradas con cobalto	123
5.4.2 Matrices infiltradas con hierro. Estudio de las condiciones de preparación y tratamientos posteriores	129
5.5 Estudio de los núcleos metal/óxido de metal formados en las matrices de silicio poroso	133
5.6 Discusión y conclusiones	137
5.7 Referencias	140

Capítulo 6. Síntesis y caracterización de estructuras híbridas silicio poroso/oro	143
6.1 Introducción	143
6.2 Fabricación de estructuras híbridas silicio poroso-oro mediante reacciones de desplazamiento en matrices de silicio meso poroso	143
6.3 Nano estructuras de Au en matrices de silicio poroso. Fabricación de estructuras híbridas Au-SiP en matrices de silicio macro poroso	153
6.3.1 Preparación y caracterización de los sustratos	153
6.3.2 Electrodeposición de Au en matrices de silicio poroso Mecanismo de la electrodeposición	153
6.3.3 Fabricación de nanoestructuras a partir de matrices de SiP macroporosas: Propiedades ópticas	155
6.4 Entorno efectivo de las estructuras de Au	164
6.5 Discusión y Conclusiones	169
6.5 Referencias	172
Capítulo 7. Desarrollo de partículas multifuncionales para aplicaciones biomédicas	175
7.1 Introducción	175
7.2 Partículas multifuncionales	175
7.2.1 Fabricación de partículas multifuncionales	175
7.2.2 Caracterización de las partículas	176
7.3 Discusión y Conclusiones	181
7.4 Referencias	182
Capítulo 8. Conclusiones Finales y Perspectivas	183
8.1 Conclusiones generales	183
8.2 Perspectivas y líneas futuras	186
ANEXO I. Procedimiento experimental para la fabricación de matrices mesoporosas de SiP para la electrodeposición de estructuras de Au	189
ANEXO II. Simulaciones de los espectros de Resonancia de Plasmón de Superficie	191

LISTADO DE ACRÓNIMOS

Ángulo de Contacto	AC
Ángulo de Contacto en Agua	ACA
Ángulo de Contacto de Avance	ACAv
Ángulo de Contacto de Retroceso	ACRet
Ángulo de Contacto Estático	ACE
Histéresis del Ángulo de Contacto	H
Disolución Piraña	DP
Difracción de Rayos X	DRX
Difracción de Rayos X en Incidencia Rasante	DRX-IR
Energía de enlace	BE
Espectroscopía de Rayos X por dispersión de Electrones	EDX
Espectroscopía de Absorción de Rayos X	XAS
Espectroscopía de Absorción de Rayos X cerca del Borde	XANES
Espectroscopía de Absorción de Estructura Fina de Rayos X Extendida	EXAFS
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	FTIR
Espectroscopía de Rayos X de fotoelectrones	XPS
Espectroscopía de Resonancia de Plasmón Superficial	SPR
Espectroscopía de retro dispersión Rutherford	RBS
Función de distribución radial	FDR
Magnetometría de Campo Alternante	AGFM
Metal/Óxido de metal (estructuras)	Me/O
Microscopía electrónica de Barrido	MEB
Microscopía electrónica de Barrido por Emisión de Campo	MEBEC
Microscopía Electrónica de Transmisión	MET
Microscopía de Fuerzas atómicas	MFA
Nano partículas	NPs
Nano bastones	NBs
Polietilenglicol	PEG

Capítulo 1

Reacción de desplazamiento	RD
Silicio Poroso	SiP
Silicio Cristalino	Si
Tampón de fosfato salino	TFS

Acrónimos utilizados en la nomenclatura de las muestras

SiP-Co/Fe/Au	muestras de SiP infiltradas con cobalto/hierro/oro
SiP-Co/Fe#	ídem, el # indica la densidad de corriente de los pulsos utilizados durante la infiltración, salvo que se diga lo contrario la duración de los pulsos es de 20 segundos
SiP-Co/Fe#x#	ídem que la anterior, el segundo # indica el número de pulsos. Cuando no se indique se considera que se han aplicado 20 pulsos de la misma intensidad y duración.

Capítulo 1

Introducción. Motivaciones y Objetivos

1.1 Introducción

El desarrollo en las últimas décadas de la rama de los biomateriales dentro de la ciencia de materiales ha sido debido tanto a un nuevo enfoque de las terapias convencionales como al descubrimiento de nuevas estrategias en el tratamiento y curación de dolencias y patologías. Todo ello ha sido posible gracias a la integración pluridisciplinar de conocimientos y equipos humanos para trabajar en un mismo objetivo. La incorporación de nuevos procesos, herramientas y materiales, con una especial relevancia de las nanotecnologías, permite augurar el inicio de una nueva “Edad de Oro” de las Biociencias. La evolución de la rama de los biomateriales en sus primeras etapas ha conducido a la obtención de materiales cada vez menos agresivos con el organismo, pero no degradables. El desarrollo de materiales que una vez realizada su tarea puedan ser reabsorbidos por el organismo y eventualmente eliminados (biodegradables/ re absorbibles) es un aspecto muy investigado en la actualidad [2, 3]. Este es el objetivo de algunos estudios en el desarrollo de prótesis óseas y condrales [4, 5]. Más recientemente, gracias a un mejor conocimiento de los mecanismos que rigen la dinámica y química celular debido al desarrollo de la Biología Molecular, se ha comenzado a estudiar el desarrollo de materiales “Bio-activos”. Estos no sólo son capaces de sustituir, dado el caso, una función dentro del organismo, sino que son capaces de trabajar activamente en la recuperación de las funciones normales del organismo en el que son introducidos. Tal es el caso de los andamios cargados con factores celulares obtenidos a partir de células humanas [6-8]. Por otro lado, el

desarrollo llevado a cabo en este sentido ha dado lugar a un cambio en la legislación vigente relativa a este tipo de experimentación. Esto es una consecuencia lógica cuando se trata con materiales que poseen factores celulares o células mesenquimáticas, y cuyos efectos a medio/ largo plazo no están todavía comprendidos ni controlados. Así, los trasplantes de células autólogas o cualquier terapia avanzada en el que estén implicados productos derivados de células humanas, son ahora medicamentos en la legislación vigente [9-11]. Esto debe motivar nuevos esfuerzos en la fase de investigación, ya que se requiere ahora un control preciso del proceso y un conocimiento exhaustivo de todos los riesgos derivados de este tipo de terapias.

Dentro de los materiales Bio-activos pueden englobarse algunos tipos de nano partículas (NPs) utilizadas para el diseño y desarrollo de algunas terapias. Nos encontramos con un material que no sólo debe realizar el cometido para el que ha sido diseñado, sino que además debe ofrecer las suficientes garantías de biocompatibilidad y no toxicidad. Cuando llegamos a los límites de la nanotecnología nos encontramos con nuevos retos. No sólo en lo que se refiere a la comprensión de las propiedades físicas o químicas de la materia, sino en el efecto que tienen en los propios sistemas vivos. Así ha surgido una nueva rama de la toxicología, la "Nanobiotoxicología", enfocada a estudiar los mecanismos y propiedades toxicológicas de este tipo de materiales compuesto por estructuras de este rango de tamaños [12].

Dentro de la infinidad de biomateriales disponibles con escalabilidad al orden del nanómetro, el silicio poroso (SiP) es un material que ha demostrado su potencial en múltiples campos de la ciencia y la tecnología, destacando en el desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. El SiP ha demostrado su potencial en el ámbito de la nanotecnología, debido a que sus principales propiedades emergen de la escala nanométrica [13]. Como se verá a continuación, éste material ofrece un soporte ideal para la nanotecnología y el desarrollo simultáneo de aplicaciones biomédicas.

1.2 El Silicio Poroso como material en Biomedicina. Biocompatibilidad

Pese a que el SiP es un material descubierto hace más de 60 años, su primera utilización como biomaterial es más reciente y puede situarse a mediados de la década

de 1990 [14]. El SiP por otro lado, posee una gran cantidad de propiedades intrínsecas que hacen posible el desarrollo de aplicaciones muy variadas. Entre estas propiedades destacan:

1. Porosidad y superficie específica regulable.
2. Amplia gama de diseños de poro según el proceso de obtención.
3. Una alta reactividad superficial en los materiales frescos, que permite una fácil funcionalización química. Es posible pasivar la superficie mediante tratamientos químicos o térmicos.
4. Carácter semiconductor, que permite la utilización como agente reductor en reacciones químicas (i.e. deposición de metales) o su integración en dispositivos optoelectrónicos.
5. Propiedades luminiscentes (fotoluminiscencia, electroluminiscencia) dentro del rango visible.

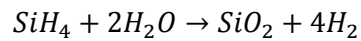
1.2.1 Biocompatibilidad del Si y SiO₂

El silicio es un elemento traza indispensable para la formación ósea y de los tejidos conectivos [15]. La biocompatibilidad del Silicio ha sido evaluada tanto en sistemas *in vitro* como *in vivo* para partículas, dispositivos e implantes [16-18]. Mientras que el Si cristalino no es un material con buenas propiedades biocompatibles, los resultados parecen coincidir en que la sílice es un material que no generan una respuesta negativa en el organismo, utilizándose en múltiples implantes protésicos [19]. En el caso de las nano partículas de SiO₂, aunque la toxicología parece también descartada, la nano toxicología es actualmente un tema sujeto a investigación [12, 20, 21].

1.2.2 Biocompatibilidad del SiP

Pese a la compatibilidad del Si y del sílice, la biocompatibilidad del SiP está sujeta a algunos matices ya que depende del estado en el que sea utilizado. El SiP recién sintetizado es rico en terminaciones Si-H (Si-H, Si-H₂ y Si-H₃) en su superficie. En estas condiciones es tóxico, como se ha demostrado en ensayos *in vitro* al generar reactivos oxigenados [22] debido a su alta reactividad. Se ha probado además que el Si-H puede falsear los resultados en test de citotoxicidad MTT (por ser un agente reductor del

reactivo MTT) [23]. Sin embargo, el SiP parcial o totalmente oxidado, y/o funcionalizado, ha demostrado ser un material biocompatible en numerosos ensayos y aplicaciones [22]. Debido a esta elevada reactividad el SiP se pasiva rápidamente en un entorno acuoso según el siguiente esquema de reacción química.



El SiP, tanto funcionalizado como sin funcionalizar, (parcial o totalmente oxidado) es un sustrato adecuado para el cultivo *in vitro* de varias líneas celulares que incluyen osteoblastos [24], hepatocitos [25] y neuronas [26]. El SiP también ha sido probado como material de implantes intraoculares [27]. En el caso de las partículas de SiP, de especial interés para el presente trabajo, la citotoxicidad depende tanto del grado de oxidación como de los tratamientos adicionales a los que han sido sometidas, su tamaño y de la concentración de las partículas [28, 29]. En concentraciones adecuadas y suministrado por vía intravenosa a ratones, el SiP también ha demostrado una buena biocompatibilidad *in vivo* [15], siendo eliminado tras 4 semanas sin provocar efectos anormales en el organismo de los animales. En algunos casos hasta se ha diseñado la utilización de partículas de SiP como aditivo alimentario para la adición de nutrientes y de medicamentos poco solubles [30, 31].

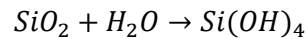
1.2.3 Química Superficial del SiP

Debido a que la superficie del SiP fresco presenta una monocapa nativa de Si-H, es altamente reactivo y fácilmente funcionalizable en los primeros minutos tras su síntesis. La oxidación de su superficie en contacto con la atmósfera, aunque le hacen perder reactividad, no anulan la capacidad de funcionalización mediante una gran variedad de compuestos (cloro y alcoxil silanos) [32, 33]. La luminiscencia, debido a la oxidación se ve desplazada a longitudes de onda más larga y la debida a la recombinación excitónica puede llegar a desaparecer [34]. El mismo efecto oxidativo genera la aparición de una emisión luminiscente en el rango azul debida a otros mecanismos [35].

1.2.4 Reacción del SiP en un entorno biológico

El SiP, al igual que el Si y la sílice altamente solubles en medios ácidos (como puede ser el medio celular o el plasma sanguíneo en el caso de medios biológicos). Esta

disolución genera ácido ortosilícico [36], única forma química del silicio biológicamente disponible para los animales superiores [37, 38] siguiendo la reacción.



En el caso del ser humano, la ingesta de bebidas de origen vegetal permite aumentar el contenido (en el agua mineral suele ser inferior a 10mg/l [38] y en la cerveza el contenido medio suele superar los 19 mg/l) [36]. El ácido silícico es estable en forma monomérica, pudiendo condensarse cuando se dan unas condiciones de pH y concentración determinadas [39]. Esto es aprovechado por algunos organismos, como las diatomeas, para formar las estructuras silíceas que las caracterizan. La salinidad del medio biológico o de otros medios acuosos de interés biológico no parece modificar la solubilidad de este compuesto [40]. Respecto a la cinética del Si(OH)_4 en el metabolismo humano, ha sido comprobado mediante ensayos clínicos con moléculas con el isótopo ^{32}Si que la vida media del compuesto en el interior del cuerpo es del orden de cientos de minutos; habiéndose determinado límites para la permanencia del Si en el cuerpo humano (absorbido por vía oral en forma de Si(OH)_4 de unas 48 horas) [41]. Debido a la alta superficie específica del SiP respecto a otros materiales basados en Si es de esperar que la tasa de disolución y liberación de Si(OH)_4 al medio sea mayor, pudiendo llegar a efectos citotóxicos [42-44]. A pesar de ello, diversos estudios apuntan a que esta cantidad puede ser metabolizada sin efectos adversos para el organismo [45-48].

1.3 Aplicaciones y estado del arte

Todas las propiedades intrínsecas del SiP, incluyendo su biocompatibilidad han motivado al desarrollo de dispositivos y terapias basados en este material. Las aplicaciones desarrolladas a partir del SiP más orientadas a la Biomedicina las englobaremos en 5 categorías principales.

1. Desarrollo de biosensores basados en SiP

Dentro de la categoría de los (bio) sensores podemos destacar los sensores interferométricos. Éstos utilizan capas delgadas de SiP con diversas configuraciones multicapa, en la mayoría de los casos para controlar la modulación de la luz. En general basan su funcionamiento en cambios en el espectro de Reflectancia de la capa

de SiP al reaccionar con el analito que se desea detectar [49]. También se han desarrollado sensores basados en la foto/electroluminiscencia. Se basan en el cambio en la emisión luminiscente, que procede del confinamiento cuántico de los nanocristales de Si, al adherirse moléculas a la superficie del SiP. En esta adhesión, las moléculas al ocupar un lugar de la superficie de los nanocristales crean una zona de no-recombinación excitónica, modificando la emisión luminiscente [50]. Sin embargo este tipo de sensores tienen varios inconvenientes, como la falta de selectividad y especificidad en la detección. Los sensores resistivos basan su funcionamiento en el cambio de la conductividad superficial y transversal del SiP al enlazarse compuestos en su superficie [51]. El desarrollo de este tipo de sensores requiere la fabricación de unos contactos eléctricos óptimos para la medida, la funcionalización de la superficie con moléculas conectoras (*linkers*) y la inmovilización de anticuerpos sobre la superficie funcionalizada para detectar patógenos (figura 1.1.a). Este tipo de sensores tiene la ventaja de la especificidad de la detección, junto a la cuantificación del elemento sensible. También es posible detectar otros compuestos orgánicos, como la glucosa (fig1.1.b).

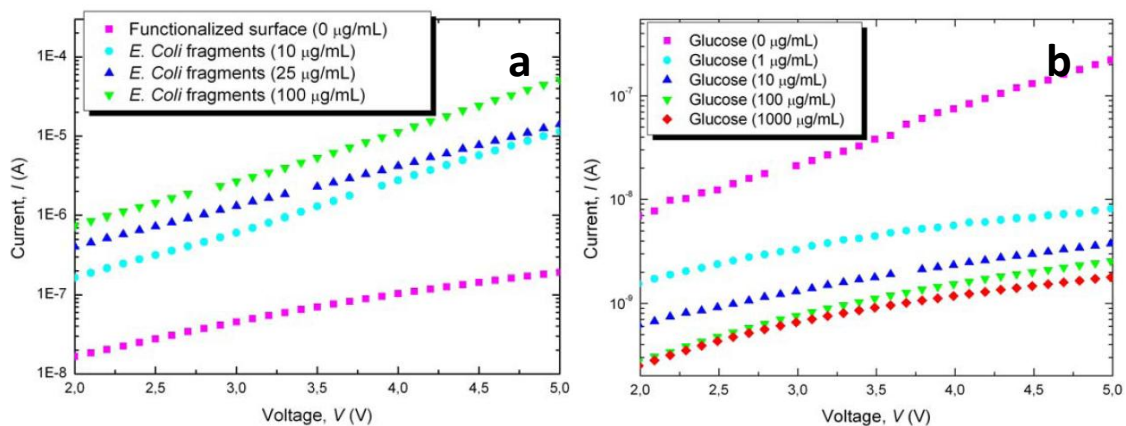


Figura 1.1. a) Curvas I-V del sensor basado en silicio poroso que permiten detectar la presencia de fragmentos de *E. Colli* presentes en el medio. Estas curvas además son sensibles a cambios en la concentración de los fragmentos en disolución. b) Curvas I-V que permiten detectar la concentración de glucosa en disolución mediante un sensor basado en silicio poroso. Las distintas concentraciones de glucosa generan curvas características propias. Extraído de [51].

2. Desarrollo de andamios celulares. Liberación de fármacos

Algunos grupos han desarrollado membranas de SiP con el objetivo de servir como soporte de implantes en terapia celular. El SiP ha probado su efectividad como

andamio biodegradable en tejidos del ojo, sirviendo como andamio a células corneales para ensayos *in vivo* [27]. También se han ensayado estas membranas como soporte para la carga con isótopos radiactivos en el tratamiento del cáncer [52].

El SiP también ha sido evaluado como sustrato para el estudio de la proliferación de células y neuronas animales. El SiP funcionalizado con grupos amino [53] ha demostrado cuantitativamente la proliferación de células mesenquimáticas humanas procedentes de célula ósea sobre su superficie. En la proliferación de neuronas de rata (B50) ha demostrado ser el sustrato con base de silicio frente al que las B50 presentan mayor viabilidad, abriendo la posibilidad de diseñar dispositivos microelectrónicos integrando este tipo de células [46, 54].

3. Desarrollo de sustratos bioactivos

En este bloque se engloban todas las aplicaciones en las que se puede utilizar el SiP como soporte físico en el desarrollo de estudios biomoleculares. Es decir, en los que el SiP es una herramienta de investigación biológica como soporte para Proteómica y reacciones bioquímicas. La porosidad controlable y alta superficie específica son ideales para el diseño de bio reactores. Por ejemplo, se ha aplicado la porosificación en bioreactores de Si para aumentar la superficie específica en los mismos [55].

4. Desarrollo de nano/micro partículas basadas en SiP

El silicio poroso también ha sido utilizado para la obtención de partículas con el objetivo de desarrollar aplicaciones biomedicas. La estrategia más sencilla y extendida es la fabricación de una capa de SiP y la posterior extracción y pulverización por ultrasonidos [58]. Aunque existen métodos mucho más elaborados que permiten un control del tamaño y de la dispersión de las partículas, como la litografía física o química [59, 60]. Asimismo las aplicaciones para las que han sido evaluadas son diversas, pero destaca su uso como agente para la liberación controlada o sostenida de fármacos y medicamentos insolubles [31], como marcador celular (*cell tracker*) en aplicaciones *in vitro* [59, 60], o incluso en aplicaciones mixtas [29]. También han sido evaluadas su *funcionabilidad* como agentes de termoterapia [61] y como vehículos de isótopos y fármacos en terapias localizadas contra el cáncer [29]. Algunos grupos

investigan su viabilidad como aditivos alimentarios para la adición de componentes insolubles [16].

5. Desarrollo de otros materiales mixtos con SiP

Algunos grupos han desarrollado materiales con fines protésicos basados en polímeros, como la policaprolactona (PCL), en el que embeben partículas de SiP [62]. El papel del SiP en este tipo de materiales compuestos es el de servir de fuente de ácido silícico que promueve el crecimiento y la regeneración osteocondral [63]. Ambos materiales serían reabsorbidos una vez cumplida la misión de soporte. Otros grupos han desarrollado materiales con fines similares, creando sustratos mixtos de SiP con hidroxiapatita (HAP) a los que han añadido medicamentos para su liberación controlada [14, 62-64].

1.4 Obtención de estructuras híbridas silicio poroso y metal/Óxido de Metal.

Parte del objetivo de este trabajo de tesis es obtener estructuras híbridas SiP-metal/óxido de metal a partir de matrices de SiP. Como punto de partida, se hace un breve repaso al estado del arte en lo que a electrodeposición de estructuras metálicas sobre Si y SiP se refiere.

1.4.1 Electrodeposición de estructuras Me/ O. Antecedentes y estado del arte.

La primera fabricación de nano estructuras para la obtención de contactos eléctricos fue realizada por un grupo de IBM en 1997 (nano hilos de cobre) mediante electrodeposición húmeda [65]. A partir de entonces se ha empezado a prestar atención a la electrodeposición como método de fabricación de nano estructuras metálicas. La idoneidad del silicio como sustrato para esta técnica se basa en la posibilidad de estructurarlo (hasta la escala nanométrica), superficial e internamente. Además el Si es soluble en soluciones alcalinas y ácidas, permitiendo generar así gran variedad de plantillas, que permitan un control nanométrico de las estructuras generadas (como polímeros y alúmina porosa [66]). Además, el silicio debido a su naturaleza semiconductor ofrece la posibilidad de realizar (con limitaciones) procesos de

electrodeposición sin corriente aplicada [67-69] y la integración con la tecnología semiconductor actual.

1.5 Sensores basados en la Resonancia de Plasmón Superficial

La resonancia de plasmón es un fenómeno óptico propio de la interacción entre la luz y finas láminas (del orden de decenas de nm) o nano estructuras metálicas [70, 71]. En concreto para el caso de las nano estructuras, el modelo de Mie [72] supone que la interacción de la luz con estructuras metálicas del orden de nanómetros da lugar a una oscilación colectiva de los electrones libres del metal. Esta oscilación está en resonancia con el campo electromagnético de la onda de luz originando un dipolo en la nano estructura. La longitud de onda del rango visible, del orden de 500 nm, debe ser suficientemente grande respecto al tamaño de las estructuras metálicas con las que interactúa. De este modo, la estructura “ve” una cierta homogeneidad en el frente de onda y se podrá describir la repolarización de los electrones en la superficie de la estructura como dipolar. Estructuras mayores darían lugar a descripciones mucho más complejas de la polarización (habría que utilizar descripciones multipolares, quizá distribuciones) que pueden o no generar la resonancia. El caso más sencillo en el que podemos observar este fenómeno se da para una partícula esférica del orden de unos pocos nanómetros. La polarizabilidad de esta partícula:

$$\alpha = 3V\epsilon_0 \left(\frac{\epsilon - \epsilon_{med}}{\epsilon + 2\epsilon_{med}} \right)$$

Donde V es el volumen de la partícula ($4\pi R^3/3$), ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío, $\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega)$ la función dieléctrica del metal, dependiente de la frecuencia y ϵ_m la constante dieléctrica del medio en el que se encuentra embebida. En los metales, para frecuencias electromagnéticas en torno a una frecuencia característica de cada metal, existe un fenómeno de resonancia en el cual $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$ que se conoce como la resonancia de plasmón superficial. Para algunos metales como el Au, Ag o Cu esta frecuencia se da en el rango visible por lo que son candidatos perfectos para el desarrollo de aplicaciones ópticas en este rango de frecuencias. Este incremento de varios órdenes de magnitud de la polarizabilidad da lugar a una absorción y difusión de la luz por parte de las estructuras metálicas enormemente incrementadas en la frecuencia de resonancia. El hecho de que la frecuencia de resonancia dependa tanto

del metal del que estén compuestas las estructuras, como de su tamaño, forma, medio en el que estén embebidas e incluso de la interacción entre las partículas por cercanía, ofrecen la posibilidad de diseñar dispositivos sensores muy selectivos.

En el campo de los biomateriales, el desarrollar dispositivos sensores basados en SPR permite una alta sensibilidad, pero implica adaptar la especificidad del elemento sensible. Partiendo de un metal con respuesta plasmónica (en lámina delgada, nano estructurado o nano particulado) se pueden tomar diversas estrategias de funcionalización de la superficie con el fin de fijar distintas biomoléculas (i.e. proteínas [73, 74]). Frecuentemente se escogen complejos que permitan una especificidad en la afinidad por el elemento que se desea detectar [75-78] (i.e. anticuerpos específicos para el reconocimiento del antígeno correspondiente, receptores de membrana, etc.). De esta manera, ya que la SPR es sensible a los cambios en la superficie del metal, los cambios en el sistema se verán reflejados en la señal observada. El diseñar estructuras con respuesta plasmónica mediante el uso del SiP está motivado por la posibilidad de utilizar el SiP como un sustrato y matriz, además de permitir su utilización como molde para la electrodeposición de nano estructuras de metales nobles en su interior [69]. Esta nano estructuración sería de esperar que ofreciese una mayor superficie específica a la hora de fijar compuestos que otras configuraciones ya existentes [73-78]. Un desafío añadido al desarrollo de este tipo de sensores se encuentra en la obtención de dispositivos de estado sólido que permitan multidetección, ya que ofrecen resolución espacial como ventaja respecto a los sistemas líquidos. La multidetección implica que un mismo dispositivo sea sensible a múltiples analitos. Como estrategia para abordar este problema se propone la obtención de estructuras plasmónicas en sustratos sólidos.

1.6 Objetivos y estructura de la memoria

1.6.1 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo ha sido el desarrollo y caracterización de materiales híbridos SiP-Me/O para el posterior desarrollo de aplicaciones centradas en la Biomedicina. Por un lado el objetivo ha sido desarrollar partículas con propiedades magnéticas basadas en SiP que presenten una alta biocompatibilidad para su posible

aplicación como herramienta en Biología Molecular. Por el otro, el objetivo de electrodepositar el Au en el interior del SiP es intentar obtener un dispositivo SPR formado por nano estructuras de Au en el interior de la matriz porosa. De estas nano estructuras, controlando la forma y distribución de tamaños, es posible obtener fenómenos de resonancia de plasmón superficial y con ello la base para obtener un sensor basado en este fenómeno.

1.6.2 Estructura de la tesis

En el Capítulo 2 se explicarán los métodos experimentales de síntesis de las muestras y los parámetros de fabricación. También se enumeran y explican brevemente los fundamentos de las técnicas de caracterización, además de darse las especificaciones técnicas de los aparatos y los parámetros y condiciones de las distintas medidas.

En el Capítulo 3 se estudian brevemente las propiedades estructurales y de superficie del SiP; enfocando este estudio a la físico química de la interacción agua-superficie y cómo se relaciona con la nano estructura. En el Capítulo 4 se estudia de la físico-química de la degradación del SiP en electrolitos fisiológicos y cómo afecta esta degradación a algunas de sus propiedades.

Durante el Capítulo 5 se resume el proceso de caracterización y optimización de las estructuras híbridas SiP-Me/O, centrando el estudio de la electrodeposición en dos metales de transición, el hierro y el cobalto. Por otro lado, en el Capítulo 6 se verá el desarrollo y caracterización de estructuras híbridas SiP-Au obtenidas por dos métodos, la electrodeposición catódica y la electrodeposición por reacción de desplazamiento. También en este capítulo se caracterizarán las propiedades ópticas de las estructuras obtenidas. Finalmente, en el Capítulo 7 se evaluarán los resultados obtenidos en el desarrollo de partículas magnéticas basadas en SiP como aplicación de las estructuras obtenidas en el Capítulo 5.

En el Capítulo 8 se resumen las conclusiones finales a las que se han llegado en esta tesis y se discuten las perspectivas futuras de investigación relacionadas con este trabajo.

1.7 Referencias

1. R Sastre, S de Aza, J San Román. "Biomateriales". Ed Faenza, Italia (2004).
2. F Formosa C Satriano J P García Ruiz, I Montero, M Manso Silván, G Marletta. "Application of hybrid agarose-aminosilane gels to the biofunctionalization of honeycombstructured polycaprolactone scaffolds". *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 448.
3. M. Lebourg J. Suay Antón J. L. Gomez Ribelles. "Hybrid structure in PCL-HAp scaffold resulting from biomimetic apatite growth". *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 21 (2010) 33.
4. CKS Pillai; CP Sharma. "Absorbable Polymeric Surgical Sutures: Chemistry, Production, Properties, Biodegradability, and Performance". *J. Biomat. Appl.* 25 (2010) 291
5. TB Ren CH Cao G Wang et al. "Absorbable Guided Tissue Regeneration Membranes". *Prog. Chem.* 22 (2010) 179.
6. TA. Holland EWH Bodde VMJI Cuijpers, LS. Baggett Y Tabata , AG Mikos and J A Jansen. "Degradable hydrogel scaffolds for in vivo delivery of single and dualgrowth factors in cartilage repair". *OsteoArthritis and Cartilage* 15 (2007) 187.
7. MM Murray; KP Spindler; C Devin, BS Snyder; J Muller; M Takahashi; P Ballard; LB Nanney; D Zurakowski. "Use of a Collagen-Platelet Rich Plasma Scaffold to Stimulate Healing of a Central Defect in the Canine ACL". *J. Orthop Res.* (2006)820
8. FM Chen; M Zhang; ZF Wu. "Toward delivery of multiple growth factors in tissue engineering" *Biomaterials.* 31 (2010) 6279
9. Ley medicamento . 27 julio 2006 BOE núm. 178. 13554
10. Anexo a la ley del medicamento. 7 noviembre 2007 BOE núm. 267. 19249
11. Modificación a la ley del medicamento. 5 de mayo de 2010 núm 109. 39804
12. MC Garnett and Kallinteri. "Nanomedicines and nanotoxicology: some physiological principles". *Occup. Med.*56 (2006) 307.
13. O Bisi S Ossicini L Pavesi. "Porous Silicon as a quantum sponge structure for optoelectrical application". *Surf. Sci. Rep.* 38 (2000) 1.
14. LT Canham. "Bioactive Silicon Structure fabrication through nanoetching techniques". *Adv Matter.* 7 (1995)1033.
15. R Jugdaohsingh. "Silicon and bone health". *J. Nutr. Health Aging.*11 (2007) 99.
16. L T Canham. "Nanoscale semiconducting silicon as a nutritional food additive". *Nanotechnology.* 18 (2007) 185704.
17. G Voskericiana, MS Shivea, RS. Shawgoc, H von Recum. "Biocompatibility and biofouling of MEMS drug delivery devices". *Biomaterials* 24 (2003) 1959.

18. JM. Andersona, MJ. Cimac, R Langere. "Biocompatibility and biofouling of MEMS drug delivery devices". *Biomaterials*. 24 (2003) 1959.
19. LL Hench J Wilson. "Biocompatibility of silicates for medical uses". *Silicon Biochemistry* 121 (1986) 231.
20. EE Connor, J Mwamuka, A Gole, CJ Murphy and MD Wyatt. "Gold nanoparticles are taken up by human cells but do not cause acute cytotoxicity". *Small*. 1 (2005) 325.
21. T Morishige, Y Yoshioka, H Inakura, A Tanabe, X Yao, S Tsunoda, Y Tsutsumi, Y Mukai, N Okada, S Nakagawa. "Cytotoxicity of amorphous silica particles against macrophage-like THP-1 cells depends on particle-size and surface properties". *Pharmazie*. 65 (2010) 596.
22. SP Low, KA. Williams, LT Canham, NH. Voelcker. "Generation of reactive oxygen species from porous silicon microparticles in cell culture medium". *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 93 (2010)1124.
23. T Laaksonen, H Santos, H Vihola, J Salonen, J Riikonen, T Heikkilä, L Peltonen, N Kumar, DY Murzin, Vesa-Pekka Lehto and J Hirvonen. "Failure of MTT as a Toxicity Testing Agent for Mesoporous Silicon Microparticles". *Chem. Res. Toxicol.* 20 (2007) 1913.
24. Whitehead MA, Fan D, Mukherjee P, Akkaraju GR, Canham LT, Coffey JL. (2008) "High-porosity poly(epsilon-caprolactone)/mesoporous silicon scaffolds: calcium phosphate deposition and biological response to bone precursor cells". *Tissue Engineering Part A*. 14 (2008) 195.
25. SD Alvarez, AM Derfus, MP Schwartz, SN Bhatia, MJ Sailor (2008) "The compatibility of hepatocytes with chemically modified porous silicon with reference to in vitro biosensors". *Biomaterials*. 30 (2008) 26.
26. F Johansson , M Kanje, CE Linsmeier, L Wallman. "The influence of porous silicon on axonal outgrowth in vitro". *IEEE Trans. Biomed. Eng.*. 55 (2008) 1447.
27. SP Low, NH. Voelcker, LT Canham, KA. Williams. "The biocompatibility of porous silicon in tissues of the eye". *Biomaterials*. 30 (2009) 2873.
28. HA. Santos, J Riikonen, J Salonen, E Mäkilä, T Heikkilä, T Laaksonen, L Peltonen, Vesa-Pekka Lehto, J Hirvonen. "In vitro cytotoxicity of porous silicon microparticles: Effect of the particle concentration, surface chemistry and size". *Acta Biomaterialia*. 6 (2010) 2721.
29. RE. Serda, B Godin, E Blanco, C Chiappini, M Ferrari. "Multi-stage delivery nano-particle systems for therapeutic applications". *Biochimica et Biophysica Acta* 1810 (2011) 317.
30. JH Park, L Gu, G von Maltzahn, E Ruoslahti, SN. Bhatia and MJ. Sailor. "Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications". *Nature Materials*. 8 (2009) 331.
31. F Wang, H Hui, TJ. Barnes, C Barnett, and CA. Prestidge. "Oxidized Mesoporous Silicon Microparticles for Improved Oral Delivery of Poorly Soluble Drugs". *Mol. Pharmacol.* 7 (2007) 227.

Capítulo 1

32. RC Anderson, RS Muller, CW Tobias. "Chemical Surface Modification of Porous Silicon". *J. Electrochem. Soc.* 149 (1993)1393.
33. JH Song, MJ Sailor. "Chemical modification of crystalline porous silicon surfaces". *Comments Inorg. Chem.* 21 (1999) 69.
34. AG Cullis, LT Canhan, PDJ Calcott. "The Structural and luminescence properties of porous silicon". *J. App. Phys.* 82 (1997) 909.
35. LT Canham. "Silicon Quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers" *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046.
36. S Sripanyakorn, R Jugdaohsingh, H Elliott, C Walker, P Mehta, S Shoukru, RPH Thompson, JJ Powell. "The silicon content of beer and its bioavailability in healthy volunteers". *Brit. J. Nutr.* 91 (2004) 403.
37. S Sripanyakorn, R Jugdaohsingh, RPH Thompson, JJ Powell. "Dietary silicon and bone health". *Nutrition Bulletin* 30 (2005) 222.
38. S Giammarioli, M Mosca, E Sanzini. "Silicon content of Italian mineral waters and its contribution to daily intake". *J Food Sci.* 70 (2006) 501.
39. IA Kashutina, VV Potapov, OV Shulga, AO Sadovnikova, VN Kashpura, VA Gorbach, GM Min. "Polycondensation kinetics of orthosilicic acid in hydrothermal solutions". *Proceedings 33rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering.* 2008.
40. MM Piryutko. "The solubility of silicic acid in salt solutions". *Russ. Chem. Bull.* 8 (1959) 355.
41. JF Popplewell et al. "Kinetics of uptake and elimination of silicic acid by a human subject: A novel application of ^{32}Si and accelerator mass spectrometry". *J. Inorg. Biochem.* 69 (1998) 177.
42. K Kawanabe, T Yamamuro, S Kotani, T Nakamura. "Acute nephrotoxicity as an adverse effect after intraperitoneal injection of massive amounts of bioactive ceramic powders in mice and rats". *J. Biomed. Mater. Res.* 26 (1992) 209.
43. AA Gorustovich, AJ Monserrat, MB Guglielmotti, RL Cabrini. "Effects of intraosseous implantation of silica-based bioactive glass particles on rat kidney under experimental renal failure". *J. Biomater. Appl.* 21 (2007) 431.
44. W Lai, J Garino, C Flaitz, P Ducheyne. "Excretion of resorption products from bioactive glass implanted in rabbit muscle". *J. Biomed. Mater. Res. A*. 75 (2005) 398.
45. AB Foraker, RJ Walczak, MH Cohen, TA Boiarski, CF Grove, PW Swaan. "Microfabricated porous silicon particles enhance paracellular delivery of insulin across intestinal Caco-2 cell monolayers". *Pharm. Res.* 20 (2003) 110.
46. SC Bayliss, PJ Harris, LD Buckberry, C Rousseau. "Phosphate and cell growth on nanostructured semiconductors". *J. Mat. Sci. Lett.* 16 (1997) 737.

47. SC Bayliss, R Heald, DI Fletcher, LD Buckberry. "The culture of mammalian cells on nanostructured silicon". *Adv. Mater.* 11 (1999) 318.
48. LT Canham, MP Stewart, JM Buriak et al. "Derivatized porous silicon mirrors: implantable optical components with slow resorbability". *Phys. Status Solidi A* 182 (2000) 521.
49. T Jalkanen, V Torres-Costa, J Salonen, Mkoorkqvist, E Makila, JM Martínez-Duart, and Vesa-Pekka Lehto. "Optical gas sensing properties of thermally hydrocarbonized porous silicon Bragg reflectors". *Opt. Express.* 17 (2009) 5446.
50. VM Starodub LL Fedorenko AP Sisetskiy NF Stadorub. "Control of myoglobin level in a solution by an immune sensor based on the photoluminescence of porous Silicon". *Sens Actuators. B* 1999 58 (1999) 409.
51. G Recio-Sánchez, V Torres-Costa, M Manso, D Gallach, J López-García and RJ. Martín-Palma. "Towards the Development of Electrical Biosensors Based on Nanostructured Porous Silicon". *Materials* 3 (2010) 755.
52. A Goh, A Chung, R Lo et al. "A novel approach to brachytherapy in hepatocellular carcinoma using a phosphorus32 (32P) brachytherapy delivery device — a first-in-man study". *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.* 67 (2007) 786.
53. M Arroyo-Hernandez, J Perez-Rigueiro, M Manso-Silvan, JM Martínez-Duart. "Bioactivity test for amine-based functionalized meso- and macro-porous silicon substrates". *Mat. Sci. Eng. C- Biomimetic and Supramolecular Systems.* 27 (2007) 1211.
54. P Heiduschka, S Thanos. "Implantable bioelectronic interfaces for lost nerve functions". *Prog. Neurobiol.* 55 (1998) 433.
55. J Drott, L Rosengren, K Lindstrom, T Laurell. "Porous silicon as the carrier matrix in microstructured enzyme reactors yielding high enzyme activities". *J. Micromech. Microeng.* 7 (1997) 14.
56. EJ Teo, MBH Breese, EP Tavernier, AA. Bettiol, F Watt, MH. Liu and DJ. Blackwood. "Three-dimensional microfabrication in bulk silicon using high-energy protons". *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004)3202.
57. EJ Teo, D Mangaiyarkarasi, MBH. Breese, AA. Bettiol, DJ. Blackwood. "Controlled intensity emission from patterned porous silicon using focused proton beam irradiation" *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4370.
58. RA Bley, SM. Kauzlarich, JE. Davis, and HWH. Lee. "Characterization of Silicon Nanoparticles Prepared from Porous Silicon". *Chem. Mater.* 8 (1996) 1881.

59. E Tasciotti, XW Liu, R Bhavane, K Plant, AD Leonard, K Price, MMC Cheng, P Decuzzi, JM Tour, F Robertson and M Ferrari. "Mesoporous silicon particles as a multistage delivery system for imaging and therapeutic applications". *Nature nanotechnology*. 3 (2008) 151.
60. RE Serda, J Gu, RC Bhavane, XW Liu, C Chiappini, P Decuzzi M Ferrari. "The association of silicon microparticles with endothelial cells in drug delivery to the vasculature". *Biomaterials*. 30 (2009)2440.
61. C Lee, H Kim, C Hong et al. "Porous silicon as an agent for cancer thermotherapy based on near-infrared light irradiation". *J. Mat. Chem*. 18 (2008) 4790.
62. "Porous Silicon – Polycaprolactone Composites for Orthopaedic Tissue Engineering". James Henstock. Tesis Doctoral. University of Nottingham (2009).
63. AP Bowditch, K Waters, H Gale, D Rice, EAM Scott, LT Canham, CL Reeves, A Loni, TI Cos. "In-vivo assessment of tissue compatibility and calcification of bulk and porous silicon". *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. 536 (1999) 149.
64. X Li, JL Coffey, YD Chen, RF Pinnizzotto, J Newey, LT Canham. "Transition metal complex-doped hydroxyapatite layers on porous silicon". *J. Am. Chem. Soc*. 120 (1998) 11706.
65. PC Andrecacos, C Uzoh, JO Dukovic, J Horkans, H Deligianni Damascene "Copper electroplating for chip interconnections". *IBM. J. Res. Dev*. 42(1998) 567.
66. T Whitney, PC Searson, JS Jiang, CL Chien "Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires". *Science*. 261 (1993) 1316
67. Q Huang, H Deligianni, LT Romankiw. "Electrodeposition of gold on silicon nucleation and growth phenomena J Electrochem Soc 153 (2006) C332.
68. E Budevski, G Staikov, WJ Lorenz "Electrochemical phase formation and growth". Weinheim VCH (1996) 294.
69. YH Ogata, K Kobayashi, M Motoyama. *Electrochemical metal deposition on silicon. Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 10 (2006) 163.
70. MC Daniel, D Astruc. "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology". *Chem. Rev*. 104 (2004) 293.
71. MJ Kerker. "The optics of colloidal silver: something old and something new" *J. Colloid Interface Sci*. 105 (1985) 297.
72. U Kreibig, M Vollmer. "Optical properties of metal clusters". Springer. Berlin (1995).
73. Z Salamon, HA Macleod, G Tollin. "Surface resonance spectroscopy as a tool for investigating the biochemical and biophysical properties of membrane proteins systems I: Theoretical Aspects & II: Application to biological systems". *Biochimica et Biophysica Acta* 1331 (1997) 117.

74. PK Jain, X Huang, IH El-Sayed, MA El-Sayed. "Review of some interesting surface plasmas resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems". *Plasmonics*. 2 (2007) 107.
75. J Ladd, H Lu, AD Taylor, V Goodell, ML Disis, S Jiang. "Direct detection of carcinogenic antigens in a clinical human serum samples using a surface Plasmon resonance sensor". *Col. Surf B: Biointerfaces* 70 (2009)1-6.
76. J Ladd, AD Taylor, M Piliarik, J Homola, S Jiang. "Label-free detection of cancer biomarker candidates using surface Plasmon resonance imaging" *Anal. Bioanal. Chem.* 393 (2009) 1157.
77. D Song, Y Mu, X Liu, L Zhao, H Zhang, Q Jin. "An optical immunosensor based on surface Plasmon resonance for determination of bFGF". *Microchem. Jour.* 74 (2003) 93.
78. Y Sato, K Fujimoto, H Kawaguchi. "Detection of a K-ras point mutation employing peptide nucleic acid at the surface of a SPR biosensor". *Col. Surf. B: Biointerfaces* 27 (2003)23.

Capítulo 2

Métodos experimentales de síntesis y técnicas de caracterización

2.1 Métodos de síntesis

2.1.1 Obtención de silicio poroso

Mecanismo de formación del silicio poroso [1-4].

Una oblea de Si mono cristalino posee en su superficie una capa pasivante compuesta por SiO_2 . En contacto con una disolución de HF, esta capa es rápidamente disuelta, quedando los átomos de silicio de la superficie pasivados mediante enlaces con H. El modelo más aceptado para el mecanismo de formación de SiP se debe a Allongue [1] (ver esquema en la figura 2.1). En el primer paso el enlace Si-H se disuelve en presencia del agua mediante la inyección de dos huecos, siendo sustituido por un enlace Si-OH. A continuación un ión F sustituye al grupo OH formando un enlace Si-F. Debido a la alta electronegatividad del F, se induce una fuerte polarización en el átomo de Si, debilitándose su enlace con los átomos vecinos de la red (Si). Estos enlaces son entonces atacados por una molécula de H_2O o de HF rompiendo el enlace Si-Si y sustituyéndolo por un enlace Si-OH (paso 1) o un enlace Si-F (paso 3). El átomo arrancado deja un enlace libre que se pasiva por asociación con protones Si-H. El proceso se repite secuencialmente. El último paso ocurre con el complejo de Si ya en disolución, y desencadena una liberación de H_2 .

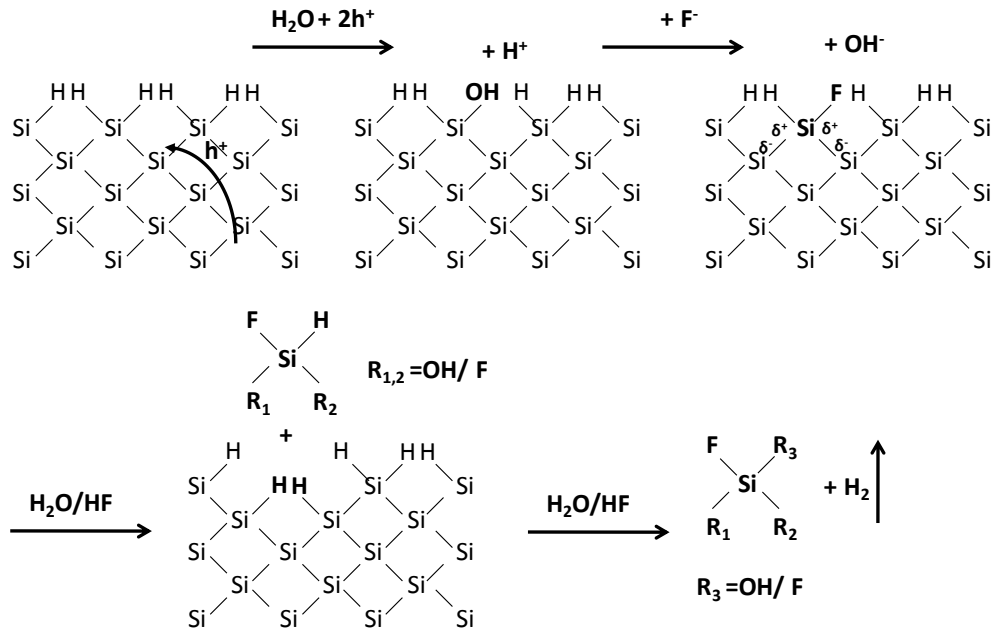


Figura 2.1. Mecanismo de formación del SiP por anodización en HF/H₂O, adaptado de [1].

En este mecanismo, la formación de los poros depende de la inyección de huecos (h⁺) en el sistema. En una disolución de ácido fluorhídrico, los iones flúor (F⁻) reaccionan preferentemente con el Silicio comportándose como una unión Schottky, en la que los huecos llegan al electrolito superando una barrera de potencial de la zona de carga por efecto termoiónico [2]. Al formarse las semillas de los poros, los huecos se concentran en el fondo de estas semillas, disminuyendo la barrera de potencial, con lo que se favorece la reacción de ataque en estas zonas. Por otro lado, la estructura de silicio remanente, al volverse más resistiva una vez desprovista de portadores [3], limita este ataque a las paredes del poro favoreciendo el crecimiento en profundidad. Esto hace posible que se puedan obtener capas de SiP homogéneas y multicapas de distinta porosidad variando la densidad de corriente aplicada.

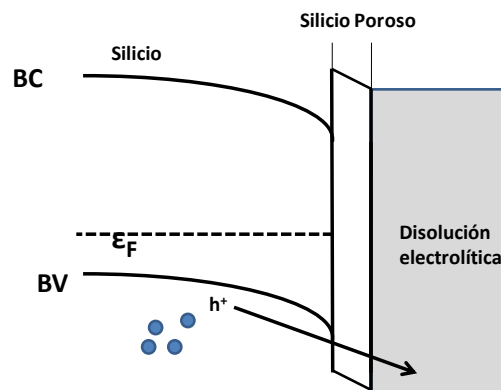


Figura 2.2. Esquema de bandas de la intercara Si/SiP/electrolito durante el ataque electroquímico, adaptado de [5].

Esta disolución de la estructura produce que se forme una matriz de silicio amorfo en cuyo interior se alojan cristales de silicio. La disolución de la estructura lleva a la reducción de las dimensiones de los cristales hasta tamaños nanométricos, con lo que se ensancha el gap del silicio por efecto de confinamiento cuántico [6]. Este ensanchamiento se hace apreciable cuando el tamaño de las estructuras se hace menor que el radio de Bohr del excitón (del orden de 6 nm en el caso del Si).

Cuando la corriente de anodización es alta, la corriente de portadores inyectados puede ser superior a la velocidad de infiltración de F^- dentro del poro. En este caso las paredes comenzarán a disolverse también (figura 2.4.) En esta condición se dice que se ha superado el umbral de electropulido (J_E) [7].

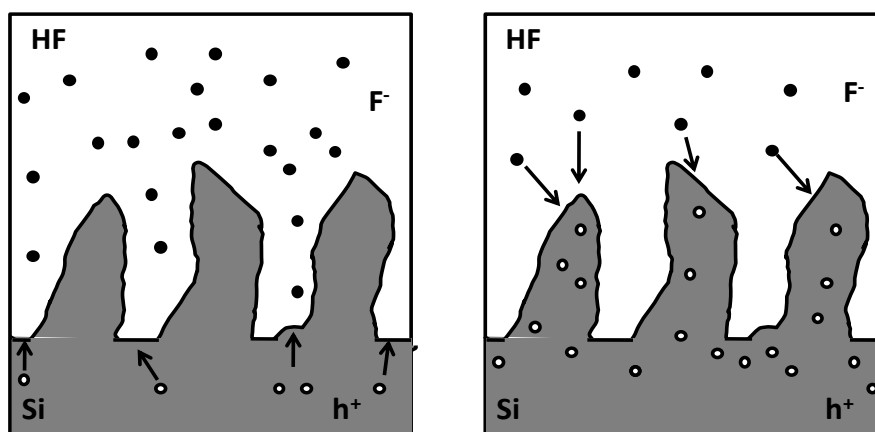


Figura 2.3. Reacción de disolución del Si en la formación del SiP. a) disolución del Si en el fondo de los poros, donde se concentran los portadores inyectados. b) electropulido del Si, al haber demasiada corriente inyectada de huecos, esos llegan a las zonas superiores de las paredes del poro provocando su disolución. Adaptado de [5]

La relación molar entre HF y etanol es determinante en este mecanismo. El etanol favorece la movilidad (difusión de los iones) gracias a su baja viscosidad. Así, dentro de un cierto margen, al aumentar la relación de etanol aumentamos la movilidad de los iones y la velocidad del ataque. En el mismo rango, a igualdad de corriente se obtienen muestras más porosas.

La iluminación del sustrato de silicio con luz visible es otro parámetro de fabricación del SiP. Si durante el proceso de formación del SiP se ilumina el Si con luz de energía superior a la banda prohibida se favorece la creación de pares e^-/h^+ . De este par, el electrón será atraído por el electrodo y el hueco será atraído a la zona de concentración de carga superficial, por lo que se acelera el ataque electroquímico.

Multicapas de Silicio poroso [5]

Para el desarrollo de algunos de los experimentos descritos en este trabajo se han fabricado matrices de SiP en configuración de multicapa. Aunque existen numerosas estrategias para su fabricación [5, 8], el método escogido para su obtención ha sido el del control de la densidad de corriente y de los tiempos de activación aplicados a la celda. Con ello se consigue controlar la porosidad en cada capa y el grosor de las mismas.

Fabricación de SiP

El método de síntesis elegido para la obtención de silicio poroso (SiP) es la anodización electroquímica en disoluciones de ácido fluorhídrico y etanol. Este es un método que permite una alta reproducibilidad, un alto control del proceso y una alta homogeneidad en las muestras [4]. Las proporciones que se considerarán estándar para los experimentos realizados a lo largo de este trabajo son disoluciones con 1 parte de ácido fluorhídrico al 48% en agua (concentración comercial) por 2 partes de etanol. A menudo se utilizará la nomenclatura 1:1:4, para referirse a que se utilizan disoluciones con 1 parte de ácido, 1 de agua y 4 de etanol, que efectivamente corresponde a tomar 1 parte de disolución comercial de ácido por 2 de etanol absoluto. Para obtener el SiP se ha utilizado Silicio cristalino procedente de obleas comerciales. El silicio utilizado es Si tipo p de baja resistividad ($0.01-0.02 \Omega\text{-cm}$) con orientación 100 y pulido por una de las dos caras. Para realizar el ataque electroquímico se metaliza la cara no pulida del Si. Para ello se utiliza una campana de evaporación por cañón de electrones (filamento termoiónico) en la que se evapora aluminio. Tras la evaporación se somete a la oblea a un tratamiento térmico en un horno RTP bajo atmósfera controlada para favorecer la difusión y la formación de un contacto óhmico con el Si. Una vez preparada la oblea se procede a fraccionarla en piezas cuadradas de 14 mm de lado, que son montados en la celdilla electroquímica (ver figura 2.4, parte A). La celda se completa con dos electrodos de platino (parte B).

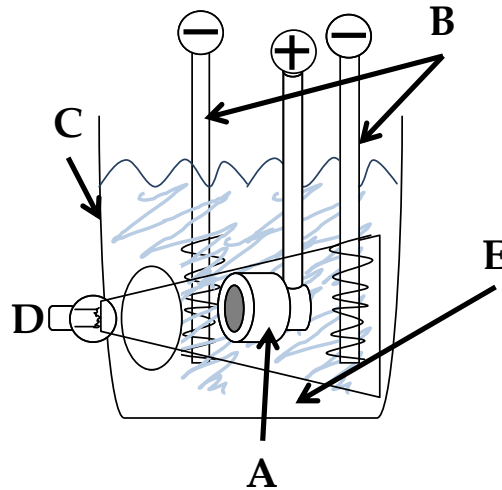


Figura 2.4. Esquema de las celdas electroquímicas utilizadas en la anodización del Si para la obtención del SiP. A) celdilla electroquímica de teflón, B) electrodos de platino montados sobre espigas de teflón, C) Cubeta de teflón, D) Lámpara halógena de 100 w. E) Disolución electrolítica de HF: Agua: Etanol.

El proceso de ataque electroquímico se realiza conectando los electrodos (B) a una fuente de corriente controlada por ordenador. Todos los ataques se realizan a corriente constante en una cubeta de teflón (C). Para la obtención del SiP se ha iluminado durante el ataque con una lámpara halógena de 100 w a través de una ventana transparente (D). Dentro de la cubeta se aloja la disolución electrolítica (E).

2.1.2 Infiltración electroquímica de metales en matrices de SiP

Deposición de metales en silicio

La deposición de metales sobre silicio tiene algunas características especiales respecto otros materiales [9]:

1. El silicio y el metal depositado muestran muy poca interacción química, lo que hace que el metal crezca en forma de “islotos” (el llamado mecanismo de Volmer-Weber [10]). Además, las reacciones electroquímicas en el silicio son lentas (debido a la velocidad de transporte de los portadores), por lo que una vez ha depositado el metal sobre la superficie en forma de *núcleos* metálicos las reacciones de reducción se darán preferentemente sobre estos *núcleos* metálicos. La tasa relativa de deposición sobre sustrato y depósitos da lugar a una morfología característica [9-11].
2. La naturaleza semiconductor del Si hace posible la foto-excitación, la cual es efectiva mientras la superficie esté cubierta solo parcialmente por el metal. La

formación de una barrera Schottky en la interfase, dificulta la transferencia de portadores mayoritarios, pero la foto-excitación favorece justamente la transferencia de los minoritarios. Estos fenómenos tienen su reflejo en el proceso de electrodeposición/infiltración.

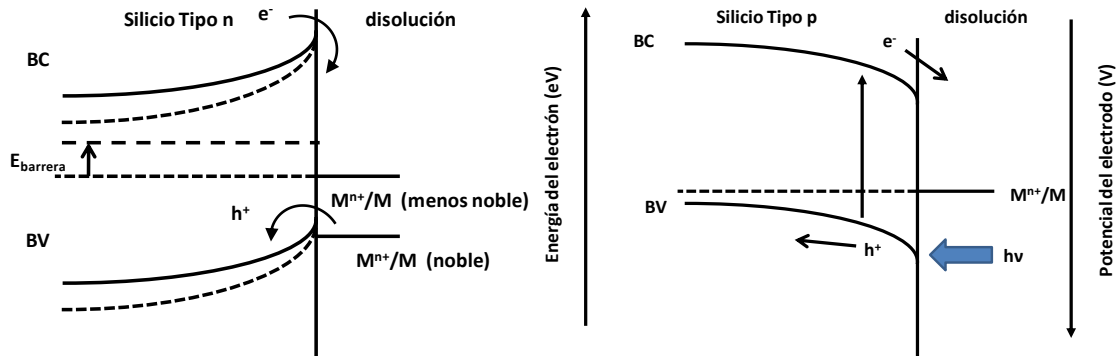


Figura 2.5. Esquema de un sistema silicio tipo n y tipo p en contacto con un electrolito formado por sales metálicas. Adaptado de [11]

3. El silicio tiene una conductividad dependiente del nivel de dopado. Esta diferencia respecto a los materiales aislantes permite que en el caso de estructuras semiconductoras porosas pueda darse la deposición de metal directamente sobre la pared porosa. La alúmina porosa y otros moldes porosos ordenados (policarbonatos entre otros) necesitan procedimientos adicionales para ser usados como plantillas en electrodeposición. [12, 13], 4. El silicio, en general, es el elemento menos noble en la electrodeposición de un metal, por lo que actuará como agente reductor dando lugar a la deposición espontánea del metal en condiciones concretas.

La deposición foto-inducida de metales con un potencial redox relativamente cercano a la energía del gap es posible en sustratos de silicio tipo p (figura 2.6). Si el potencial es demasiado cercano, se puede dar un proceso de deposición espontánea con parámetros difícilmente regulables. Así es posible, crear motivos de cobre, níquel o hierro sobre sustratos de silicio p [14-19].

También es posible la obtención de estructuras metálicas bidimensionales con tamaños mucho menores mediante la introducción de defectos de superficie en los que las reacciones de reducción sucedan preferentemente [20]. Estos defectos pueden obtenerse por nano litografía nano indentación [21-23], bombardeo iónico, técnicas de *sputtering* [24] o procesos electroquímicos [25].

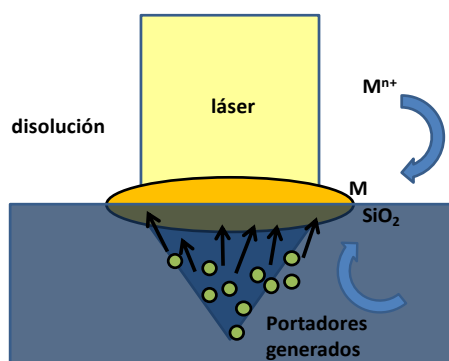
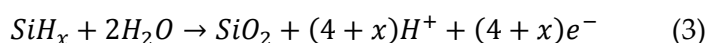
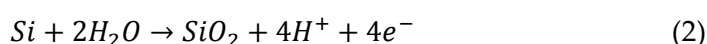


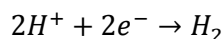
Figura 2.6. Electrodeposición de metales estimulada por luz en sustratos de Si tipo p. Adaptado de [11].

Deposición por reacciones de desplazamiento.

La deposición por reacción de desplazamiento consiste en la metalización de la superficie por la reducción de los iones metálicos presentes en la disolución por medio de la acción reductora del silicio de sustrato. En esta misma reacción el silicio se oxida siguiendo el siguiente esquema global de reacciones acopladas:



El potencial estándar de la reacción de oxidación del silicio (2) se estima en -0,89 V (con un electrodo estándar de hidrógeno) [26], no variando mucho con el pH. El potencial de la reacción de oxidación de los hidruros metálicos se encuentra también en torno a este valor. Para que la reacción de desplazamiento sea termodinámicamente favorable y el metal se deposite es necesario que el potencial de equilibrio de la reacción de reducción (1) sea *más positivo* que el de oxidación del Silicio (2). Esto es posible para gran cantidad de metales como puede verse en la tabla 2.1. [26]. Sin embargo, cuando el pH de la disolución es bajo sólo los metales más nobles se depositarán mediante este mecanismo, ya que en estas condiciones se produce otra reacción que compite con la reducción del metal [27]



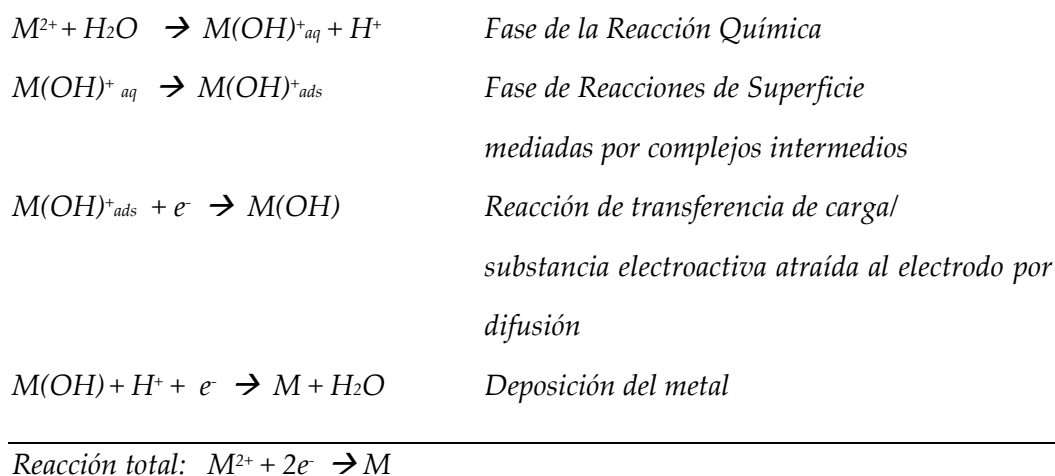
Esta reacción tiene un potencial más positivo que el correspondiente a la reducción de los metales menos nobles con lo que se desplaza el equilibrio hacia este proceso y se entorpece la deposición del metal. De la misma forma, el incremento del pH favorece la deposición de los metales menos nobles.

Electrodo	E_0 , V vs. EEH	Electrodo	E_0 , V vs. EEH
O_2/H_2O	1.229	Sn^{2+}/Sn	-0.136
Pt^{2+}/Pt	1.188	Ni^{2+}/Ni	-0.257
$AuCl_4^-/Au$	1.002	Co^{2+}/Co	-0.277
Pd^{2+}/Pd	0.915	In^{3+}/In	-0.338
Ag^+/Ag	0.799	Cd^{2+}/Cd	-0.403
$PtCl_4^{2-}/Pt$	0.758	Fe^{2+}/Fe	-0.44
$PdCl_4^{2-}/Pd$	0.60	Ga^{3+}/Ga	-0.529
Cu^{2+}/Cu	0.340	Cr^{3+}/Cr	-0.74
$AgCl/Ag$	0.222	Zn^{2+}/Zn	-0.763
H^+/H_2	0.000	SiO_2/Si	-0.888
Fe^{3+}/Fe	-0.04	Mn^{2+}/Mn	-1.18
Pb^{2+}/Pb	-0.126	SiF_6^{2-}/Si	-1.37

Tabla 2.1. Potenciales estándar de una selección de metales en disoluciones acuosas Adaptado de [26].

Método experimental. Electrodeposición.

Para la obtención de los materiales híbridos SiP-Metal/Óxido de Metal uno de los métodos utilizados es la electrodeposición en matrices de SiP previamente obtenidas por anodización. Partiendo de las matrices porosas (SiP) se aprovechan las cualidades del SiP por un lado como material reductor y por otro poroso, para la infiltración de estructuras Me/O en su interior. La electrodeposición de metales sobre un sustrato convencional (no el silicio) se basa en las siguientes reacciones electroquímicas:



Las propiedades de ciertos tipos de Si favorecen los procesos de electrodeposición. Puede suceder que la electrodeposición tenga lugar bien por una reacción de desplazamiento (electrones suministrados por la oxidación del Si) o por una corriente catódica aplicada (electrones suministrados por la fuente). El que se dé una u otra situación depende del silicio utilizado como sustrato y de las condiciones de deposición (composición electrolítica, iluminación, corriente y voltaje aplicado) [28-34]. Para la fabricación de las estructuras que se describen en el capítulo 5 de este trabajo se han utilizado dos tipos de electrolitos[28-34]: los basados en sales de sulfatos metálicos y los de sulfato y clorato metálico (tipo Watts).

Electrolito 1: Electrolitos con sales de sulfato [28-30].

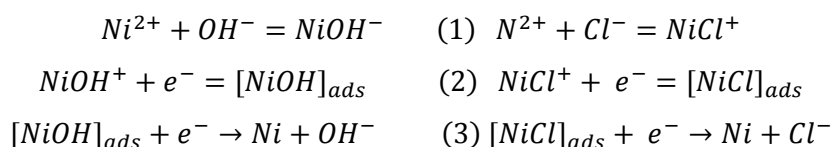
Electrolitos obtenidos por disolución de sulfatos de Co o Fe. La tabla 2.2 Resume la composición de estos electrolitos.

Elemento	disolvente	Sal primaria	masa/vol (g/l)-concentración (M)
Cobalto	Agua	CoSO ₄ ·6H ₂ O	52.58- 0.2
Hierro	Agua	FeSO ₄ ·6H ₂ O	51.98 -0.2

Tabla 2.2. Electrolitos con base de sulfato utilizados en la fabricación de estructuras híbridas SiP-Me/ O.

Electrolito 2: Electrolitos con clorato y sulfato (tipo Watts) [31-34].

El electrolito de Watts es un electrolito utilizado originalmente en la electrodeposición de níquel [35, 36]. El objetivo de utilizar una combinación de sales de cloruros con sales de sulfatos es que los cloruros actúan como mediadores (como compuestos de adsorción en superficie) en la reducción del Níquel. El esquema del reacción para el níquel y el papel que juega el ión cloruro se puede ver en las siguientes reacciones:



En este tipo de electrolitos el papel del sulfato es mantener el flujo de carga (iones) en la disolución. Como se ha visto arriba, es posible preparar electrolitos con una única sal y estudiar si ofrecen alguna diferencia en cuanto a los resultados obtenidos. La tabla 2.3 resume las composiciones de los electrolitos utilizados en las síntesis de estructuras.

Elemento	disolvente	Sal primaria (SP)	masa/vol (g/l)- conc. (M) de SP	Sal secundaria (SS)	masa/vol (g/l)- conc. (M) de SS
Cobalto	Agua	CoSO ₄ ·6H ₂ O	52.58 (0.2)	CoCl ₂	6.49 (0.05)
Hierro	Agua	FeSO ₄ ·6H ₂ O	51.98 (0.2)	FeCl ₂ ·7H ₂ O	12.64 (0.05)

Tabla 2.3. Electrolitos utilizados en la fabricación de estructuras híbridas SiP-Me/Me-O.

Célula Electroquímica

Para la realización de la electrodeposición de Co y Fe se ha utilizado una celda electroquímica análoga a la descrita en el apartado de la formación de SiP. Tanto el electrodo de referencia como el electrodo de trabajo utilizados han sido electrodos de Pt. Las muestras sintetizadas en este trabajo se han obtenido sin iluminación del sustrato de silicio. Se han preparado muestras tanto en corriente continua como en corriente pulsada. En el caso de corriente continua sólo se tienen dos parámetros variables (intensidad y duración) que serán especificados en cada caso a lo largo de este trabajo. La tabla 2.4 presenta un ejemplo de los parámetros variables en el caso de escoger un modo de corriente pulsada.

#	Densidad de corriente j (mA/cm ²)	Duración (s)	t equilibrio (s)	# ciclos
1	20	20	120	20
..

Tabla 2.4. tabla modelo de las condiciones de electrodeposición utilizadas en la fabricación de estructuras basadas en SiP.

Para realizar tratamientos térmicos a las muestras se ha utilizado un horno convencional atmosférico.

Solución precursora de Au para la deposición por reacción de desplazamiento

En el Capítulo 6, se utiliza una solución precursora de la que se parte para obtener estructuras híbridas de SiP-Au por reacción de desplazamiento. Esta disolución consta de una concentración 20 mM de H₂AuCl₄, en agua desionizada, HF 300 mM y NH₃OH hasta alcanzar un pH 3.

2.1.3 Proceso de obtención de partículas multifuncionales basadas en SiP

El método de obtención de partículas de silicio poroso puede abordarse mediante diversas estrategias que han sido previamente desarrolladas [37-42]. La figura 2.7 describe esquemáticamente el método general para la obtención de partículas de SiP con Co, Fe o Co/Fe.

1. Síntesis de una matriz de SiP de dos capas diferenciadas.: una con la porosidad adecuada para la infiltración (80-100 mA/cm² durante 300 y 3000 s) y la segunda(más profunda) a una densidad de corriente cercana a la corriente de electropulido del Si (150 mA/cm²) que favorece el desprendimiento ulterior de la capa.
2. Infiltración con **40 pulsos** en las disoluciones previamente descritas.
3. Levantamiento de la capa mediante raspado con una punta de diamante e inmersión y sonicación en un baño de ultrasonidos durante intervalos de 5 a 15 minutos.

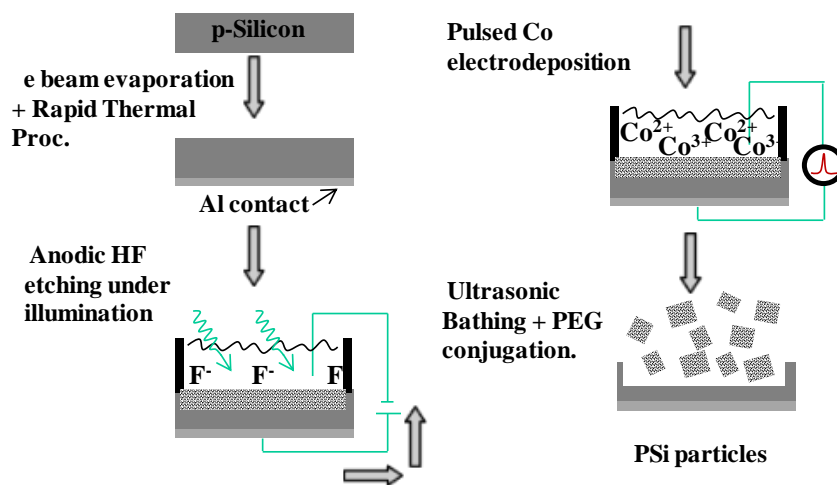


Figura 2.7 Esquema del proceso de obtención de partículas de SiP multifuncionales a partir de matrices de SiP infiltradas con estructuras ME/Me-O de cobalto o hierro (la figura describe el proceso con Co, el mismo con Fe es análogo).

4. Conjugación en el mismo disolvente en el que se dispersan las partículas con: a) Polietilenglicol-600 (PEG600) al 1% w/v o b) Aminopropiltriétoxilano (APTS) al 1 %. En estas condiciones el SiP conserva una alta reactividad [43] y se favorece una configuración de partículas esféricas [42].
5. Para la obtención de partículas de menor tamaño, tras el raspado de la matriz (separación del sustrato de Si) se realiza una molienda manual en un mortero

de ágata, para posteriormente re dispersarse en el disolvente con el agente funcionalizador.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Caracterización óptica

Los espectros UV-vis de las capas de SiP se han obtenido en modo de reflectancia en el intervalo de longitudes de onda entre 400 y 800 nanómetros. Se han llevado a cabo con un espectrofotómetro Jasco V-560 de doble haz, con un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R928 como detector, y provisto de una esfera integradora de 60 mm de diámetro con el interior recubierto de sulfato de bario para recoger la radiación dispersa. Las medidas se han realizado con una apertura de rendija de 2 nm. La sensibilidad fotométrica del equipo es del 0.3 %. Las simulaciones de los parámetros ópticos a partir de los espectros de reflectancia y de las medidas de los espesores por Microscopía Electrónica de Barrido se han llevado a cabo con el software de simulación Constop [44].

La fotoluminiscencia (emisión de radiación como respuesta a una excitación luminosa previa) se da en materiales que presentan una banda prohibida en su estructura de bandas (semiconductores principalmente). La diferencia de energía entre los estados inicial y final determina la longitud de onda del fotón emitido. En este trabajo se ha utilizado radiación visible (o ultravioleta, según el experimento) para excitar el material analizar la longitud de onda de la luz emitida por el sistema (espectro de emisión de fotoluminiscencia). El estudio de la luminiscencia fotoexcitada de las muestras se ha llevado a cabo mediante excitación con luz a 420 nm (para emisión en el rango visible de muestras frescas) o a 250 nm (para estudios de corrimiento del máximo de luminiscencia). Para la caracterización de la fotoluminiscencia de las muestras de silicio se ha utilizado un espectroflúorímetro modelo Aminco Bowman Series 2, equipado con una lámpara de Xenon tipo flash, con un rango de longitudes de onda de 220 a 850 nm y con un software de análisis AB2 versión 3.0.

2.2.2 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se basa en la medición de la densidad de potencia y el camino óptico, los cuales forman un par de Fourier con la intensidad de luz y el número de onda de la radiación electromagnética. Así los sistemas IR tradicionales han sido sustituidos por sistemas interferométricos de tipo Michelson (figura 2.8). El haz, originado en la fuente (F), incide sobre un *splitter* que lo divide en dos partes. La parte transmitida es dirigida a un espejo móvil que permite variar el camino óptico (Δ). El haz reflejado es dirigido a un espejo fijo en el que ambos haces se encuentran de nuevo llevando una señal de intensidad al detector (D). De esta manera, variando el camino óptico es posible obtener el patrón de interferencia.

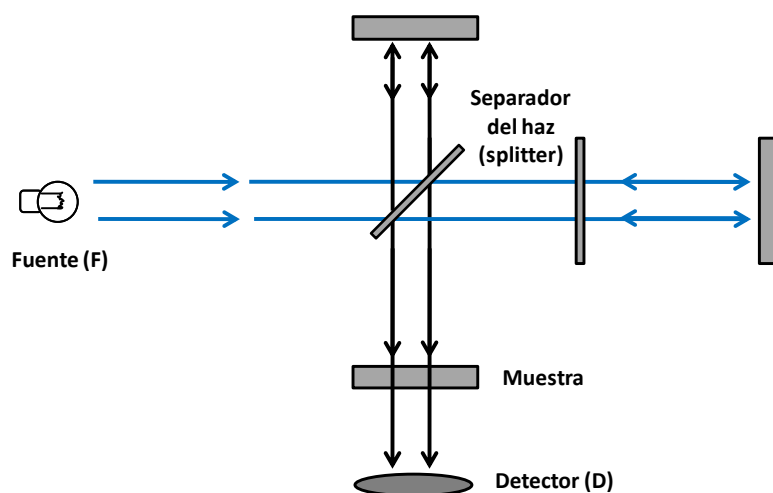


Figura 2.8. Esquema de un interferómetro Michelson, pieza fundamental en un espectrómetro FTIR.

En un espectro IR, las bandas activas de un material analizado pueden ser asignadas a los modos de rotación y vibración entre dos o más átomos de la estructura. Mediante FTIR se han estudiado sustratos de SiP sometidos a distintos tratamientos. Debido a que los sustratos de Si utilizados para la obtención de SiP tienen aluminio depositado en la cara posterior, se han realizado los análisis en el modo de reflectancia difusa (RD) (fuerte absorción en transmitancia). Para medir en RD el accesorio utilizado incorpora dos espejos elipsoides que cubren casi todo el portamuestras: uno para dirigir el haz de la fuente sobre la muestra y el otro para recoger la radiación de la muestra hacia el detector. Los espectros FTIR obtenidos durante la realización de este trabajo de tesis fueron medidos en un analizador BRUKER IFS 66v. El modelo del accesorio de RD es un Praying Mantis Diffuse Reflectance Attachment (DRA) (Harrick, 1994).

2.2.3 Microscopía de Fuerzas atómicas (MFA)

La microscopía de fuerzas atómicas (MFA) es una técnica perteneciente a la familia de las microscopías de superficie por sondeo con punta (Scanning Probe Microscopy–SPM). Con este tipo de microscopio es posible estudiar estructuras de tamaño atómico y nanométrico. Los SPM detectan fuerzas entre una sonda y la muestra. Dependiendo del carácter de las fuerzas implicadas, los SPM se diversifican en fuerzas atómicas (MFA, en siglas inglesas AFM), fuerzas magnéticas (MF), fuerzas electrostáticas (EFM), etc. En ellos la sonda es una punta afilada, de un par de micras de largo y frecuentemente con menos de 300 Å de radio de punta. La punta se localiza en el extremo de un *cantilever* de entre 100 y 200 µm de longitud. Al acercar la punta a una superficie, las fuerzas entre la punta y ésta causan la deformación elástica del *cantilever*. Un fotodetector mide la deflexión del *cantilever* cuando la punta escanea la muestra mediante la colección de un haz de láser.. La medida de las deflexiones del *cantilever* permite generar un mapa de topografía de la superficie. En general, la fuerza más comúnmente asociada con el microscopio de fuerza atómica es la fuerza de Van der Waals [45], cuya dependencia con la distancia se muestra en la figura 2.9.

Se puede trabajar en tres rangos de distancias: a) el rango de contacto, donde la punta se mantiene a unos pocos Å de la superficie y la fuerza entre el *cantilever* y la muestra es repulsiva, b) el rango de no contacto, donde la punta se mantiene en el orden de decenas a centenas de Å de la superficie y la fuerza interatómica entre el *cantilever* y la muestra es atractiva y c) contacto intermitente o *tapping*.

En el modo NC, el *cantilever* oscila cerca de su frecuencia de resonancia con una amplitud que va desde unas pocas decenas hasta centenas de Å. En la cercanía de la muestra, las fuerzas de Van der Waals se suman a la del oscilador con lo que se desplaza la curva de resonancia. Esto hace que disminuya la amplitud de oscilación, lo que permite conocer la distancia a la muestra. En el modo NC, el sistema controla la frecuencia de resonancia o la amplitud de la vibración del *cantilever* y la mantiene constante con la ayuda de un sistema de retroalimentación. Manteniendo la frecuencia de resonancia o la amplitud constante, el sistema también mantiene la distancia media entre punta y muestra constante, lo que ofrece información acerca de su topografía.

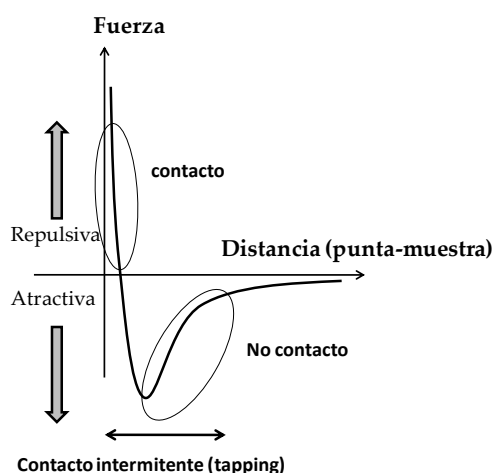


Figura 2.9. Fuerza interatómica frente a distancia. Adaptado de [45].

En el modo *tapping* la punta se lleva tan cerca de la muestra que al aproximarse contacta con ella. Este contacto es intermitente. Como en el caso del modo NC, para el modo *tapping* la amplitud de oscilación del *cantilever* cambia en función de la distancia punta-muestra. Se puede decir que el modo *tapping* es menos dañino que el modo contacto, ya que se eliminan las fuerzas laterales (fricción o arrastre) entre la punta y la muestra al barrer la superficie. De una imagen obtenida por MFA puede determinarse la rugosidad de la superficie analizada mediante la fórmula:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} Z^2(i, j)} \quad (2)$$

La magnitud R_{RMS} se denomina *rugosidad rms*, y es la raíz cuadrada de la desviación cuadrática media de las alturas. $Z(i, j)$ es la altura medida respecto al plano medio de la superficie en cada punto (i, j) de la superficie, la cual ha sido dividida en $N_x N_y$ puntos. La rugosidad rms tiene dimensiones de longitud.

El MFA empleado en este trabajo ha sido un *Standard Cervantes AFM microscope* de Nanotec. La electrónica es del modelo *Dulcinea* de Nanotec y está acopado a un ordenador personal dotado del programa de adquisición y tratamiento de imágenes (WS×M) [46]. Se utilizaron *cantilevers* RC800PSA (ORC8) de la marca Olympus, con constante elástica de 0.76 N/m, frecuencia de resonancia de 67 kHz y radio de punta inferior a 20 nm. Se ha trabajado en modo dinámico, que incluye al modo no contacto y al *tapping*.

2.2.4 Microscopía electrónica de Barrido de filamento termoiónico y de emisión de campo (MEB y MEBEC)-y espectroscopía de rayos X por dispersión de electrones(EDX)

La MEB aprovecha la alta sensibilidad de los electrones secundarios a la morfología de la superficie para obtener una imagen de los electrones emitidos. Esto permite resolver la topografía cuando se hace incidir un haz de electrones (con una energía de unos 10 KeV). En la MEB la fuente de electrones es un filamento de tungsteno por el que circula una corriente eléctrica y que al calentarse emite electrones por efecto termoiónico. La MEBEC se diferencia de la anterior en que la fuente de electrones es un monocristal de tungsteno en forma de punta muy fina sobre el que se aplica un potencial eléctrico de unos pocos KV. La forma en punta hace que las líneas del campo eléctrico se concentren creando un campo en este punto de una intensidad de 10^{10} V/m.

La EDX se basa en que la emisión de rayos X característicos es uno de los principales mecanismos de dispersión de energía tras la excitación de una muestra con e^- de energías del orden de 10 KeV. Un electrón del haz incidente al chocar con la muestra crea un hueco en un nivel interno del átomo (por ejemplo, en el orbital 1s, $n=1$) el hueco es ocupado por un electrón de una capa superior que se des-excita (p.e. $n=2$) y al hacerlo emite un fotón de energía:

$$E_{fotón} = \Delta E_{electrón} = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

La distribución de energías de los rayos X emitidos por la muestra da lugar a un espectro discreto. Las líneas principales de los rayos X corresponden a transiciones características, tales como $K\alpha$, $K\beta$, $K\gamma$ / $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ / $M\alpha$, $M\beta$, donde L, M, N indican el número atómico principal de la capa en la que se ha originado la ionización ($n=1, 2, 3, \dots$) y α , β , γ indican el origen del electrón que ocupa el hueco (un nivel, dos, etc.). Si los orbitales atómicos presentasen ruptura de la degeneración debida al momento angular del electrón (número atómico l), entonces las transiciones se subdividen en varias líneas ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$). La intensidad de las líneas depende de la cantidad relativa (concentración) del elemento presente en la muestra y de su número atómico (Z , que determina la sección eficaz de ionización y la probabilidad de emisión de fotones tras la ionización). Existen otros factores que afectan a la intensidad, como la absorción (A) y el coeficiente de fluorescencia (F). Debido a estos factores se deben realizar las

llamadas correcciones ZAF si se quiere hacer un análisis elemental semicuantitativo de la muestra.

La MEB junto el EDX se llevaron a cabo en un dispositivo Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S-3000N, acoplado a un analizador por Energía Dispersiva de Rayos X de Oxford Instruments, modelo INCAx-sight. La MEBEC se llevó a cabo en un dispositivo XL 30S-FEG de PHILIPS. En ninguno de los casos se requirió el metalizado de las muestras con Au o C.

2.2.5 Microscopía Electrónica de transmisión (MET)

La MET se basa en la obtención de una imagen de contraste proyectada a partir de la interacción entre un haz monocromático de electrones (con energías del orden de los 100-1000 KeV) con una muestra relativamente delgada. Además, la utilización de electrones como partícula difractada permite una resolución mucho mayor que en la DRX, debido a la longitud de onda de De Broglie. En el caso de un haz electrónico sometido a una diferencia de potencial (V) esta longitud de onda asociada a los electrones será [47]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \sim \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \quad (4)$$

que para diferencias de potencial suficientemente grandes ofrece la posibilidad de obtener resoluciones del orden de pocos Angstroms. El microscopio consta de un cañón de electrones (termoiónico o de emisión de campo) y de una serie de lentes electromagnéticas dispuestas dentro de una columna de alto vacío. Las lentes controlan el diámetro del haz y el ángulo de convergencia para que el haz que llega al detector sea homogéneo. La figura 2.9 muestra los esquemas de formación de imagen magnificada y de un patrón de difracción de electrones.

La mínima distancia resuelta viene determinada por la expresión:

$$\Delta x = 0.6 C_{AE}^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (5)$$

Donde C_{AE} es el coeficiente de aberración esférica de las lentes objetivo y λ es la longitud de onda calculada como se ha indicado antes. Así es evidente que los voltajes mayores son deseables, pero que la limitación técnica de las lentes y estabilizadores determinará la resolución.

Las observaciones por MET fueron llevadas a cabo en los siguientes equipos:

Un MET JEOL JEM1010 de 100kV situado en la Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma de Madrid (Servicio Interdepartamental de Investigación de la UAM). Un MET JEOL 2000 FX II de 200 kV perteneciente al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (Consejo Superior de Investigaciones Científicas). Un MET JEOL de JEM 2100 F de 300 kV, perteneciente al ICP-CSIC, un MET JEOL JEM4000 de 400 kV, perteneciente al Centro de Microscopía Luís Bru de la Universidad Complutense de Madrid.

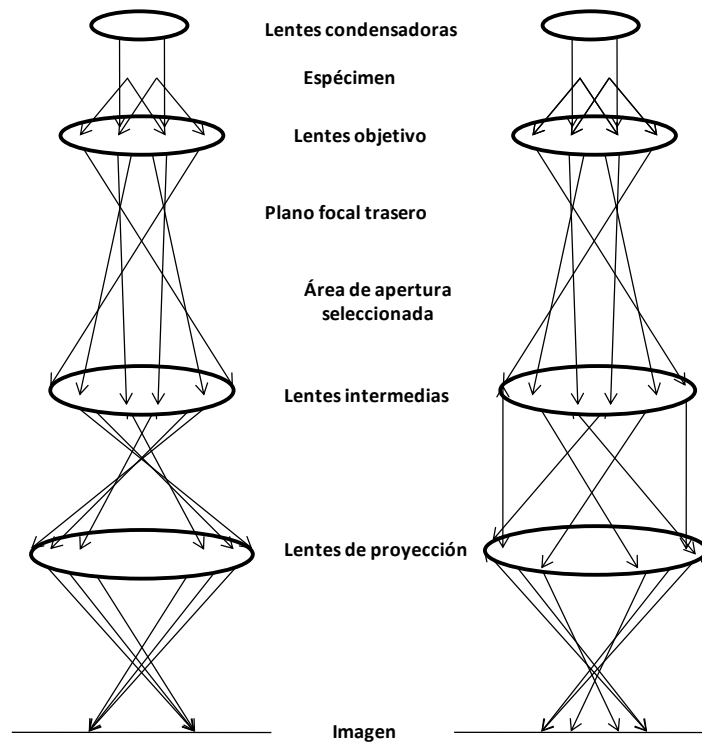


Figura 2.9. Diagrama de la formación de la imagen (derecha) y el patrón de difracción (izquierda) en un microscopio electrónico de transmisión [48].

Las muestras, tanto de matrices de SiP como de SiP infiltrado han sido preparadas mediante raspado de la superficie y pulverizado en un mortero de ágata. Posteriormente este polvo obtenido de la trituración se dispersó en acetona y se dejó secar sobre las rejillas portamuestras (base de cobre, recubiertas de carbono, tipo holey). En el caso de las matrices infiltradas, algunas muestras fueron preparadas en sección transversal para su observación [48-50].

2.2.6 Espectroscopía de fotoemisión de electrones por Rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) es una técnica analítica cuantitativa con la cual es posible determinar la

composición elemental, la fórmula empírica y los estados químicos y electrónicos de los elementos que componen un material [51, 52]. Esta técnica permite determinar principalmente la composición y el estado de oxidación de los átomos de la superficie de las muestras. Los espectros de XPS se obtienen irradiando el material con un haz de rayos X a la vez que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de los primeros nanómetros de la superficie del material. La figura 2.10. muestra un esquema de un equipo de XPS. Dado que la energía de un haz de rayos X es conocida, es posible determinar la energía de ligadura del electrón para cada uno de los electrones emitidos por el material utilizando una ecuación basada en el trabajo de Rutherford (1914) [53] y cuya explicación teórica dio una nueva evidencia a la emergente física cuántica [54, 55].

$$E_{\text{ligadura}} = E_{\text{fotón}} - E_{\text{cinética}} - \phi \quad (6)$$

Donde E_{ligadura} es la energía del electrón emitido desde un determinado nivel de energía atómico, $E_{\text{fotón}}$ es la energía del haz de rayos X empleado, $E_{\text{cinética}}$ es la energía cinética del electrón emitido medida por el instrumento y Φ es la función de trabajo del material (energía mínima necesaria para sacar el electrón a la superficie del sólido). En un espectro de XPS se representa el número de electrones detectados en el eje de las ordenadas frente a la energía de ligadura de estos. Cada elemento produce una serie de máximos en el espectro de XPS característicos a determinadas energías, lo cual permite identificarlo. Cada pico corresponde a un determinado nivel de energía atómico (1s, 2p, etc.). La intensidad de estos picos es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la superficie irradiada. Es importante resaltar que los electrones detectados son aquellos de los 10-12 primeros nm de la superficie, ya que los electrones más profundos excitados por los rayos X (que pueden llegar a penetrar hasta 5 μm) son o bien recapturados, o atrapados en diferentes estados excitados dentro del material. Para la mayoría de las aplicaciones, es una técnica no destructiva que determina la química superficial de los materiales.

Para el análisis químico de las superficies se han utilizado dos equipos, uno perteneciente al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) y el otro situado en el Departamento de Física Aplicada de la UAM. El equipo del ICMM es un **SPECS**

PHOIBOS 150 (con DLD bidimensional, XPS monocromatizado) con resolución lateral (35 μm) que consta de los siguientes elementos:

- fuentes de rayos X monocromática de Al y dual Mg/Al
- analizador de electrones semiesférico (SPECS Phoibos150) con detector bidimensional DLD (multicanal -9 segmentos- y 2D)
- cañón de electrones para compensación de carga en superficies no conductoras

El equipo de la UAM es un VG SCALAB 210 con una fuente de RX Mg/Al de doble ánodo.

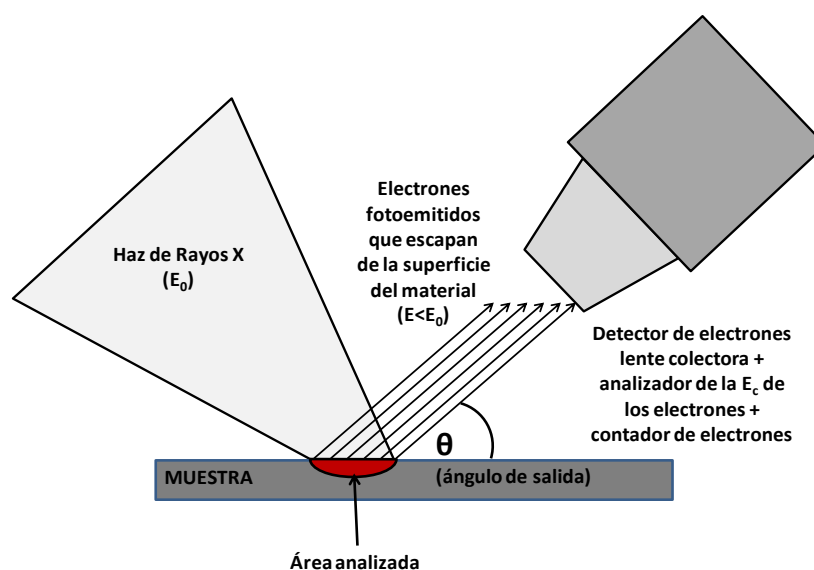


Figura 2.10. Esquema del montaje y funcionamiento de un analizador XPS.

2.2.7 Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS).

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS), se basa en la absorción de los rayos X al ser absorbidos por un átomo a energías cercanas o superiores a las energías de enlace de los niveles electrónicos internos de dicho átomo. Las medidas de XAS son accesibles gracias al desarrollo de los sincrotrones, que proporcionan una fuente de rayos X intensa y con una energía ajustable dentro de un amplio rango [56]. La principal ventaja es que se trata de una técnica sensible a cada elemento, es decir, permite discernir las señales procedentes de cada tipo de átomo. Este hecho permite caracterizar elementos minoritarios o trazas de elementos diluidos. Cuando los rayos X inciden sobre una muestra, la radiación electromagnética interactúa con los electrones de los átomos. Se producen entonces diversos procesos dentro del material como dispersión o absorción. Para el caso de rayos X duros, con energías del orden de

decenas de keV, dominan los efectos fotoeléctricos, en los cuales se emite un fotoelectrón al continuo desde un nivel atómico interno, excitado por la radiación incidente absorbida (figura 2.11). Si incide un haz paralelo de rayos X monocromático de intensidad I_0 sobre una muestra de espesor t , la intensidad transmitida I se reduce de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (7)$$

Donde μ es el coeficiente de absorción, que depende de la energía del haz de rayos X y del material (a través de su número atómico Z , número másico A y de su densidad). A ciertas energías, debido al carácter discreto de los niveles electrónicos, la absorción se incrementa drásticamente y da lugar a los bordes de absorción. Dichos bordes se producen cuando la energía de los fotones incidentes, E , es suficiente como para causar la excitación del átomo absorbente hasta el continuo, produciendo un fotoelectrón. En este proceso, el nivel interno, E_0 , se destruye y se crea un fotoelectrón que viaja como una onda cuya longitud de onda es proporcional a $(E-E_0)^{-1/2}$ (figura 2.11). El espectro de absorción de rayos X se divide principalmente en dos zonas, indicadas en la figura 2.12:

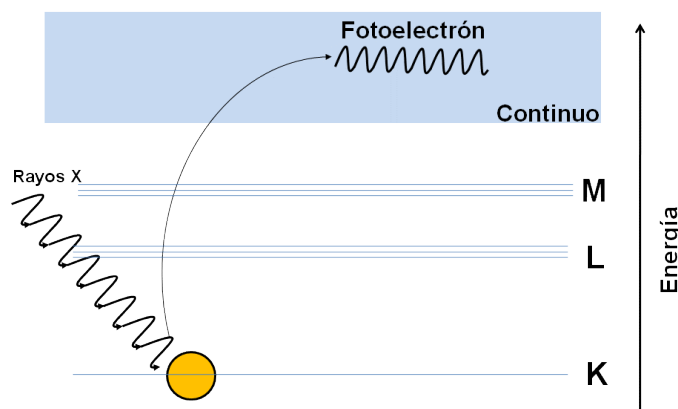


Figura 2.11. Esquema del efecto fotoeléctrico. En el mismo un fotón de RX es capaz de arrancar un electrón de capas internas del átomo al absorberlo, superando el potencial que lo liga al átomo gracias a la energía que ha absorbido [56].

La zona llamada de "Estructura Cerca del Borde de Absorción de rayos X" (XANES), del inglés *X-Ray Absorption Near-Edge Structure*. Es la región cercana al borde de absorción donde las transiciones ocurren desde niveles atómicos profundos a niveles del continuo. Debido a la alta probabilidad de esta transición, se produce un enorme aumento de la absorción (figura 2.12). Este régimen es muy sensible al estado de oxidación, a la coordinación química del átomo absorbente y ofrecen información sobre

la estructura electrónica del átomo. La zona llamada de “Espectroscopía de Absorción de Estructura Fina de rayos X Extendida” (EXAFS -*Extended X-Ray Absorption Near Fine Structure Spectroscopy*-), es la parte oscilatoria del espectro a energías mayores que la del borde de absorción. Se produce por la dispersión de los fotoelectrones con los átomos vecinos. El fotoelectrón dispersado puede volver hacia el átomo absorbente, modulando la amplitud de la longitud de onda del fotoelectrón. Se producen también ondas retrodispersadas que dan lugar a fenómenos de interferencia.

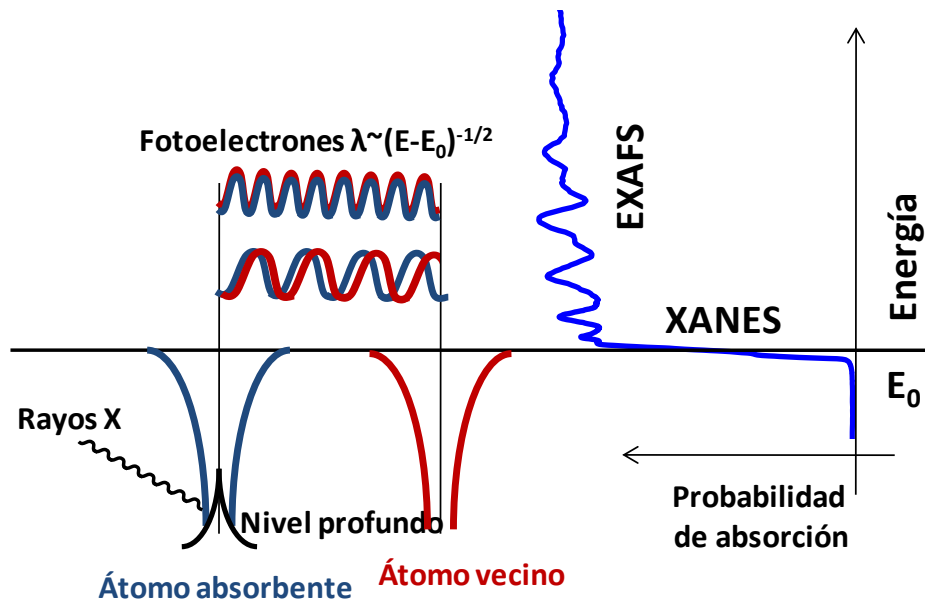


Figura 2.12. Proceso de absorción de rayos X: cuando la energía del haz incidente es cercano al del nivel energético se produce un aumento brusco de la absorción (borde de absorción o espectro XANES). Las oscilaciones en el espectro EXAFS ocurren porque el electrón fotodispersado (fotoelectrón) se puede dispersar por átomos vecinos al átomo original, volviendo al original y creando un fenómeno de interferencia “consigo mismo”[56].

Todo esto causa una modulación del coeficiente de absorción, $\mu(E)$. La información obtenida en esta zona del espectro es utilizada para determinar distancias interatómicas, número de coordinación o identificar vecinos del átomo absorbente.

Existen tres modos de medición: transmisión, fluorescencia y total electron yield (TEY). En el modo de transmisión, el haz de Rayos X incide sobre la muestra, y al atravesarla sufre una atenuación siguiendo la ley de Lambert-Beer, que puede reescribirse

$$I = I_0 e^{-\alpha \phi} \quad (7 \text{ bis})$$

donde (α) es el número de centros absorbentes y (ϕ) es la capacidad de absorción del material. La absorbancia entonces se obtiene de la relación

$$Abs = \alpha\phi = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

En el modo de fluorescencia, como se explicará más en detalle a continuación, la radiación recogida e interpretada corresponde a la que es re-emitida por los centros absorbentes al ser irradiados y que corresponde con la energía emitida durante la desexcitación de los electrones de niveles superiores a las capas que han quedado desocupadas. En el modo de Total Electron Yield (TEY) se mide la corriente de electrones enviados a la banda de conducción por la radiación absorbida, pero no ha sido utilizado en la presente tesis.

La cuantificación del número de centros absorbentes en un material se hace en función de la modalidad de la técnica XAS que utilizemos. Muestras relativamente delgadas pueden medirse en transmisión, con lo que la radiación que atraviesa el material y que es medida por el detector sigue la ley de Lambert-Beer. En otros casos, nos encontramos con que el material en estudio es demasiado grueso o no permite que la luz lo atraviese. Cuando esto ocurre, se puede recurrir al modo de fluorescencia. El principal problema técnico cuando se caracterizan materiales por XAS en modo de fluorescencia es que se produzca autoabsorción de la radiación emitida por los centros emisores del material. Esto sucede cuando la radiación re emitida por los centros fluorescentes es absorbida por nuevos centros dentro del propio material, reduciendo significativamente la señal que llega al detector (figura 2.13). Teniendo en cuenta que la intensidad de la radiación en cada punto del camino a lo largo del material se puede describir como:

$$I(x) \propto I_0 \times \text{Atenuación del haz (E) al penetrar} \times \text{Prob(absorción)} \\ \times \text{Atenuación de la fluorescencia}(E_0) \text{ al intentar escapar}$$

o bien

$$I(x) \propto (I_0) \times (\mu_{\text{Atomo FL}}(E)) \times (e^{-\mu_M(E)x} \times e^{-\mu_M(E_0)x}) \quad (8)$$

La atenuación del haz al penetrar depende de la probabilidad de absorción de fotones por la matriz y ésta a su vez de la energía de los fotones incidentes (E). La atenuación de la radiación (fluorescencia) al intentar escapar del material depende de esta misma probabilidad de absorción, pero sólo para la energía concreta a la que emiten los centros (E_0). (μ) es la probabilidad de absorción del átomo de interés. Esta probabilidad de absorción depende directamente de la energía del fotón incidente que producirá el

salto del electrón absorbente. (I_0) es la intensidad del haz incidente. (μ_M) es la probabilidad de absorción de la radiación re emitida por los centros fluorescentes por la matriz en la que estos centros están inmersos (material).

Así la intensidad que el detector recibirá se puede expresar cómo:

$$I \propto I_0 \mu_{Atomo FL}(E) \int_0^d dx e^{-\mu_M(E)x} e^{-\mu_M(E_0)x} \quad (9)$$

Esta ecuación no es sencilla de resolver, ya que la corrección de autoabsorción depende de la profundidad a la que se encuentran los centros y de la energía incidente y por ello introduce una modificación no lineal en el espectro (hay mayor atenuación cuanto mayor es la intensidad de la emisión). La figura 2.14 ilustra sobre este hecho con una referencia *foil* de Zn metálico. La autoabsorción atenúa toda la señal, de una forma no lineal. Las atenuaciones son mayores en las zonas de mayor intensidad que en las zonas donde las oscilaciones son menores, de aquí que el efecto más evidente sea en la zona XANES del borde de absorción. Por otro lado, la normalización del espectro en la zona final acentúa este efecto de "suavizado".

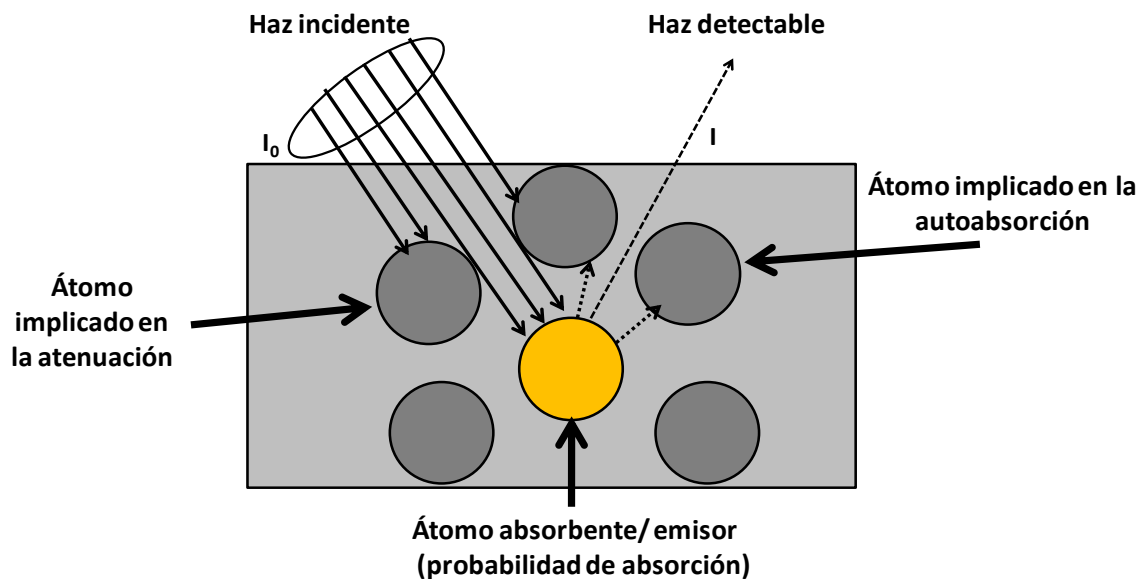


Figura 2.13. Esquema del proceso de absorción de la radiación sincrotrón durante un experimento XAS.

La pérdida de señal por la autoabsorción además no puede evitarse aumentando el número de fotones incidentes, ya que la relación entre fotones autoabsorbidos e incidentes no es constante, sino que sigue una relación no lineal. En estos espectros el fondo se encuentra normalizado y se ve cómo en las oscilaciones la atenuación es mayor cuanto mayor es la amplitud de éstas.

Un modo de tratar la autoabsorción es utilizar un método numérico iterativo en el que se intente ajustar el espectro a partir de las variables experimentales (energía del haz, el ángulo de incidencia y el espesor del material). Otro modo es considerar que el espesor de la muestra es lo suficiente pequeño como para poder aproximar las exponenciales de la ecuación anterior a la unidad, con lo que nos quedaría que

$$I \propto I_0 \frac{\mu_{Atomo FL}(E)(e^{-\mu_M(E)x}e^{-\mu_M(E_0)x})}{\mu_M(E) + \mu_M(E_0)} \Big|_0^d \xrightarrow{d \ll} I_0 \frac{\mu_{Atomo FL}(E)}{\mu_M(E) + \mu_M(E_0)} \quad (9 bis)$$

Es decir, que la intensidad de la señal que llega al haz es proporcional a la intensidad del haz incidente. Con lo que al representar el cociente I/I_0 obtenemos la absorbancia del material.

El tamaño de las estructuras o partículas tiene un efecto en la forma del espectro XAS cuando las estructuras tienen escala nanométrica [57]. Por ejemplo, tomando al caso de los óxidos de hierro, la existencia del pre-pico procede de la absorción de átomos en posiciones no centrosimétricas, por lo que su intensidad es un indicativo de la estructura a nivel atómico del material. Es de esperar que el espectro de un material nano particulado presente un pre pico más intenso que el material masivo por estar los átomos de la superficie en posiciones no centrosimétricas.

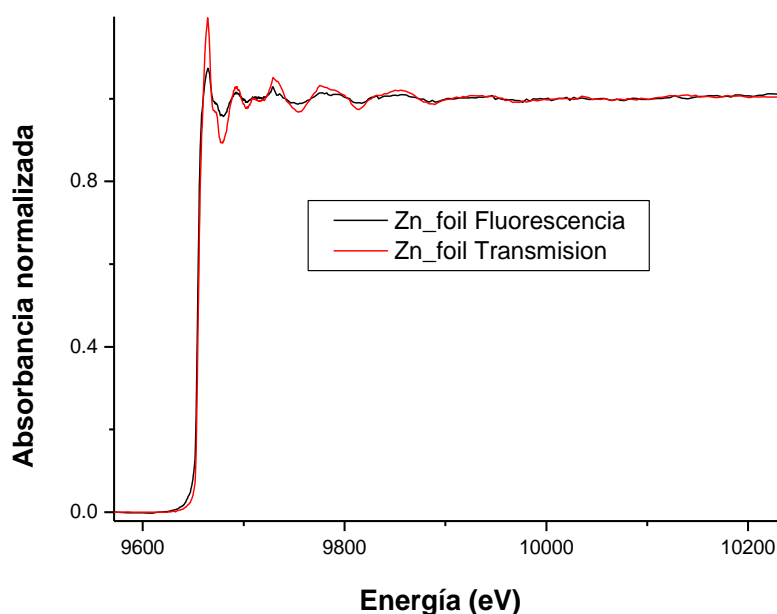


Figura 2.14. Espectro XAS de una muestra de referencia de Zn metálico Foil de Zn metálico de 10 micras medido en transmisión y en fluorescencia.

Las medidas de XANES y EXAFS, llevadas a cabo sobre el borde L3 del oro (transiciones dipolares electrónicas $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}, 6s_{1/2}$) y en la K del hierro y el

cobalto (transiciones dipolares electrónicas $1s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$) presentadas, fueron realizadas en el *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), línea BM25A SpLine. Las medidas se realizaron utilizando la radiación sincrotrón del anillo de almacenamiento trabajando a 6 GeV. Para la monocromatización del haz se utilizó un monocromador de doble cristal de Si (311). El montaje experimental de la línea de haz utilizada en las medidas se muestra en la figura 2.15. Para el tratamiento de los espectros XAS, se utilizó el software de distribución libre Athena [58].

Para el análisis de los espectros XAS obtenidos en el desarrollo de esta tesis se obtuvieron espectros de muestras de materiales patrón con los que comparar los resultados. Los patrones de los óxidos de hierro se obtuvieron a partir de muestras de polvo micro particulado en el caso de los óxidos de Fe y de una lámina de Fe metálico de 7.5 μm . Los espectros se obtuvieron en fluorescencia y en transmisión. Al ser idénticos, se han escogido los correspondientes de transmisión como referencia para posteriores análisis y ajustes. Se muestran en la figura 2.16.a. Para las referencias de cobalto metálico se tomó un foil metálico de 4 μm y para las referencias de CoO y Co₃O₄ se tomaron referencias de polvo de ambos compuestos. Al igual que con el Fe, fueron medidos tanto en fluorescencia como en transmisión y a igualdad de resultados se escogieron los de transmisión para el análisis de resultados. En la figura 2.16.b se representan los espectros medidos. Para las referencias de oro se tomó un foil metálico de 5 micras medido también en transmisión (figura 2.16.c).



Figura 2.15. Montaje experimental XAS de la línea Spline en el ESRF utilizable tanto en modo fluorescencia como en transmisión.

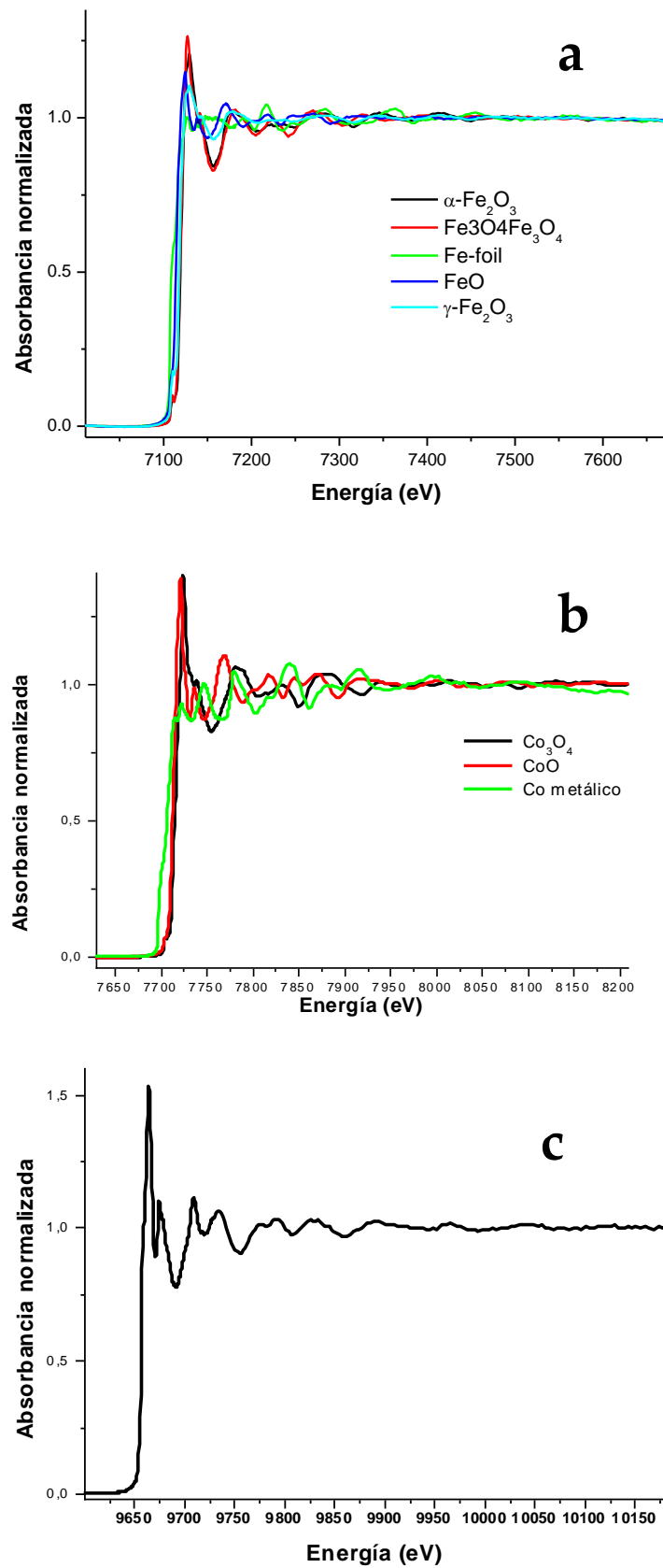


Figura 2.16. Espectros XAS en modo transmisión de a) muestras en polvo de óxidos de Fe y a un foil de 7.5 μm de Fe; b) muestras en polvo de óxidos de Co y a un foil de 4 μm de Co; c) un foil de 5 μm de Au.

2.2.8 Ángulo de contacto estático del agua

La medida del ángulo de contacto es una técnica macroscópica de caracterización de superficies que se describe mediante argumentos termodinámicos. Más recientemente se ha comenzado a estudiar el ángulo de contacto como una propiedad dinámica [59]. En este trabajo el tamaño de la gota utilizada es varios órdenes de magnitud mayor que el tamaño de los elementos dispuestos en la superficie por lo que se atiende a una descripción termodinámica cuasi-estática [60].

El sistema a considerar consiste en una gota de radio R , que yace sobre una superficie ideal (rígida, lisa, homogénea, químicamente inerte y no soluble). El problema de determinar las condiciones de equilibrio de este sistema es un problema de minimización de la energía libre de Gibbs. Suponiendo que el volumen de la gota es una *constante del sistema* [61], éste queda descrito con una única variable independiente, el ángulo de contacto θ (figura 2.17.).

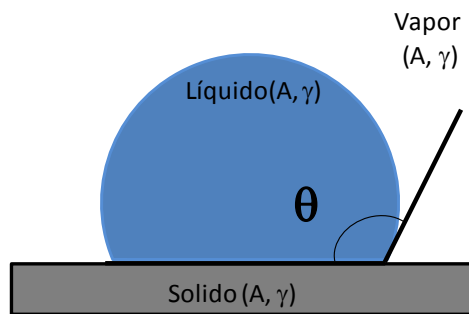


Figura 2.17. Representación esquemática del sistema de tres fases en coexistencia y equilibrio, como es una gota en una superficie, en el que se podría medir el ángulo de contacto.

Definimos este ángulo de contacto, como el ángulo formado entre la superficie que sustenta a la gota y la tangente a la superficie de la gota en el punto de contacto entre las fases sólida, líquida y gaseosa (ver figuras 2.17. y 2.18). Podemos entonces expresar el volumen de la gota y el área de contacto entre las fases líquida y fluida (líquido-vapor) con las ecuaciones geométricas para un casquete esférico en función de θ :

$$V = \frac{\pi R^3}{3} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) \quad (10)$$

$$S = A_{lf} = 2\pi R^2 (1 - \cos\theta) \quad (11)$$

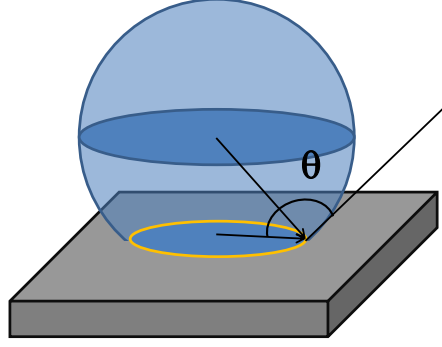


Figura 2.18. Esquema de una gota sobre una superficie sólida y la geometría asociada al sistema.

La energía libre de Gibbs [62] para la gota como sistema termodinámico [63, 64] toma la forma:

$$G = \gamma S + \pi(R \sin \theta)^2 (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) = \gamma S - \pi(R \sin \theta)^2 a \quad (12)$$

Donde γ es la tensión superficial de la interfase líquido-vapor y γ_{SL} , γ_{SV} las tensiones superficiales en las interfases sólido-líquido y sólido-vapor respectivamente. Para V constante y tomando $(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) = a$:

$$R^2 = \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{2/3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{-2/3} \quad (13)$$

De donde se obtiene la siguiente expresión para la energía libre y su derivada:

$$G = \left[\frac{9\pi V^2}{(1 - \cos \theta)(2 + \cos \theta)^2} \right]^{1/3} (2\gamma - a(1 + \cos \theta)) \quad (14)$$

$$\frac{dG}{d\theta} = \left[\frac{9\pi V^2}{(1 - \cos \theta)^4 (2 + \cos \theta)^5} \right]^{1/3} 2(a - \gamma \cos \theta) \sin \theta \quad (15)$$

La condición de mínimo para G ($\frac{dG}{d\theta} \Big|_{\theta=\theta_E} = 0$) se dará cuando $a = \gamma \cos \theta$, o bien cuando

$$\cos \theta_E = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (16)$$

Que es la ecuación de Young para el ángulo de contacto de equilibrio sobre superficies lisas y homogéneas. Esta ecuación define el ángulo de Young que nos servirá de referencia en los cálculos que se desarrollarán posteriormente.

En el caso de tratar con superficies rugosas, el tratamiento formal del problema del ángulo de contacto se complica considerablemente. El modelo propuesto por Wenzel en 1934 [65] es un intento de explicar el comportamiento del ángulo de contacto en equilibrio sobre una superficie rugosa. Considérese que en lugar de una superficie idealmente lisa se tiene una superficie rugosa. La superficie de contacto sólido-líquido

es mayor que la superficie proyectada sobre el plano horizontal del sustrato (figura 2.19.a). A este cociente entre área real y proyectada le llamaremos r ($r > 1$). La superficie real de contacto líquido-sólido será ahora :

$$S = \pi r (R \sin \theta)^2$$

Quedando para la energía libre la solución de equilibrio

$$a = r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$$

Sustituyéndola en (16) se llega a

$$\cos \theta = \frac{a}{\gamma} = r \left(\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \right) = r \cos \theta_E \quad (17)$$

que es la expresión para el ángulo de contacto en equilibrio sobre superficies rugosas según el modelo de Wenzel.

La aproximación del modelo de Cassie-Baxter [66,67] se realiza suponiendo superficie sobre las que se encuentra la gota es lisa, pero consistente en "islas" huecas distribuidas aleatoria pero uniformemente sobre la superficie (figura 2.19.b). En general, estas islas pueden estar compuestas por distintos materiales, cada uno con sus coeficientes de tensión superficial ($\gamma_{i,SL}$, $\gamma_{i,SV}$) y caracterizados por una fracción de la superficie que ocupan (Φ_i , de tal manera que $\sum_1^n \Phi_i = 1$). De forma análoga a la deducción anterior, se llega a que:

$$a = \sum_1^n \Phi_i (\gamma_{i,SV} - \gamma_{i,SL}) = \gamma \cos \theta$$

El caso más frecuente es aquel en el que las fases son dos (superficie y aire atrapado, $n=2$). De este modo $\Phi_2 = 1 - \Phi_1 = 1 - \Phi$ y $\gamma_{2,SV} = 0$, $\gamma_{2,SL} = \gamma$.

$$a = \gamma \cos \theta = \Phi_1 (\gamma_{1,SV} - \gamma_{1,SL}) + (1 - \Phi_1) (\gamma_{2,SV} - \gamma_{2,SL})$$

$$\cos \theta = \Phi (\cos \theta_E) + (1 - \Phi) \quad (18)$$

Que es la expresión para el modelo de Cassie Baxter. Es posible encontrar una expresión más general para este modelo [68] incluyendo un término de rugosidad del mismo modo a como lo hicimos para el modelo de Wenzel (figura 2.19.c).

De modo general, un experimento de ACA es un proceso dinámico. Cuando una gota en contacto con un líquido se retira cuidadosamente mediante succión con una jeringa o desaparece por evaporación, la gota comienza a encogerse manteniendo la misma superficie de contacto hasta que, llegado un punto, dicha superficie comienza a

reducirse. Hasta que la gota desaparece el ángulo de contacto de la gota se mantiene aproximadamente constante y es denominado ACA de retroceso (θ_R), siendo característico de la química y topografía del sustrato. Haciendo el proceso inverso observamos que el volumen de la gota aumenta y su ángulo de contacto crece, dejando la superficie de contacto constante. Llega un punto en el cual el ángulo de contacto deja de crecer mientras que la superficie de contacto y el volumen de la gota siguen creciendo. Este ángulo límite se denomina ángulo de contacto de avance (θ_{Av}). Se denomina *histéresis* del ángulo de contacto a la diferencia entre el ACA medido en avance y el medido en retroceso.

$$H = \theta_{Av} - \theta_{Re} \quad (19)$$

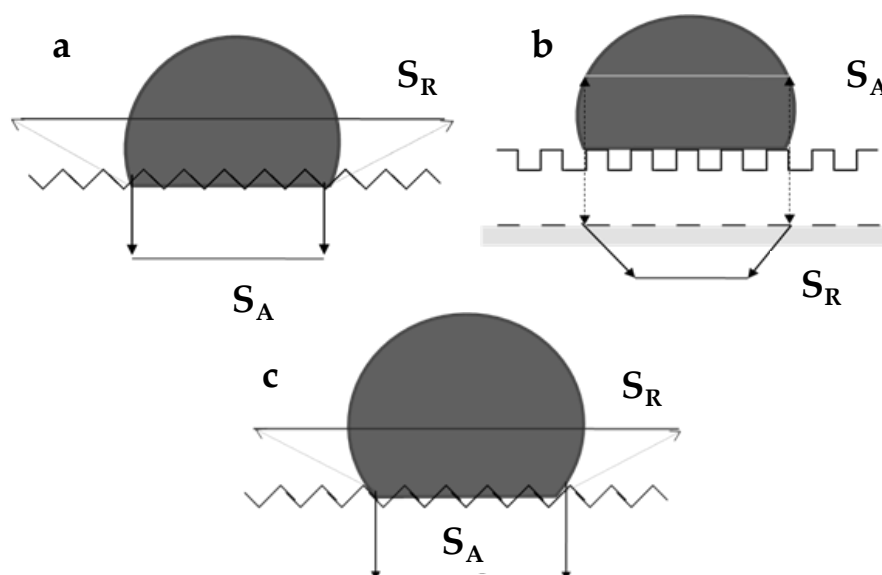


Figura 2.19. Esquema del modelo de mojado de a) Wenzel en una superficie ligeramente rugosa; b) Cassie-Baxter y c) Cassie-Baxter generalizado. S_R : superficie real de contacto líquido-superficie; S_A : superficie aparente de contacto líquido-superficie.

Lo que anteriormente se ha denominado ángulo de contacto aparente es el valor observado experimentalmente y siempre toma un valor comprendido entre el θ_{Av} y el θ_R ($\theta_R < \theta_{Eq} < \theta_{Av}$). Termodinámicamente esto significa que el ángulo de contacto observado puede fluctuar respecto al valor de equilibrio (ángulo de Young) al existir estados metaestables intermedios [69]. El número de estados metaestables intermedios se evalúa precisamente midiendo la histéresis. Prácticamente todas las superficies sólidas presentan histéresis y por ello no es riguroso interpretar el mojado de la superficie sólo en términos del modelo de Young. La histéresis puede ser debida tanto

a la rugosidad de la superficie, como a la heterogeneidad de la misma o a la existencia de estados metaestables intermedios de energía superficial. Además, la obtención de la histéresis de una superficie y de su ángulo de deslizamiento (ángulo de inclinación al que hay que someter a la superficie para que la gota de líquido comience a deslizarse) permite determinar el tipo de régimen que gobierna el mojado de la superficie de una superficie (diferenciar entre Wenzel y Cassie Baxter). Un sistema en el que el líquido haya penetrado en los intersticios dando lugar a un mojado de la superficie Wenzel presentará una histéresis mayor. De la misma manera presentará un ángulo de deslizamiento mayor, por existir una mayor interacción entre líquido y superficie. En sistemas regidos por el modelo de Cassie Baxter la histéresis y el ángulo de deslizamiento serán menores, por haber menos área sólido-líquido en interacción.

El montaje utilizado para la medida del ACA se presenta en la figura 2.20. Consta de una plataforma graduable en altura e inclinación en la que se sitúa una superficie de estudio. Sobre ella se encuentra posicionada la jeringa dispensadora calibrada y un mecanismo de deposición por pulso. Además, el sistema consta de un campo de luz blanca que ofrece una imagen de contraste en una cámara CCD. Para medir el ACA se han analizado gotas de $4 \mu\text{l}$ sobre las superficies en estudio. Para cada valor se han tomado de 3 a 5 imágenes por gota y se han depositado de 3 a 5 gotas por cada superficie a fin de obtener una buena estadística.

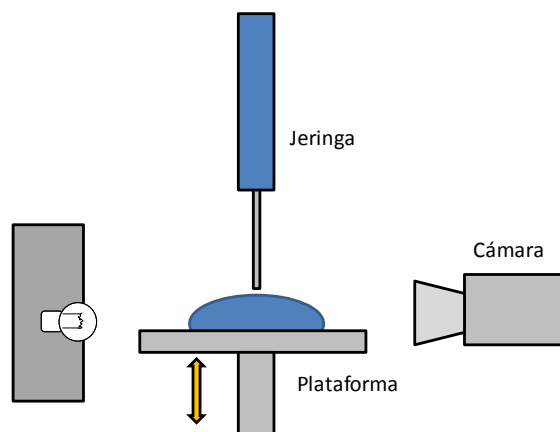


Figura 2.20. Esquema del montaje experimental para la medida del ACA para los experimentos desarrollados en este trabajo.

Para las medidas realizadas en el desarrollo de esta tesis se utilizó un goniómetro KSV Instruments Ltd. Modelo CAM101 con dispensador manual de tipo jeringa. Los ajustes y análisis de las imágenes tomadas se realizaron con el software CAM2008 y

SFECAM2008 con rangos de medida de 0 a 180° y una sensibilidad de 0.1°. Para medir la histéresis se aumenta el volumen del líquido sobre la superficie a una velocidad controlada hasta que se obtiene una medida ACA constante (θ_{Av}). De la misma manera, reduciendo el volumen de la gota se obtiene un ACA constante (θ_R). El esquema de este proceso se muestra en la figura 2.21.

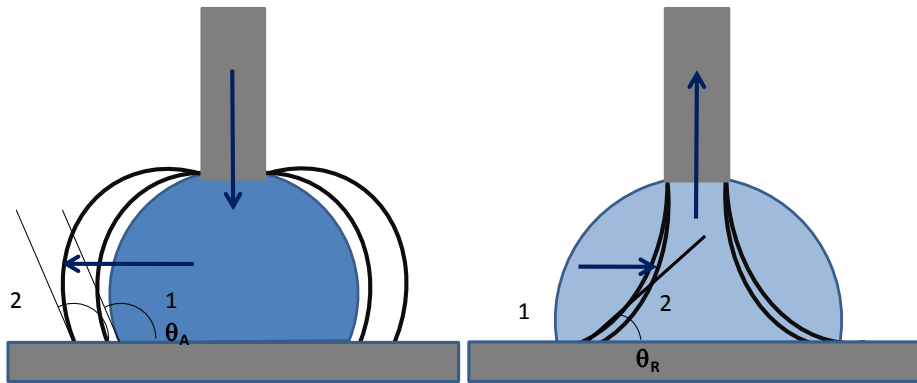


Figura 2.21. Esquema del proceso de medición de los ACA_v y ACRet para determinar la histéresis del AC de una superficie según el método 1.

Para la medida por este método se tomaron secuencias de 40 a 60 imágenes del proceso de avance y retroceso, ambos de manera consecutiva, y tomando 1 imagen por segundo. Para cada valor se hizo un promediado utilizando de 3 a 5 gotas por muestra.

2.2.9 Magnetometría de campo alternante (AGFM)

Cuando un material es sometido a un campo magnético de intensidad H , su respuesta es la inducción magnética B , y ambas se relacionan a través del parámetro de permeabilidad del medio μ y de la magnetización del medio M de la forma:

$$B = \mu(H + M)$$

Donde M se define a su vez como el momento magnético por unidad de volumen de un sólido:

$$M = \frac{m}{V}$$

Todo material presenta cierto comportamiento magnético, dependiente de su estructura atómica y su temperatura entre otros aspectos, pero comúnmente sólo se denominan medios magnéticos aquellos que presentan una magnetización M más notable. Se conoce como susceptibilidad magnética al grado de magnetización que presenta un material cuando se encuentra sometido a la influencia de un campo magnético H :

$$M = \chi H \quad (20)$$

Siendo χ la susceptibilidad magnética volumétrica, parámetro que puede medirse directamente con el AGFM. Hay ciertos materiales que son capaces de mostrar un comportamiento magnético espontáneo mucho mayor que el resto en ausencia de excitación. Como su susceptibilidad depende de H, la aparente relación lineal anterior entre el campo magnético y la magnetización toma una forma sigmoidea. Esta curva de histéresis de M se mide variando H un cierto rango simétrico a lo largo de un eje. En el caso de los sistemas particulados, los ciclos de histéresis varían su forma para un mismo material magnético según el tamaño de las partículas. El caso de tamaños muy pequeños (típicamente decenas de nanómetros), es especialmente relevante porque puede reflejar fenómenos de súper paramagnetismo; presenta simultáneamente características del ferromagnetismo clásico (gráfica sigmoidea) y del paramagnetismo (aumenta M según aumenta H). La principal ventaja de los AGFM frente a otro tipo de magnetómetros, como los de muestra vibrante (VSM), es su alta sensibilidad, lo que ha permitido que tengan una gran aceptación hoy en día en la realización de medidas magnéticas. El proceso de medición requiere a cambio mayores cautelas. En un AGFM, la muestra se coloca en un portamuestras que contiene un transductor piezoeléctrico que oscila cuando se ha sometido al material que se desea caracterizar a un campo magnético alterno superpuesto al campo magnético continuo de un electroimán. El AGFM utilizado para la caracterización magnética es un Micromag Model 2900 AGM System (Princeton Measurements Corporation), localizado en el GTB de la Universidad Politécnica de Madrid. Para la caracterización de las muestras sólidas se cortaron piezas de 3x3 mm² a partir de las muestras infiltradas obtenidas. En el caso de las muestras líquidas se colocaron en el portamuestras gotas de 3 µl con una masa aproximada de material híbrido de 75 µg.

2.2.10 Difracción de Rayos X (DRX)

Un haz difractado surge como consecuencia de la interferencia constructiva de haces de rayos X monocromáticos al interactuar con sólidos cristalinos. La condición que determinan la existencia de esta interferencia es la ley de Bragg [72].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (21)$$

Las muestras han sido analizadas en un difractor X'Pert PRO de Panalytical, con monocromador secundario de grafito. Se utilizó la línea Cu-K α y las configuraciones $\theta/2\theta$ e incidencia rasante (inclinación de 0.5° con el fin de minimizar la contribución al espectro del SiP y Si, respectivamente). En los análisis se utilizó un ángulo de paso de 0.04° y 2 s de tiempo de acumulación.

2.2.11 Espectroscopía de retro dispersión de Rutherford (RBS)

El análisis de la energía de las partículas retrodispersadas (frecuentemente, H⁺ o He²⁺) tras la colisión con un blanco material permite extraer información del material analizado de forma, en general, no destructiva. El espectro de energías de estas partículas retrodispersadas está relacionado con el factor cinemático y las secciones eficaces de colisión de los elementos presentes en la muestra, con lo que se obtiene un perfil específico del compuesto analizado. Los fundamentos y aplicaciones extendidas de esta técnica pueden encontrarse en [73].

Las medidas RBS han sido realizadas en el Acelerador de Iones del Centro de Microanálisis de Materiales de Madrid. Trabajando en la línea multifunción o estándar (STD) con haces de He⁺ con una energía de 2 MeV. Se utilizaron detectores de Si de barrera (ORTEC BU-012-050-500) a un ángulo de detección fijo de 170.4°. El análisis de datos se realizó con el software SIMRA [74].

2.3 Ensayos Biológicos

Para la evaluación in vitro del SiP y de los materiales híbridos obtenidos se ha recurrido a células mesenquimáticas humanas (CMH) procedentes de médula ósea de donantes adultos. Estas células son cultivadas y estudiadas en laboratorios del Departamento de Biología Molecular de la Universidad Autónoma de Madrid.

2.3.1 Cultivo celular

Para realizar los ensayos celulares en presencia de las partículas de SiP magnéticas se procedió como sigue. Para cada ensayo se utilizaron de 2 a 4 ml de muestras de CMH de donantes sanos para ser aisladas y cultivadas [75, 76]. Las células se recogieron por centrifugación en un 70 % de Percoll y fueron sembradas en DMEM con baja

concentración de glucosa (LG) y un 10% de tampón de fosfato salino (TFS) (Sigma). Las CMH sirvieron tanto para probar la capacidad de internalización de las partículas como para evaluar su posible citotoxicidad. Se centrifugaron recipientes de 300 µl de la correspondiente dispersión de partículas (concentración 25 g/l) 10 minutos y se re dispersaron en TFS (0.5 ml) tres veces para eliminar cualquier resto de disolvente y equilibrar el pH. Previamente, en el caso de las escamas, se sometieron a un tratamiento de esterilización mediante luz UV. A continuación se repitió el lavado otras tres veces, con 1 ml de DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium, Gibco) y las correspondientes centrifugaciones. Finalmente las muestras fueron dispersadas en DMEM y dejadas en reposo toda la noche. A continuación las partículas fueron expuestas a las CMH dispuestas sobre cubre objetos recubiertos con gelatina al 0.5%. Tras su cultivo, excepto las muestras control, se expusieron a las partículas (5 g/l) y se dejaron a 37°C en atmósfera al 5% de CO₂, durante periodos de 4 y 72 horas. Transcurrido este tiempo, las células adheridas fueron lavadas con TFS dos veces y fijadas con formaldehído al 3.7% en TFS durante 20 minutos a temperatura ambiente. Tras la fijación, las muestras fueron deshidratadas con etanol absoluto y montadas sobre Mowiol/ Dabco (Calbiochem). Las células fueron observadas con un microscopio de fluorescencia (OLYMPUS IX81, lámpara de excitación UV en 350 nm) acoplado a una cámara CCD.

2.3.2 Test MTT de citotoxicidad

La posible citotoxicidad de las partículas y escamas se determinó a las 4 y 72 h de cultivo de las CMH con el test de colorimetría MTT (Sigma). Este ensayo se basa en la actividad mitocondrial de las células vivas convierte la sal tetrazol amarillo MTT [3 - (4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2-5-diphenylterazolium bromide] a su forma reducida que es un púrpura de formazán. Esta reducción sólo se da cuando las enzimas succinato deshidrogenasa están activas y por tanto la conversión de este compuesto puede correlacionarse directamente con el número de células vivas [77, 78]. En cada pocillo de una bandeja M96 en la que estaban cultivadas las células junto a las partículas se añadieron 20 µl de MTT en BFS (5 g/l). Tras 4 y 72 h de incubación a 37°C y 5% de CO₂ se retiró el medio y se añadieron otros 150 µl de disolución MTT (4 mM

HCl, 0.1% Nonidet P-40 (NP40) en isopropanol (Merck)). Tras 15 minutos de solubilización, la absorbancia de cada muestra se midió con un espectrómetro SmartSpec Plus BIO-RAD spectrophotometer a 590 nm utilizando un filtro de referencia de 620 nm. Cada muestra se testeó por triplicado.

2.4 Referencias

1. P. Allongue, V. Kieling, H. Gerischer. "Etching mechanism and atomic structure of H-terminated Si(111) surfaces prepared in NH₄F". *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1353.
2. H. Gerischer. "The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry". *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1677.
3. M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis. "An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous Silicon". *J. Cryst. Growth* 73 (1985) 622.
4. V. Lehmann: "Electrochemistry of Silicon. Instrumentation, Science, Materials and Applications", Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2002)
5. "Dispositivos Interferenciales Basados en Silicio Nanoestructurado para Aplicaciones Optoelectrónicas". Vicente Torres Costa. Tesis doctoral. UAM, Madrid, 2006.
6. Referencia 35, Capítulo 1.
7. Uhler, *Bell Syst. Tech. J.* 35 (1956) 333.
8. "Caracterización y Desarrollo de Estructuras Nanométricas de Silicio para Aplicaciones Optoelectrónicas". Raúl José Martín Palma. Tesis Doctoral (1999).
9. Referencia 67 del Capítulo 1.
10. Referencia 68 del Capítulo 1.
11. Referencia 69 del Capítulo 1.
12. CR Martin. "Nanomaterials: a membrane based-synthetic approach". *Science*. 266 (1994) 1961.
13. H Masuda, K Fukuda. "Ordered Metal nanoholes arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina". *Science* 268(1995)1446.
14. C Scheck, YK Liu, P Evans, R Schad, A Bowers, G Zangari, et al. "Photoinduced electrochemical deposition of Cu on p-type Si substrates". *Phys Rev B*. 69 (2004) 035334.
15. J Sasano, P Schmuki, T Sakka, HY Ogata. "Laser-assisted maskless Cu patterning on porous silicon". *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) G98.
16. R Ji, W Lee, R Scholz, K Nielsch K. "Templated fabrication of nanowire and nanoring arrays based on interference lithography and electrochemical deposition". *Adv. Mater.* 18 (2006) 2593.
17. S Koynov, MS Brandt, M Stutzmann. "Metal-induced seeding of macropore arrays in silicon". *Adv. Mater.* 18 (2006) 633
18. J Sasano, P Schmuki, T Sakka, YH Ogata. "Maskless patterning of various kinds of metals onto porous silicon". *Phys. Status Solidi A*. 202 (2005)1571.
19. A Kurokawa, YL Kawamura, T Sakka, YH Ogata. "Different deposition behavior of copper on silicon and porous silicon surfaces during immersion plating". *Phys Status Solidi C*. 4 (2007) 1888.

20. P Schmuki, LE Erickson. "Selective high-resolution electrodeposition on semiconductor defect patterns". *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 2985.
21. L Santinacci, T Djenizian, H Hildebrand, S Ecoffey, H Mokdad, T Campanella et al. "Selective palladium electrochemical deposition onto AFM-scratched silicon substrates". *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 3123.
22. T Homma, N Kubo N, T Osaka. "Maskless and electroless fabrication of patterned metal nanostructures on silicon wafers by controlling local surface activities". *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 3115.
23. N Kubo, T Homma, Y Hondo, T Osaka. "Fabrication of patterned nanostructures with various metal species on Si wafer surfaces by maskless and electroless process". *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 834.
24. S Ono, A Oide, H Asoh. "Nanopatterning of silicon with use of selforganized porous alumina and colloidal crystals as mask". *Electrochim Acta.* 52 (2007) 2898.
25. AL Trimmer, JJ Maurer, R Schuster, G Zangari, JL Hudson. "Electrochemical synthesis of submicrometer Cu structures on electrochemically machined p-Si substrates". *Chem. Mater.* 17 (2005) 6755.
26. AJ Bard, R Parsons, J Jordan (Editores). "Standard potentials in aqueous solution". Marcel Dekker. New York (1985).
27. FA Harraz, T Tsuboi, J Sasano, T Sakka, YH Ogata. "Metal deposition onto a porous silicon layer by immersion plating from aqueous and nonaqueous solutions". *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C456.
28. K Fukami, K Kobayashi, T Matsumoto, Y L. Kawamura, T Sakka, and Y H. Ogata . "Filling of mesoporous silicon with copper by electrodeposition from an aqueous solution". *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2197.
29. K Fukami, K Kobayashi, T Matsumoto, Y L. Kawamura, T Sakka, and Y H. Ogata. "Electrodeposition of Noble Metals into Ordered Macropores in p-Type Silicon". *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) D443.
30. F Hamadache B Gelloz. "Carrier transport mechanisms in cathodically biased meso-porous p⁺-Si against solutions containing Fe²⁺ and Co²⁺ species". *Physica Status Solidi (c) Special Issue: 6th International Conference on Porous Semiconductor Science and Technology (PSST 2008)* 6, I (2009) 1689.
31. P Granitzer K Rumpf. "Porous Silicon A Versatile Host Material". *Materials* 3 (2010) 943.
32. K Rumpf P Granitzer P Poelt H Krenn. "Transition metals specifically electrodeposited into porous silicon". *Physica status solidi (c)* 6 (2009) 1592.

Capítulo 2

33. P. Granitzer K. Rumpf P. Pölt S. Šimić H. Krenn “Magnetic nanocomposites fabricated by selective metal deposition in and on self-assembled mesoporous silicon” *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 436
34. K. Rumpf P. Granitzer P. Pölt S. Šimić M. Hofmayer and H. Krenn. “A ferromagnetic (porous silicon/metal)-nanocomposite with an additional paramagnetic behavior”. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 40 (2008) 2517.
35. John D’M Bockris Amulya KN Reddy. “Modern electrochemistry”. Vol 1&2 (second edition). Plenum Press (New York and London, 1998).
36. Haruyama Shiroo. “Electrochemistry for Surface Scientists”. Maruzen Co, Japan (2001).
37. Etasciotti et al. “Mesoporous Silicon Particles as a Multistage Delivery System for Imaging and Therapeutic Applications”. *Nature Nanotechnology* 3 (2008) 151.
38. Referencia 27, Capítulo 1.
39. Referencia 28, Capítulo 1.
40. F Erogbogbot KTYong I Rey G Xu PN Prasad MT Swihart. “Biocompatible Luminescent Si Quantum Dots for Imaging in Cancer Cells”. *ACS Nano*.2 (2008) 873.
41. J Salonen AM Kavkonen J Hirrounov VP Lehto. “Mesoporous Silicon in Drug Delivery Applications”. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 97 (2008) 632
42. D. Gallach, G. Recio Sánchez, A. Muñoz Noval, M. Manso Silván, G. Ceccone, R.J. Martín Palma, V. Torres Costa J.M. Martínez Duart. “Functionality of porous silicon particles: Surface modification for biomedical applications”. *Materials Science and Engineering: B* 169 (2010) 123.
43. Referencia 13, Capítulo 1.
44. V. Torres-Costa, R.J. Martín-Palma and J.M. Martínez-Duart. “Optical constants of porous silicon films and multilayers determined by genetic algorithms”. *J. App. Phys.* 96 (2004) 4197.
45. R. Howland y L. Benatar. “A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy”. Park Scientific Instrument (1997).
46. I. Horcas et al. “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology”. *Rev Sci. Instrum.* 78 (2007) 13705.
47. Carlos Sánchez del Río (Editor). “Física Cuántica”. Ed Pirámide. Madrid (2008).
48. “HAP/TiO₂ and HAP/TiN Structures; Surface Modifications for Enhanced Biocompatibility”. Miguel Manso Silván. Tesis Doctoral. UAM, Madrid (2001).
49. A. Barna. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 254 (1991) 3.
50. R. J. Martín-Palma, P. Herrero, R. Guerrero-Lemus, J. D. Moreno, and J. M. Martínez-Duart. “Cross-section TEM and optical characterization of porous silicon multilayer stacks”. *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 845..

51. J.T. Grant, D. Briggs. "Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy". Editorial IM Publications (2003).
52. . C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, and G.E.Mullenberg "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". Perkin-Elmer Corp. Eden Prairie, MN, USA (1979).
53. http://mmrc.caltech.edu/SS_XPS/XPS_PPT/XPS_Slides.pdf
54. "The Nobel Prize in Physics 1921". Nobelprize.org. 25 Jan 2011
http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/index.html
55. http://www.physik.uni-augsburg.de/annalen/history/einstein-papers/1905_17_132-148.pdf. Retrieved 2008-02-18.
56. M. Newville. "Fundamentals of XAFS". http://cars9.uchicago.edu/xafs/xas_fun/ (2004).
57. A Corrias et al "An Xray absorption spectroscopy study of the Fe K Edge in nanosized maghemite and in Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposites". *Phys. Chem.Chem. Phys.* 2 (2000) 1045.
58. B Ravel. "ATHENA User's Guide".
<http://cars9.uchicago.edu/~ravel/software/exafs/>
59. D Öner TJ McCarthy. "Ultrahydrophobic surfaces Effects of topography length scales on wettability". *Langmuir* 16 (2000) 7777.
60. A Marmur and E Bittoun. "When Wenzel and Cassie Are Right: Reconciling Local and Global Considerations". *Langmuir* 25 (2009) 1277.
61. A Marmur and G Wollansky. "The actual contact angle on a heterogeneous rough surface in three dimensions". *Langmuir*. 14 (1998) 5292.
62. J Aguilar Peris. "Curso de Termodinámica". Alhambra Universidad, Madrid (1998).
63. Frederick M. Fowkes (Editor) "Contact Angle, Wettability, and Adhesion". *Adv. Chem. Ser.* 43 (1964).
64. RJ Good. "Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review". *J Adhesion Sci. Tech.* 6 (1992) 1269.
65. RN. Wenzel. "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water" *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988.
66. BD. Cassie S. Baxter. "Large Contact Angles of Plant and Animal Surfaces". *Nature* 155 (1945) 21.
67. BD Cassie. "Contact angles". *Discuss. Faraday Soc.* 3 (1948) 11.
68. M Nosonovsky B Bhushan. "Patterned Nonadhesive Surfaces: Superhydrophobicity and Wetting Regime Transitions" *Langmuir* 24 (2008) 1525.
69. E Bormashenko, R Pogreb, G Whyman, Y Bormashenko, and M Erlich. "Vibration-induced Cassie-Wenzel wetting transition on rough surfaces". *App Phys Lett.* 90 (2007) 201917.

Capítulo 2

70. G Whyman, E Bormashenko, T Stein. "The rigorous derivation of Young, Cassie-Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon". *Chem Phys Lett* 40 (2008) 355.
71. MER Shanahan. "Simple Theory of "Stick-Slip" Wetting Hysteresis". *Langmuir* 11 (1995) 1041.
72. BD Cullity. "Elements of X ray diffraction". Addison-Wesley Publishing Company, UK (1956)
73. WR Chu, JM Mayer, MA Nicolet. "Backscattering Spectroscopy". Academic Press, New York (1978).
74. M Mayer. SIMRA, Versión 5.02. Max Plank Institut für Plasmonphysiks.
75. DP Haynesworth, SE Bruder, N Jaiswal, AI Caplan. "Human and animal mesenchymal progenitor cells from bone marrow: Identification of serum for optimal selection and proliferation". *In Vitro Cell.Dev.Biol.-Animal*. 32 (1996) 602.
76. M Manso, S Ogueta, J Perez-Rigueiro, JP García, JM Martinez-Duart. "Testing biomaterials by the in-situ evaluation of cell response". *Biomol. Eng.* 19 (2002) 239.
77. AM Derfus, WCW Chan and SN Bhatia. "Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots". *Nano Letters* 4 (2004) 11.
78. AK Gupta, M Gupta. "Cytotoxicity suppression and cellular uptake enhancement of surface modified magnetic nanoparticles" *Biomaterials* 26 (2005) 1565.

Capítulo 3

Estructura y propiedades físico-químicas de las matrices de silicio poroso

3.1 Introducción

Previamente a la utilización del SiP como material base para el desarrollo y la fabricación de estructuras funcionales, se presenta en este capítulo la caracterización morfológica de la superficie y la estructura interna de las matrices. El objetivo principal es obtener un detallado conocimiento de las propiedades del material de partida y conocer los posibles rangos funcionales para la posterior fabricación de estructuras mixtas/híbridas. De este modo, en este capítulo se determina la capacidad para controlar con precisión la estructura y propiedades de las matrices porosas a partir de las condiciones de síntesis. Para la caracterización estructural de dichas matrices se utilizan principalmente técnicas de microscopía (MEB y MFA), junto con técnicas menos convencionales para caracterizar el SiP como es el ACA. Se estudiará por medio de técnicas de análisis de superficies cómo las propiedades topográficas de la superficie del SiP tienen una relación directa con la interacción con el agua. Este aspecto tiene gran relevancia en los mecanismos y procesos que rigen la interacción entre sistemas biológicos y los materiales [1-9] y es una motivación añadida para realizar este estudio.

3.2 Control del espesor y porosidad de las capas de silicio poroso.

La morfología y porosidad del SiP dependen directamente de las propiedades del silicio de partida. Tanto el tipo de dopado, el elemento dopante y su concentración, como la orientación cristalográfica dan lugar a un amplio catálogo de morfologías [10-12]. Por este motivo, cuando se fabrica SiP a partir de un tipo de silicio concreto es necesario estudiar los parámetros de síntesis óptimos para dicho material de partida. El silicio utilizado en la fabricación de la mayor parte de muestras estudiadas en el presente trabajo de tesis es un silicio tipo p de baja resistividad (véase el Capítulo 2). Este estudio se centra en conocer la velocidad de formación de la capa y la variación relativa de porosidad a partir del control del tiempo y la densidad de corriente de anodización, respectivamente. Estudios análogos se han realizado en el grupo de investigación para el crecimiento de SiP mesoporoso a partir de silicio tipo p de una resistividad unas 10 veces superior ($0.05\text{-}0.1\ \Omega\cdot\text{cm}$) [10] y para el crecimiento de SiP macroporoso en obleas con una resistividad 500 veces superior ($4\text{-}6\ \Omega\cdot\text{cm}$) [11].

3.2.1 Velocidad de la formación de las capas de SiP

Con el fin de conseguir un mejor control de la estructura de las muestras fabricadas, se ha decidido estudiar la velocidad de ataque a distintas densidades de corriente. De esta manera es posible estimar el espesor de las capas de SiP que se obtienen en función de las condiciones de corriente y el tiempo de ataque electroquímico. Para muestras de SiP sintetizadas a distintas corrientes y a tiempo de ataque fijo (100 segundos) en disoluciones 1:1:4 (HF: agua: etanol), se ha medido el espesor de las capas obtenidas (figura 3.1). A partir de este tipo de imágenes se obtiene una estimación de la velocidad de formación de la capa de SiP que se resume en la tabla 3.1. Se aprecia que el aumento de la densidad de corriente de fabricación tiene como consecuencia un notable aumento de la velocidad de formación de las capas porosas. Como se puede observar al representar la dependencia de la velocidad con la densidad de corriente (figura 3.2), el aumento de la velocidad de formación es prácticamente lineal dentro del rango estudiado.

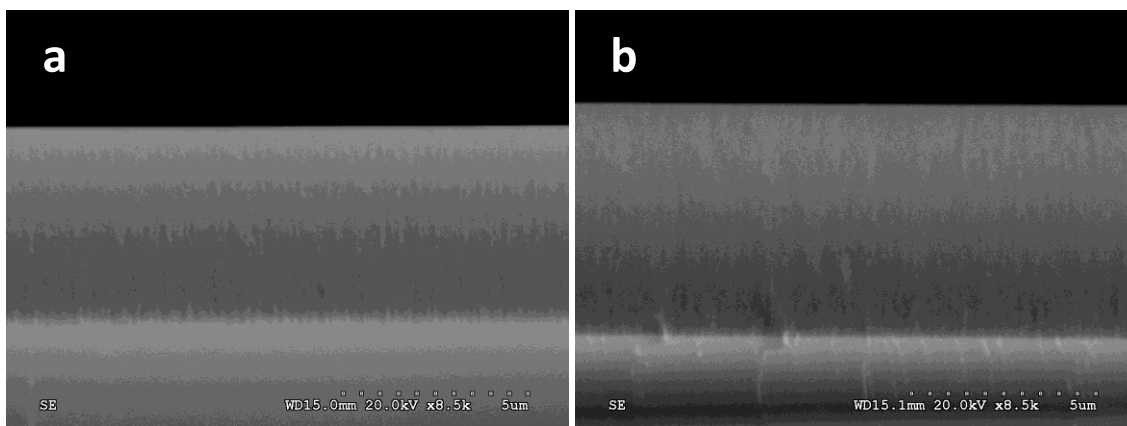


Figura 3.1. Imágenes de MEB de secciones transversales de dos muestras de SiP, sintetizadas a (a) 60 mA/cm² y (b) 120 mA/cm².

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Velocidad de formación (nm/s)
60	43 ± 2
70	49 ± 2
80	52 ± 2
90	52 ± 1
100	56 ± 1
110	60 ± 3
120	62 ± 2

Tabla 3.1 Estimación de las velocidades de formación de las capas de SiP bajo distintas condiciones de corriente.

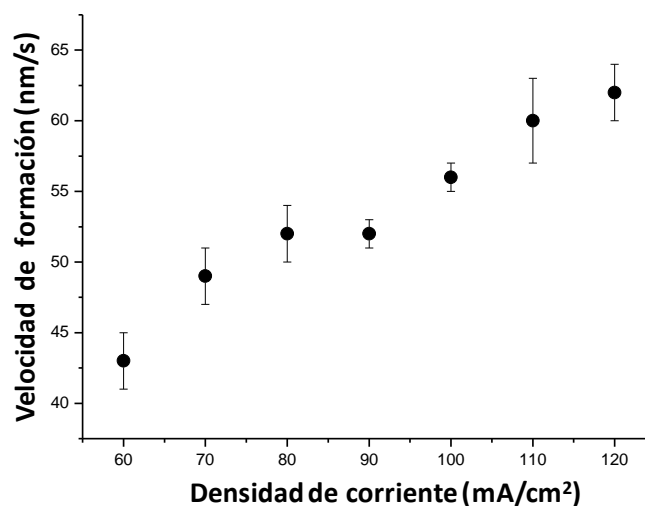


Figura 3.2. Representación de la velocidad de formación de la capa de SiP en función de la densidad de corriente aplicada, para concentración del electrolito 1:1:2-HF:agua:etanol, temperatura ambiente y en condiciones de iluminación.

3.2.2 Estudio óptico de capas de silicio poroso. Porosidad relativa.

Desde un punto de vista óptico el SiP puede ser descrito como una mezcla de silicio (cristalino y amorfo), aire (poros) y una mezcla de óxidos. Todos estos componentes forman dominios nanométricos [12-18], mucho menores que la longitud de onda visible. Por este motivo el SiP puede ser considerado un medio ópticamente homogéneo y continuo. En este apartado se realiza una estimación de la porosidad del SiP por métodos ópticos basándonos en modelos establecidos [19-21]. Al mismo tiempo se evalúa la dependencia de la misma con la corriente de anodización. Para una selección de muestras (fabricadas a 40, 60, 80, 100 y 120mA/cm² en condiciones estándar) se han obtenido los espectros de reflectancia en el rango visible con el objeto de calcular el índice de refracción. La utilización del software Constop! [22] permite reproducir el espectro de reflectancia de las capas de SiP en el rango de longitudes de onda de 550 a 800 nm (ver ejemplos en [22]). Estos ajustes permiten determinar el comportamiento espectral del índice de refracción (Figura 3.3). De los espectros se obtiene igualmente una estimación del espesor de la capa crecida (Δ_1) tal y como se detalla en la tabla 3.2, junto a los valores del índice de refracción a una longitud de onda de 700 nm. El resultado de las simulaciones confirma que, a mayor densidad de corriente, la porosidad de la capa interna aumenta. Además, los espesores obtenidos mediante las simulaciones concuerdan con los medidos por MEB. A partir de estas estimaciones se puede realizar una graduación relativa de porosidad para muestras sintetizadas a distinta densidad de corriente.

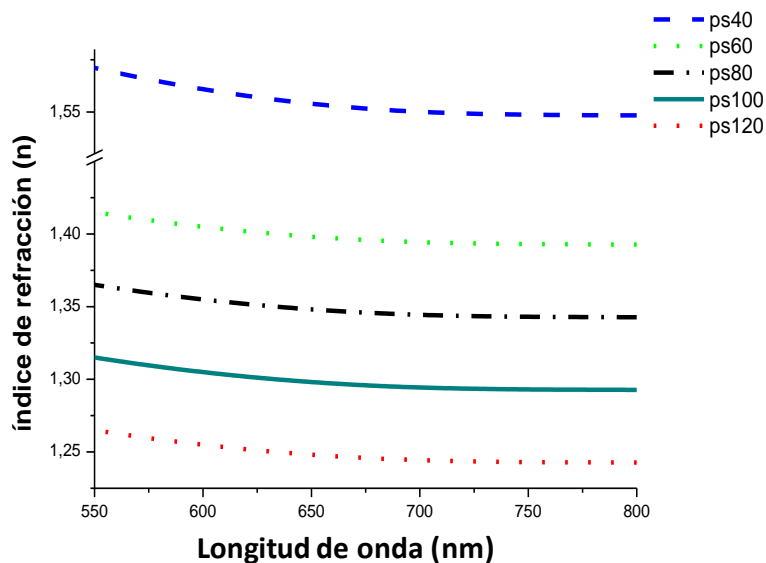


Figura 3.3. Relación de dispersión calculadas para las capas del SiP.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Δ_1 (nm)	$n_1(700\text{nm})$
40	3000	1,55
60	4300	1,39
80	5000	1,35
100	5400	1,29
120	6000	1,24

Tabla 3.2. Parámetros ópticos obtenidos a partir de las simulaciones de los espectros de reflectancia de las capas crecidas a distintas densidades de corriente.

3.3 Estudio morfológico de las capas de silicio poroso.

El estudio por microscopía electrónica es básico en la caracterización del SiP al ser un material cuyas principales cualidades emergen de su micro y nano estructura [10, 12-16, 23]. Así, la pre caracterización morfológica del material base es fundamental para estimar parámetros como la rugosidad y la estructura nanométrica en función de las variables de fabricación. La técnica MEB ha sido utilizada para determinar la estructura y configuración de los poros formados a partir de secciones transversales de muestras. Concretamente, se han tomado muestras obtenidas a partir de disoluciones 1:1:4 (HF: agua: etanol) dentro del intervalo de 80-100 mA/cm² de densidad de corriente de anodización. Las imágenes correspondientes muestran una estructura de poros en forma de columna y perpendiculares a las intercaras con el aire y el sustrato de silicio monocristalino. Este hecho puede observarse en las figuras 3.4 y 3.5 donde se muestran transiciones poro-superficie y poro sustrato, respectivamente. La formación superficial del poro implica el crecimiento de una estructura de cráter. Se observa que la distribución de los poros es homogénea y se mantiene en toda su longitud. Así lo es en general para todo el SiP que se ha sintetizado y usado como base a lo largo de este estudio. La estructura acanalada es debida tanto a las condiciones experimentales como a las características del silicio utilizado de partida [12, 13]. Se ha reportado anteriormente [13], que un silicio como el usado a lo largo de este estudio (tipo p con una resistividad entre 0.01 y 0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$) da como resultado poros con una estructura similar a la mostrada en las figuras 3.4 y 3.5. Los estudios realizados mediante MET

permiten corroborar la estructura de poros bien orientados y con distribuciones homogéneas (figura 3.6).

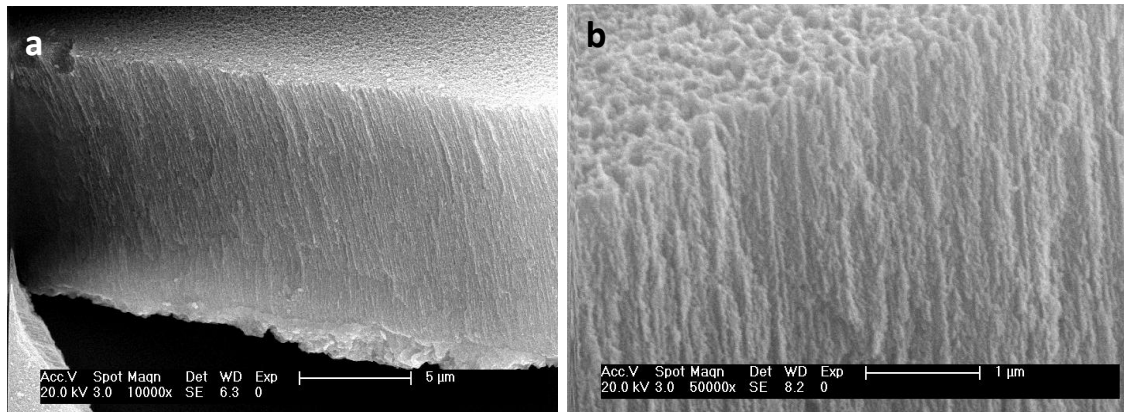


Figura 3.4. Imágenes de MEBEC de secciones transversales de matrices de SiP obtenidas con una densidad de corriente de 80mA/cm². a) Vista general de la distribución de poro y b) magnificación de la transición poro-superficie.

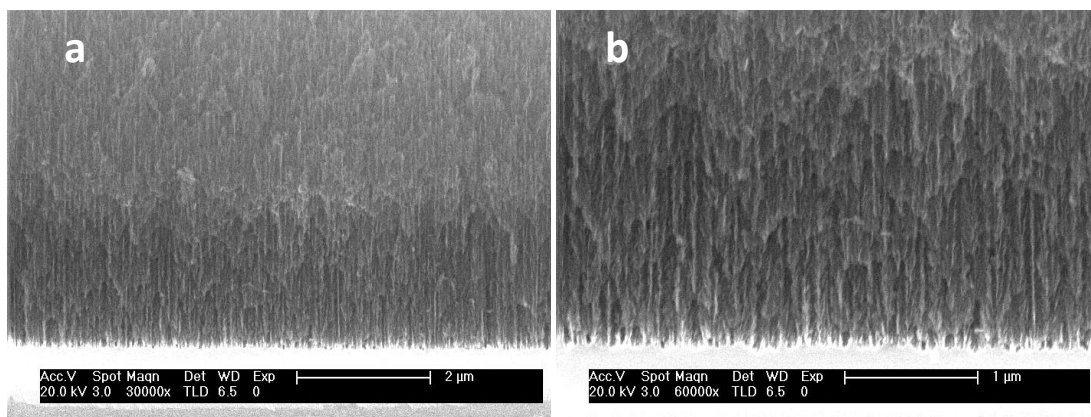


Figura 3.5. Imágenes de MEBEC de secciones transversales de muestras de silicio poroso (100 mA/cm²). a) Vista general de la forma y direccionalidad del poro y b) magnificación de la zona correspondiente al fondo de los poros.

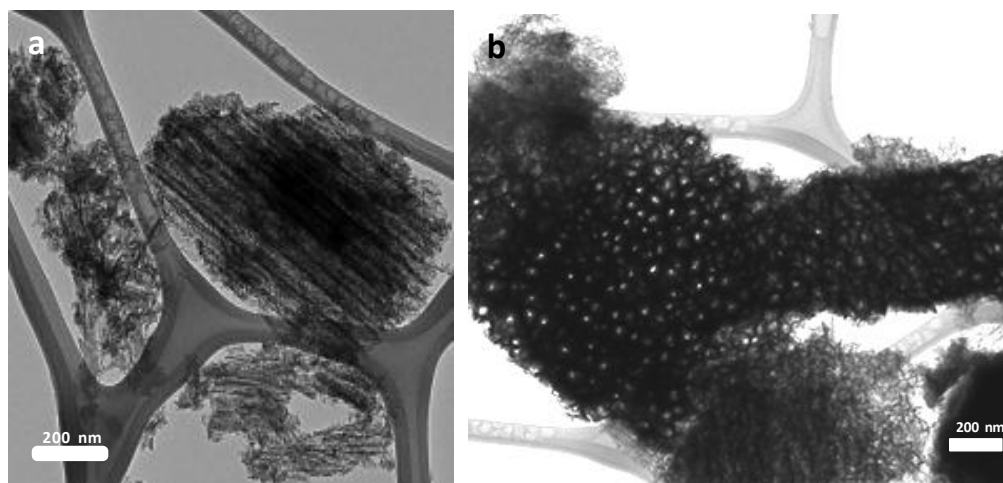


Figura 3.6. Imágenes de MET de fragmentos de SiP obtenidos de una matriz anodizada con una densidad de corriente de 80 mA/cm². a) Imagen transversal y b) Vista longitudinal de la capa porosa.

Las imágenes de vista acimutal de MEBEC (figura 3.7) muestran una distribución superficial de tamaño de poros que oscila típicamente entre los 10 y 50 nm (como indica el histograma de la figura 3.8). El tamaño y distribución de tamaños de los poros depende en cualquier caso de las condiciones de fabricación y del tipo de silicio utilizado. La muestra que se presenta corresponde a unos parámetros de fabricación de "muestra óptima"; es decir con una alineación de poros perpendiculares a la superficie y con unos poros homogéneos (tanto en profundidad como transversalmente). Debe además notarse que el proceso de anodización y de ataque electroquímico a la superficie (*etching*) ha conferido a la superficie una estructura rugosa e irregular.

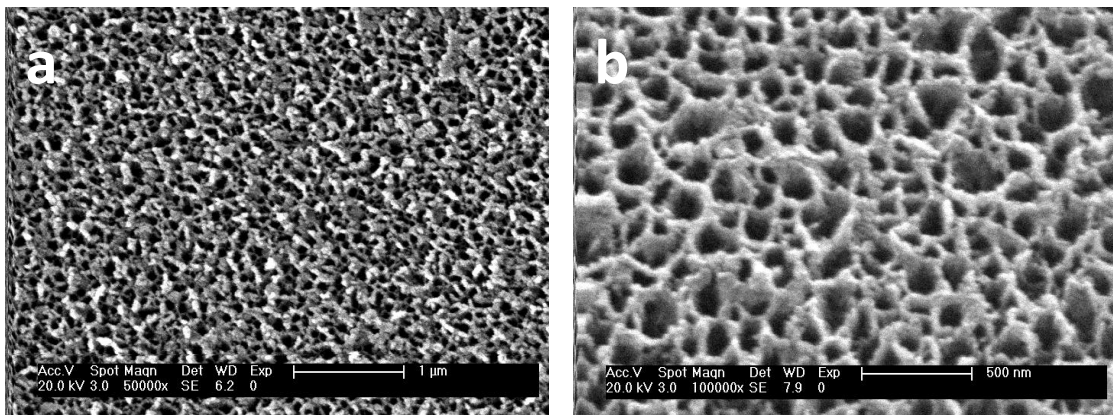


Figura 3.7.a) y b) Imágenes de perspectiva acimutal de muestras de SiP correspondientes a 100 mA/cm² de corriente de anodización. a) Vista de la superficie del SiP y b) magnificación de la imagen anterior.

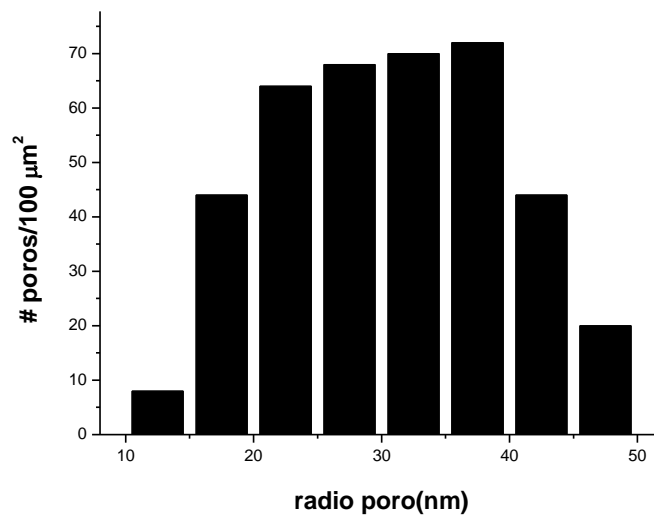


Figura 3.8. Histograma de tamaño superficial de los poros (obtenido a partir de la Figura 3.5.a) correspondiente a una muestra sintetizada a 100 mA/cm².

3.4 Caracterización topográfica y carácter *hidrofóbico-hidrofílico*.

3.4.1 Estructura superficial, rugosidad y dependencia con la corriente de anodización

El estudio de la micro y nano estructura de superficies de SiP se aborda mediante MFA. que permite aportar valores de la rugosidad media y describir la forma y dimensiones de las estructuras de su superficie. La realización de este análisis es fundamental para la correlación posterior con el carácter *hidrofóbico-hidrofílico*. Por otra parte, la caracterización mediante la técnica de ángulo de contacto estático con agua (ACA) permite estudiar la interacción del agua con la superficie del SiP y su evolución en función de los parámetros de crecimiento. Adicionalmente, la determinación de la histéresis en el ángulo de contacto se utiliza para profundizar en los mecanismos implicados en la interacción agua-SiP.

3.4.2 Determinación del ángulo de Young.

La determinación del valor del ACA del sustrato liso del material de referencia, o también llamado ángulo de Young, es un paso previo a cualquier otra caracterización mediante esta técnica (véase Capítulo 2, apartado 2.2.9). Para hallarlo, se utiliza como sustrato de referencia el silicio cristalino previamente desprovisto de su capa de óxido nativo mediante inmersión en una disolución de HF: etanol con idéntica concentración a la usada para la anodización (ver sección experimental). El valor medido para dicho ángulo de contacto es:

$$\theta_E = 83 \pm 3^\circ$$

Este valor da cuenta del carácter hidrófobo de esta superficie, constituida por una alta concentración de silicio hidrogenado [13]. El valor medido para un sustrato de silicio cristalino del mismo origen pero no tratado (p.ej. con su capa de óxido de silicio nativo) indica una naturaleza considerablemente más *hidrófila*. El valor que se obtiene en este caso para el ángulo de Young de un sustrato de silicio es:

$$\theta_E = 46.5 \pm 1.4^\circ$$

Iniciadas las medidas sobre sustratos de SiP fresco (inmediatamente tras su síntesis) se observan valores cercanos al primer ángulo de Young medido por la misma razón mencionada anteriormente y justifican que se tome este valor como ángulo de Young

para el SiP. Para comprobar que el tratamiento de eliminación de la capa de óxido nativo del sustrato de silicio cristalino no afecta notablemente a la topografía de la superficie, se ha realizado un estudio complementario. Así, a sustratos de silicio cristalino (silicio p de referencia) se les han aplicado tratamientos por inmersión en disoluciones de HF: etanol a concentraciones crecientes de etanol, (1:1:2, 1:1:4, 1:1:8 y 1:1:16) lo que aumenta la capacidad de ataque (ver Capítulo 2). Para estos sustratos se mide el ACA además de determinarse la histéresis del ángulo de contacto (Cap. 2, Ec. 19). Paralelamente se caracteriza la superficie de estas muestras por MFA. Los resultados obtenidos del ACA e histéresis para las muestras inmersas en las distintas disoluciones se resumen en las figuras 3.9 y 3.10.

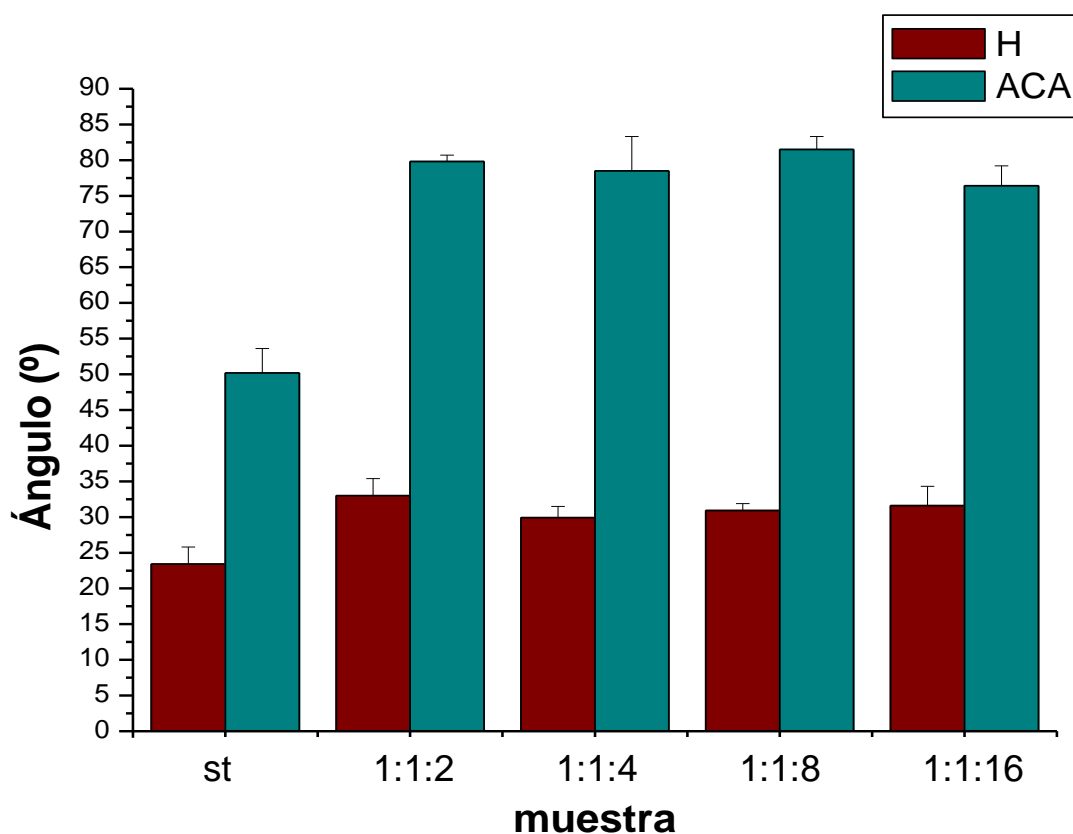


Figura 3.9. Resumen de los resultados de las medidas de ACA e histéresis para las muestras de silicio cristalino tratadas con disoluciones de HF y sin tratar.

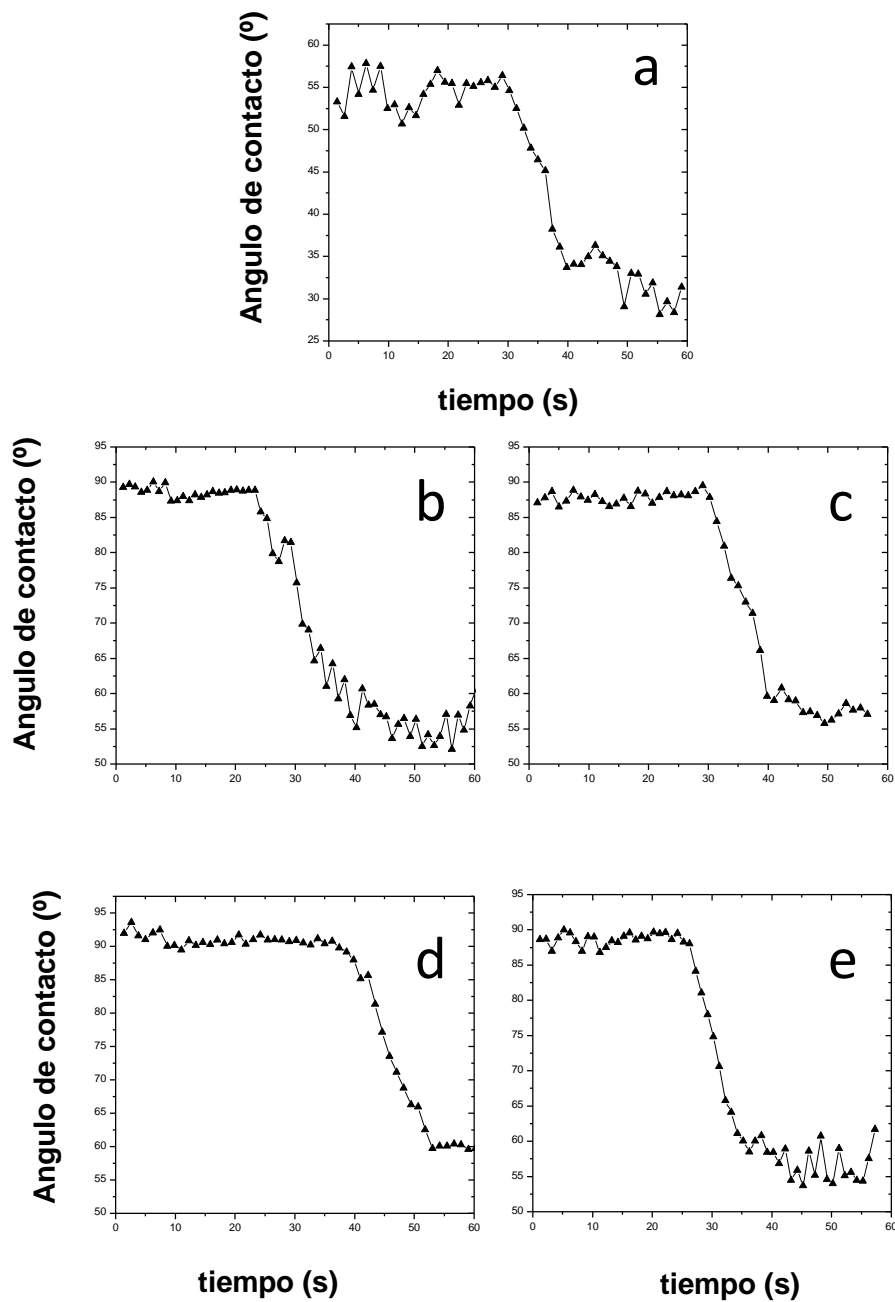


Figura 3.10. Resultados para las medidas de la histéresis del AC en las muestras de silicio cristalino sin tratamiento (a) y tratadas 1 minuto en disolución HF:etanol en concentración 1:1:2 (b), 1:1:4 (c), 1:1:8 (d) y 1:1:16 (e).

La ausencia de una modificación topográfica debida al tratamiento con la disolución de HF se comprueba mediante MFA. En la figura 3.11 se presenta la imagen topográfica de la superficie de las muestras sin tratar (a), tratada con la disolución 1:1:4 (b) y la tratada con la disolución 1:1:16 (c). Se puede apreciar, que el valor de la rugosidad media decrece ligeramente para muestras tratadas con las soluciones más agresivas.

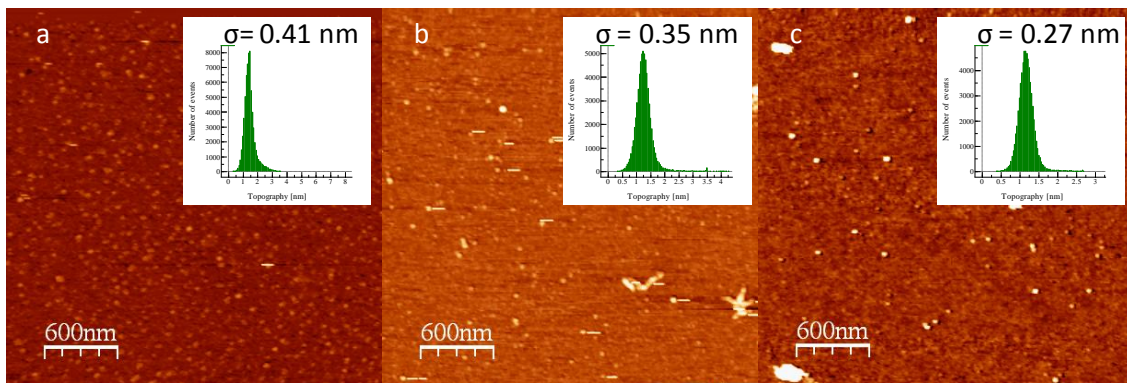


Figura 3.11. Imágenes de MFA en modo dinámico y diagramas de rugosidad correspondientes a a) una superficie de silicio sin tratamiento, b) una superficie de Si tratada 1 minuto en una disolución [HF: agua: etanol]= 1:1:4 y c) una superficie de Si tratada 1 minuto en una disolución de [HF: agua: etanol]= 1:1:16.

A partir de estos datos se observa que:

1. Tanto el valor del ACA estático como los de Avance y Retroceso no muestran una tendencia ni una diferencia notable para las muestras sometidas a los distintos tratamientos.
2. La diferencia de histéresis con respecto a la muestra de silicio cristalino no tratado se debe a un aumento de la energía de interacción entre el líquido y la superficie por la presencia del óxido nativo.
3. Las imágenes de MFA corroboran que la rugosidad medida en las distintas muestras no presenta diferencias significativas.

Por todo ello queda legitimada la estimación del ángulo de Young de referencia de $\theta_E = 83 \pm 3^\circ$.

3.4.3 Estudio de las superficies del SiP

Anteriormente se ha introducido el término *mojado de la superficie* para referirnos a la interacción superficie-líquido. En lo que sigue, llamaremos *hidrofobicidad* a la propiedad de un sólido para que su superficie no sea cubierta por un líquido de referencia como el agua (el término *hidrofilicidad* la propiedad inversa). Para el estudio de la interacción SiP-agua se escogió un intervalo de corrientes de síntesis entre los 40 y 130 mA/cm² (más allá de los intervalos convencionales entre 80 y 120 mA/cm²). Normalmente coincide con la obtención de un SiP con una porosidad adecuada para optimizar distintas propiedades, principalmente fotoluminiscencia. Para densidades de corrientes menores de 60 mA/cm² no se obtiene una intensidad óptima de

fotoluminiscencia; para densidades de corriente superiores a 130 mA/cm² se produce electro-pulido. Esta fragilidad se pone de manifiesto en el ejemplo extremo de la figura 3.12. En ésta imagen de MEB se puede observar cómo la tensión superficial del etanol al evaporarse levanta completamente la capa de SiP en una muestra sintetizada a 130 mA/cm².

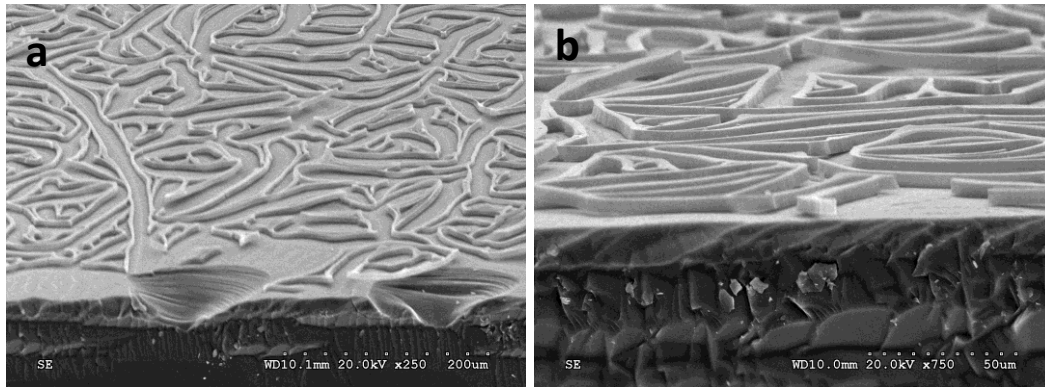


Figura 3.12 a) y b) Ejemplo de la micro estructura obtenida a partir de una capa de SiP crecida a 130 mA/cm².

Los ángulos de contacto medidos para las muestras de SiP obtenidas a distintas corrientes de anodización revelan un aumento de la *hidrofobicidad* para densidades de corriente crecientes (figura 3.13).

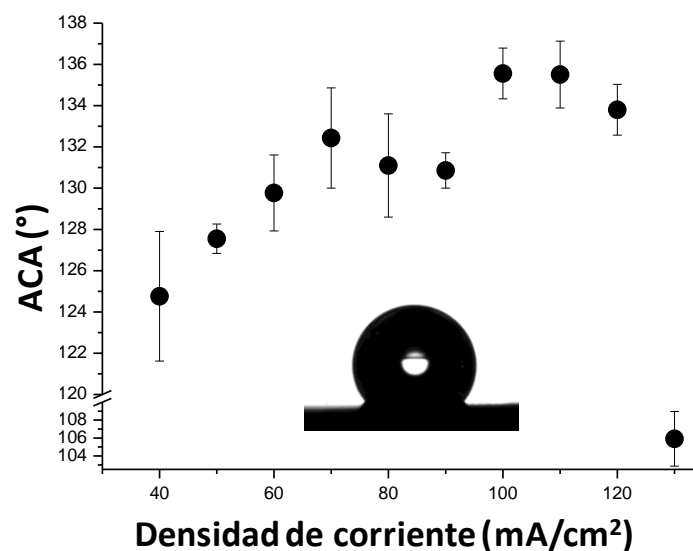


Figura 3.13. Resultados del ACA para las muestras de SiP sintetizadas con corrientes de anodización crecientes e imagen tomada a una gota de agua sobre la superficie de SiP obtenido a 60mA/cm²(inserción).

La tendencia, no parece seguir una relación sencilla con la densidad de corriente aplicada. y destaca la existencia de varios regímenes en la evolución del ACA:

1. Crecimiento lineal desde los 40 mA hasta los 70mA.

2. Saturación de la hidrofobicidad.
3. Decrecimiento drástico hasta un valor cercano al de la superficie control.

El estudio por MFA de estos mismos sustratos revela que existen diferencias considerables en la topografía de las superficies. Las imágenes de la figura 3.14. muestran las superficies de SiP obtenidas bajo corrientes de anodización crecientes en el intervalo descrito anteriormente. De la secuencia mostrada destaca el incremento de rugosidad y de tamaño de los motivos superficiales que se produce al aumentar la densidad de corriente de formación del SiP.

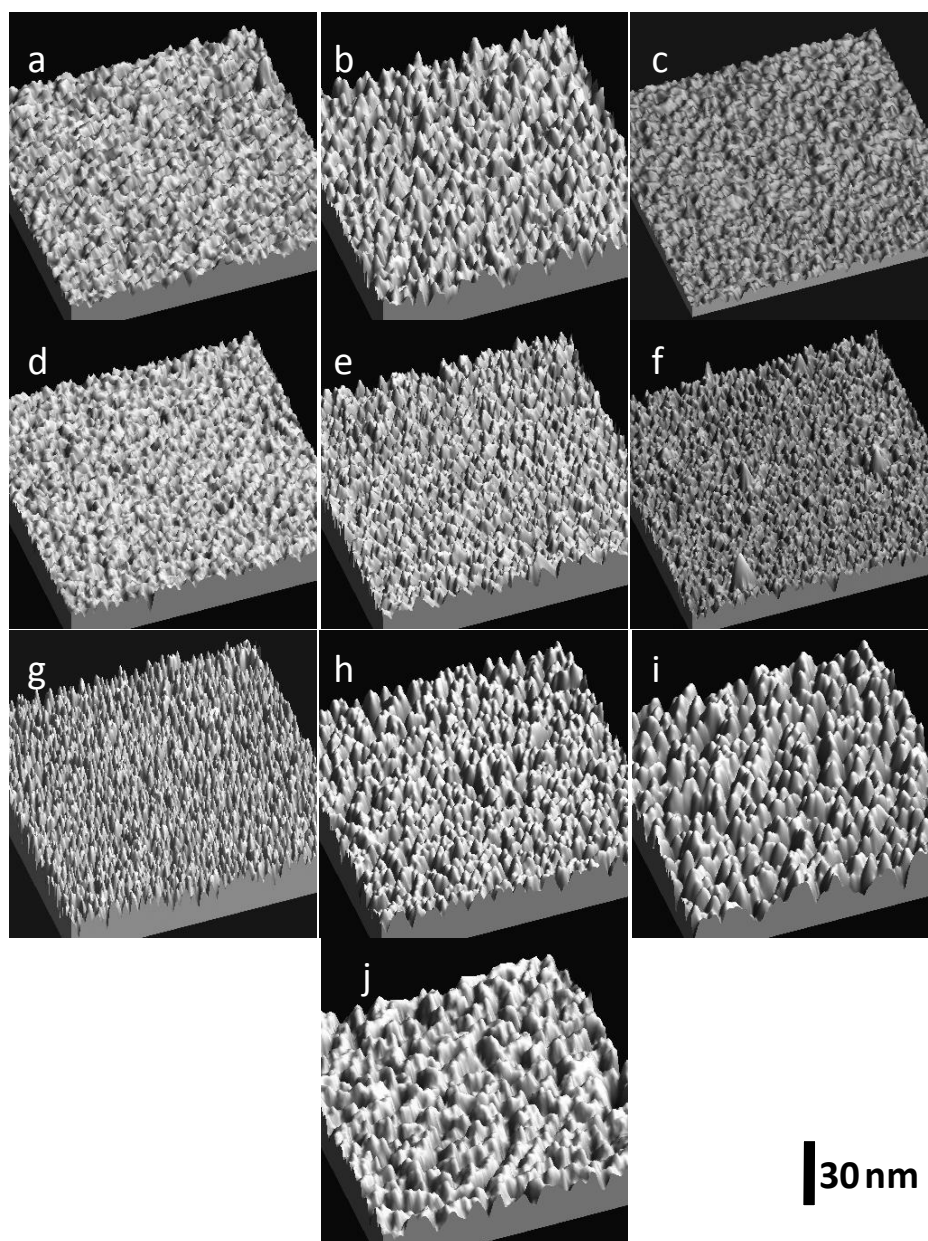


Figura 3.14. Imágenes de MFA ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de muestras de SiP obtenidas a corriente de anodización creciente: de a) a j) respectivamente 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 y 130 mA/cm^2 . La barra en la esquina inferior derecha marca la escala vertical común.

3.4.4 Determinación del régimen de mojado en la superficie del SiP.

Existen principalmente dos modelos termodinámicos principales que describen la interacción entre un líquido y un sustrato rugoso: (ver Capítulo 2). Determinar la histéresis del ACA sobre las superficies de SiP permite inferir cuál de los modelos describe mejor al sistema de porosidad creciente. Así, se han obtenido los ciclos de histéresis correspondientes a una selección de muestras de SiP sintetizadas en el rango del estudio anterior (40, 60, 80, 100 y 120 mA/cm²). La figura 3.15 muestra la evolución en fotogramas de una medida dinámica de ACA que permite la determinación de la histéresis.

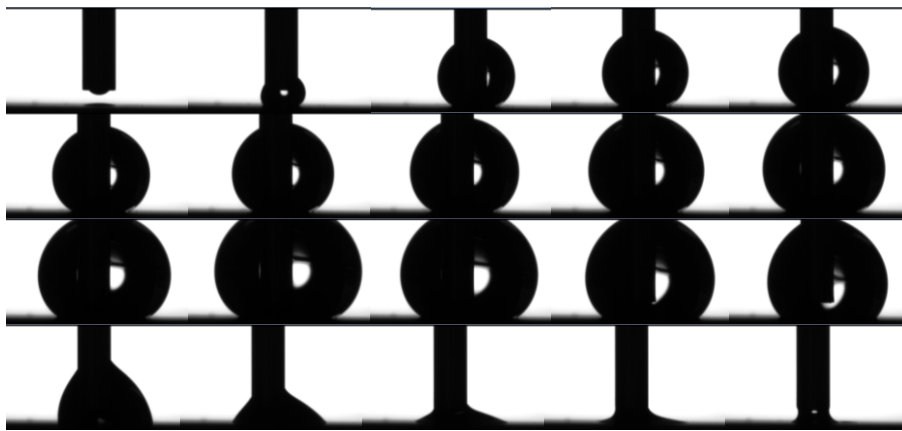


Figura 3.15. Secuencia de fotogramas correspondientes al ciclo de histéresis del ACA para una muestra de SiP obtenida a 100 mA/cm².

Las figuras 3.16 y 3.17 muestran los puntos culminantes del ACA en el punto de máximo volumen y en el punto previo a la retracción de la micro gota para distintas superficies de SiP. En dichos ciclos de histéresis se observa que el agua toma ángulos de avance altos, sobrepasando los 160° en los sustratos preparados a mayor corriente (figura 3.16). Se observa que el valor de la histéresis, para todas las condiciones de preparación del SiP, es mucho mayor que la correspondiente al sustrato liso de silicio (tabla 3.3). Esto indica inequívocamente que la interacción líquido-sustrato es mayor que en el sustrato liso, lo que permite concluir que el régimen de mojado que gobierna en el SiP es el de Wenzel [29-31]. Hay que puntualizar que los ángulos de retroceso (figura 3.17) toman valores bajos (inferiores a 25° en la mayoría de muestras y medidas).

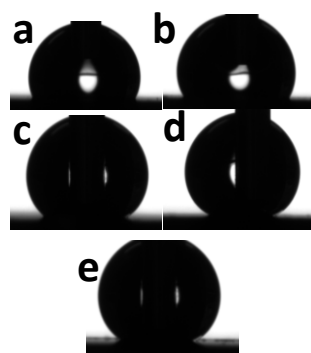


Figura 3.16. Instantáneas de los ACA de avance (ACA_v) para muestras preparadas a a) 40 mA/cm², (b) 60 mA/cm², (c) 80 mA/cm², (d) 100 mA/cm², (e) 120 mA/cm².

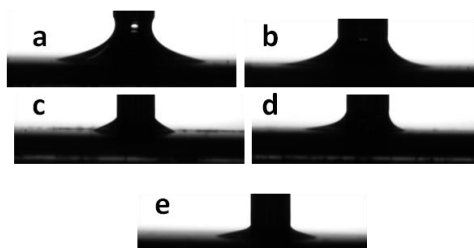


Figura 3.17. Instantánea de los ACA de retroceso (ACRet) para muestras preparadas a a) 40 mA/cm², (b) 60 mA/cm², (c) 80 mA/cm², (d) 100 mA/cm², (e) 120 mA/cm².

Densidad de corriente (mA/cm ²)	ACA _v (°)	ACRet (°)	Histéresis (°)
Si cristalino (1:1:4)	88.1 ± 0.8	58.2 ± 1.4	29.9 ± 1.6
40	130.5 ± 2.2	20.0 ± 3.8	110.5 ± 6.1
60	135 ± 2	22 ± 3	113.0 ± 5.1
80	143.0 ± 1.8	20 ± 2	122.8 ± 3.8
100	150.5 ± 1.4	17.5 ± 1.8	133.0 ± 3.2
120	161.7 ± 1.5	24.5 ± 3.2	137.2 ± 4.5

Tabla 3.3. Resumen de resultados de las medidas de la histéresis del ángulo de contacto para la selección de muestras de SiP y de un sustrato de Si tratado con una disolución de HF: etanol con la misma concentración que la disolución electrolítica utilizada en la anodización de las muestras de SiP (1:1:4).

3.4.5 Aproximación a través del modelo de Wenzel

Tras determinar el régimen dominante en el *mojado de la superficie* del agua sobre el SiP, se relaciona a continuación el comportamiento del ACA con los perfiles superficiales observados mediante MFA. Para ello se aplica en este apartado un modelo semi empírico, basado en los desarrollos de Cansoy [32] y McCarthy [33] que han permitido obtener buenos resultados en sistemas similares [34]. Los modelos citados se basan en

consideraciones geométricas para estimar el área de contacto del agua con el sustrato suponiéndolo compuesto por elementos geométricos de igual forma y tamaño. Utilizando estos modelos como punto de partida es posible estimar el parámetro de rugosidad de Wenzel (a dimensional) a partir de las dimensiones y de la distribución de los elementos topográficos de la superficie, mediante:

$$r_w = 1 + nS$$

donde n es la *densidad* de elementos dispuestos sobre la superficie por unidad de área y S la superficie ocupada estimada para cada uno de estos elementos. A partir de este parámetro es posible estimar el ACA que corresponde a dicha superficie. McCarthy ha estudiado el efecto que el tamaño y distribución de los elementos en superficie tiene sobre el ACA. Sin embargo el desarrollo de su modelo lleva a una descripción dinámica del ACA que supera con mucho las pretensiones del presente trabajo [35-37]. Se tomará la aproximación cuasi estática para el ángulo de contacto ya que el tamaño de las estructuras superficiales es varios órdenes de magnitud menor que el tamaño de las gotas [38]. Para aplicarlo al SiP, primero es necesario hacer varias asunciones para simplificar el modelo:

1. Se considera que las superficies son homogéneas y se toman 6 imágenes MFA para certificar esta homogeneidad en la escala de una gota de medida de ACA (del orden del milímetro). La dimensión de los barridos se encuentra entre las 5 μm (mayor) y los 500 nm (menor). Se utilizan distintos tamaños de barrido para asegurar que los parámetros topográficos no dependen de la escala. Un ejemplo de las imágenes obtenidas y utilizadas para el análisis se encuentra en la figura 3.18.
2. La superficie se considera ideal, de forma que esté compuesta por elipsoides iguales (figura 3.19), dispuestos de manera homogénea e isotrópica. Así, definiremos n como la *densidad* de elementos (elipsoides) por unidad de área.
3. Debido a la resolución de la punta, consideramos que ni la gota de agua refleja la interacción con estructuras *demasiado pequeñas* ni nuestra punta puede resolver estas estructuras. Así se tomará como valor de resolución de las imágenes y como tamaño mínimo de las estructuras, el radio típico de la punta del AFM utilizada (15 nm).

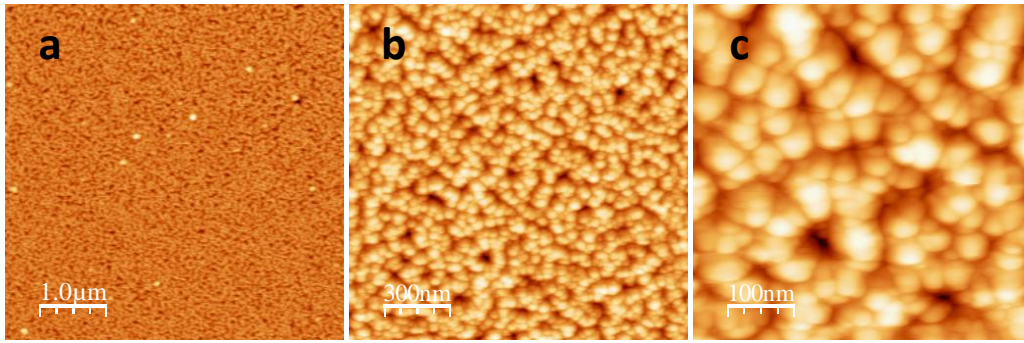


Figura 3.18. Imágenes de MFA utilizadas en el análisis topográfico de la superficie. a) 5x5 micras, b) 1,5x1,5 micras² y c) 500x500 nm.

Así, se reconstruyen las imágenes obtenidas por MFA de las superficies de SiP, de manera que quedan simplificadas como un conjunto de elipsoides truncados dispuestos de forma regular (figura 3.19).

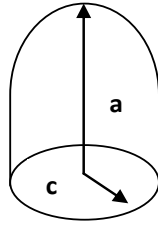


Figura 3.19. Esquema de un elipsoide truncado representativo de los elementos superficiales en el SiP.

El valor de la superficie de cada elipsoide truncado se obtiene de la siguiente expresión (ver figura 3.19):

$$S = \pi a \left(a + \left(\frac{c}{e} \arcsen(e) \right) \right); \text{ donde } e = \sqrt{\left(1 - \frac{a^2}{c^2} \right)}$$

Los valores de rugosidad R_{RMS} y la distribución de dimensiones de los elementos de cada superficie se obtuvieron de imágenes de MFA de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Para el cálculo de la altura media de los elementos que conforman la superficie y de la densidad media de elementos por unidad de área se toman perfiles de la superficie (10 por imagen para cada una de las condiciones de crecimiento de SiP, figura 3.20). Estos datos se extrapolan a dos dimensiones para obtener la densidad media por unidad de superficie utilizando la fórmula:

$$n = \left(\frac{\#picos}{L_{lateral}(nm)} \right)^2$$

Los resultados de todos los cálculos se resumen en la tabla 3.4 que incorpora en su última columna los valores para la rugosidad según las aproximaciones descritas al modelo de Wenzel. En dicha tabla, tras la primera columna correspondiente a las

condiciones de densidad de corriente de fabricación, se representan por columnas la rugosidad R_{RMS} de la superficie, la altura media estimada de los picos (elipsoide de altura a), la densidad lineal de picos (elipsoides, en #picos/ μm), la anchura media estimada de los picos (c), y el parámetro de rugosidad Wenzel calculado a partir de estos parámetros geométricos (r). El parámetro de rugosidad de Wenzel obtenido puede compararse con el extraído a partir de las medidas de ángulo de contacto de la figura 3.21 (ver Ec.19, Capítulo 2) tal y como queda reflejado en la tabla 3.5.

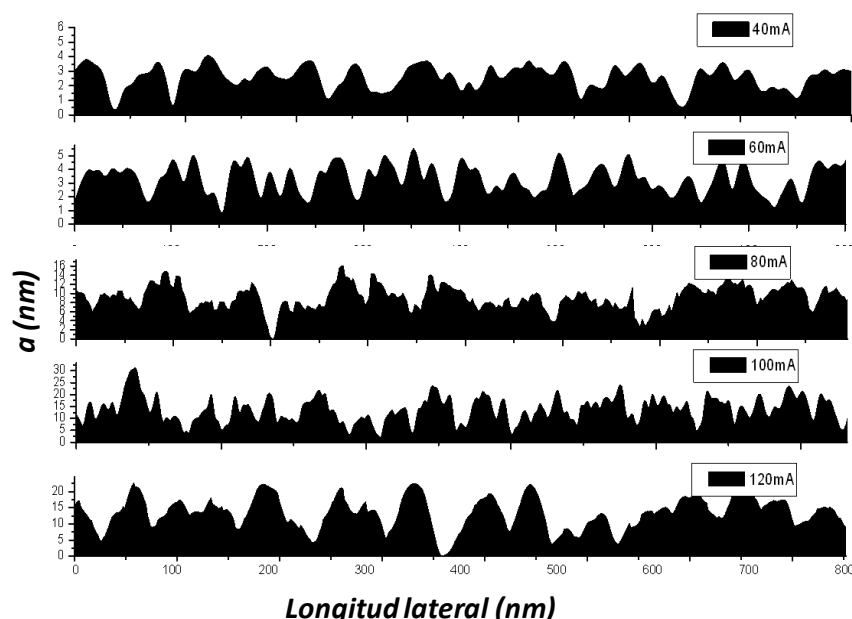


Figura 3.20. Ejemplo de algunos perfiles representativos tomados de las imágenes MFA del SiP.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	R_{RMS} -MFA (nm)	Altura media (a, nm)	# picos / μm	anchura media (2·c, nm)	parámetro rugosidad (r)
40	0.93	4.0	29	35	4.7±0.4
50	1.88	6.4	27	37	4.9±0.4
60	1.32	7.8	30	33	5.2±0.4
70	1.70	9.0	27	37	5.2±0.4
80	2.63	10.4	22	46	5.1±0.4
90	2.51	12.5	22	46	5.3±0.4
100	5.20	17.4	20	50	5.6±0.5
110	4.68	24.5	18	56	5.9±0.5
120	4.30	17.5	16	63	5.3±0.5
130	6.10	30.5	14	71	5.8±0.5

Tabla 3.4. Resumen de los valores obtenidos para los parámetros de superficie del SiP.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Ángulo de contacto (°)	Parámetro r (ACA)	Parámetro r (calculado)	Error relativo (%)
40	125 ± 3	4.3 ± 0.9	4.7±0.4	8
50	128 ± 1	4.6 ± 0.8	4.9±0.4	6
60	130 ± 2	4.8 ± 0.9	5.2±0.4	6
70	132 ± 2	5.1 ± 0.9	5.2±0.4	2
80	131 ± 3	5.0 ± 0.9	5.1±0.4	3
90	131 ± 1	5.0 ± 0.8	5.3±0.4	7
100	136 ± 1	5.4 ± 0.8	5.6±0.5	3
110	136 ± 2	5.4 ± 0.9	5.9±0.5	8
120	134 ± 1	5.2 ± 0.8	5.3±0.5	2
130	106 ± 3	2.1 ± 0.9	5.8±0.5	95

Tabla 3.5. Resultados de los valores de la rugosidad Wenzel calculados para el modelo expuesto y su comparación con los valores experimentales.

De la comparación entre los valores obtenidos por el modelo y los obtenidos experimentalmente, ambos representados en la figura 3.21, pueden realizar las siguientes afirmaciones:

1. La determinación de la histéresis del ACA permite valorar el tipo de régimen de mojado presente en la superficie del SiP. Se ha aplicado un modelo semiempírico adecuado para relacionar la nano estructura superficial y la medida macroscópica del ACA. Por otro lado, la determinación del valor de la histéresis ha permitido confirmar indirectamente que, cuanto mayor es la intensidad de corriente de anodización, la superficie de las muestras se vuelve más abrupta. Los valores obtenidos al medir el ACA estático se sitúan entre los valores de ACA_v y ACRet.
2. Es posible controlar la hidrofobicidad de la superficie del SiP variando la corriente de anodización dentro de un reducido margen de ACA. El modelo de superficie efectiva para la determinación de la rugosidad a partir del ACA adaptado al SiP permite reproducir fielmente la tendencia de la rugosidad obtenida mediante aproximaciones (parámetros topográficos) a partir de imágenes MFA, según el modelo de Wenzel. Del análisis geométrico se puede deducir que la evolución del ACA observado en el SiP en función de las

corrientes de anodización está producido básicamente por cambios topográficos provocados por el proceso de ataque.

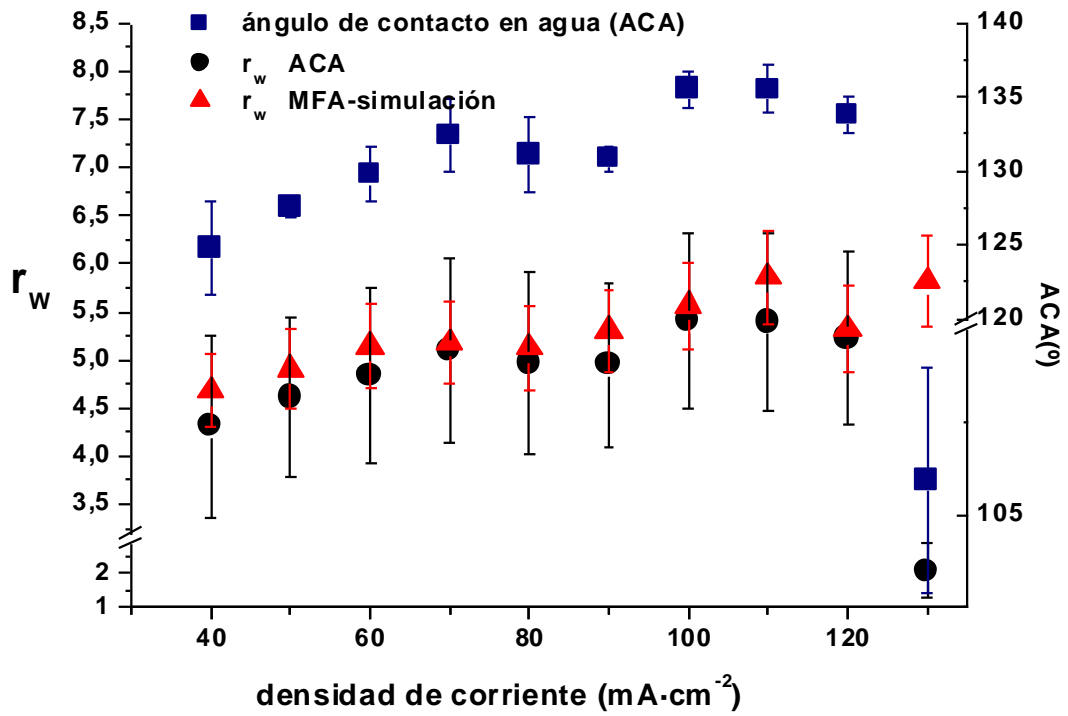


Figura 3.21. Representación de los valores experimentales del ACA y los valores de rugosidad Wenzel obtenidos a partir del ACA y del modelo de superficie efectiva para SiP para distintas corrientes de anodización.

3.5 Conclusiones

- Se ha determinado la velocidad de formación de la capa de SiP a partir de silicio tipo p con resistividad 0.01-0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$. Dicha velocidad crece de manera aproximadamente lineal con la corriente de anodización.
- Ha sido posible obtener los índices de refracción efectivos y con ellos, estimar las porosidades relativas entre muestras obtenidas con los distintos parámetros. Así se ha comprobado que la porosidad de las muestras crece con la densidad de corriente de anodización aplicada.
- El silicio poroso sintetizado posee unos poros inminentemente direccionales, perpendiculares a la superficie y del orden de decenas de nanómetros. Esta estructura está unívocamente unida a las propiedades intrínsecas del silicio cristalino de partida (conductividad, tipo de dopado) y a las condiciones de síntesis.
- Esta porosidad no sólo le confiere una estructura interna, sino que le otorga a la superficie una estructura rugosa de carácter hidrófobo. Además, las condiciones de síntesis permiten controlar dentro de un pequeño rango la rugosidad superficial, lo que regula el carácter hidrófobo.
- El régimen de mojado del agua sobre el SiP corresponde al modelo de Wenzel, presentando una alta histéresis en el ángulo de contacto. Pese a ser hidrófoba, la interacción superficie-líquido es muy intensa y tiende a mantener cohesionada la interfase.
- La determinación del parámetro de rugosidad de Wenzel a partir de una aproximación de elipsoides truncados definidos a partir de las imágenes MFA presenta valores muy cercanos a los obtenidos a partir de las medidas ACA, lo que permite confirmar por un método alternativo que el régimen de interacción agua-SiP corresponde al modelo de Wenzel.

3.6 Referencias

1. B Kasemo. "Biological surface Science". *Surf. Sci.* 500 (2002) 656.
2. RJ Petrie, AD Doyle; KM Yamada. "Random versus directionally persistent cell migration" *Nature Rev. Mol. Cell Biol.* 10 (2009) 538.
3. AD Doyle, FW Wang, K Matsumoto, KM Yamada. "One dimensional topography underlies three dimensional fibrillar cell migration" *J. Cell Biol.* 184 (2009) 481.
4. JW Bae, JH Choi, TE Kim, KD Park, JY Kim, YD Park, K Sun. "control of the swelling rate of superporous hidrogels". *J. Bioact. Compat Polymers.* 24 (2009) 493.
5. JM Curran, R Chen, R Stokes, E Irvine, D Graham, E Gubbins, D Delaney, N Amro, R Sanedrin, H Jamil, JA Hunt. "Nanoscale definition of substrate materials to direct human adult stem cells towards tissue specific populations". *J Mat. Sci.-Mat, Med.* 21 (2010) 1021.
6. K Kurpinski, J Chu, DJ; Wang, S Li. "Proteomic profiling of mesenchimal stem cell-responses to mechanical strain and TFG- β 1". *Cell. Mol. Bioeng.* 2 (2009) 606.
7. A Curtis, C Wilkinson. "Topographical control of cells". *Biomaterials* 18 (1997) 1573.
8. L Altomare, S Fare. "Biodegradable microgrooved surfaces for skeletal muscle regeneration". *J Appl. Biomat. & Biomech.* 6 (2008) 132.
9. KS Brammer, C Choi, S Oh, CJ Cobb, LS Connelly, M Loya, SD Kong, S Jin. "Antibiofouling sustained antibiotic release by Si nanowire templates". *Nano Letters* 9 (2009) 3570.
10. Referencia 5 Capítulo 2
11. "Biofuncionalización de superficies de silicio monocristalino, nanoestructurado y macroporoso". María Arroyo Hernández. Tesis Doctoral. UAM, Madrid (2007).
12. Referencia 4 del Capítulo 2.
13. Referencia 13 del Capítulo 1.
14. RJ Martín-Palma, L Pascual, P Herrero, JM Martínez-Duart. "Direct determination of grain sizes, lattice parameters, and mismatch of porous silicon". *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 25.
15. RJ Martín-Palma, L Pascual, A Landa, P Herrero, JM Martínez-Duart. "High-resolution transmission electron microscopic analysis of porous silicon/ silicon interface". *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2517.
16. L Pascual, RJ Martín-Palma, AR Landa-Cánovas, P Herrero, JM Martínez-Duart. "Lattice distortion in nanostructured porous silicon". *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 251921.
17. R Hérino, G Bomchil, K Barla, C Bertrand, JL Ginoux. "Porosity and pore size distribution of porous silicon layers". *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1994.

18. St. Frohnhoff, MG Berger, M Thömissen, C Dieker, L Vescan, H Münder, H Lüth. "Formation techniques for porous silicon superlattices". *Thin Solid Films* 255 (1995) 59.
19. WD Kingery, HK Bowen DR Uhlmann, "Introduction to ceramic". Wiley, New York (1976) 669.
20. BE Yoldas, PW Partlow. "Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications". *Thin Solid Films*. 129 (1985) 1.
21. X Liu, Z Jin, S Bu T Yin, "Influences of Solvent on Properties of TiO₂ Porous Films Prepared by a Sol-Gel Method from the System containing PEG". *J. of Sol-Gel Science and Technology*. 36 (2005) 1003.
22. Referencia 44, Capítulo 2.
23. O Teschke. "Visualization of nanostructured porous silicon by a combination of transmission electron microscopy and atomic force microscopy". *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2129.
24. C Muller A Luders W Hoth-Hannig M Hannig C Ziegler. "Initial bioadhesion on Dental Materials as a function of contact time, pH, surface Wettability and Isoelectric point". *Langmuir* 26 (2010) 4136.
25. H Stadler M Mondon C Ziegler. "Protein adsorption on surfaces: dynamic contact angle (DCA) and quartz micro balance (QCM) measurements". *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 53.
26. A Marmur. "Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?". *Langmuir*, 19 (2003) 8343.
27. G Wolansky, A Marmur. "Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited". *Colloids and SurfacesA: Physicochemical and Engineering Aspects*. 156 (1999) 381.
28. TS Meiron, A Marmur, I Sam Saguy. "Contact angle measurement on rough surfaces". *Journal of Colloid and Interface Science*. 274 (2004) 637.
29. NA Patankar. "On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces". *Langmuir*. 19 (2003) 1249.
30. G Carbone, L Mangialardi. "Hydrophobic properties of a wavy rough substrate". *European Physical Journal E*. 16 (2005) 67.
31. LH Sharpe, H Schonhorn. "A Comprehensive theory of adhesion". "Contac Angle: wettability and adhesion", *Adv. Chem. Ser.* 43 (1964) 189.
32. HY Erbil, CE Cansoy. "Range of applicability of the Wenzel and Cassie Baxter Equations for superhydrophobic surfaces". *Langmuir*. 25 (2009) 14135.
33. W Chen A Fadeev MC Hsieh D Oner J Youngblood TJ McCarthy. "Ultrahydrophobic and Ultralyophilic surfaces: some comments and examples". *Langmuir*. 15 (1999) 3395.

Capítulo 3

34. A Borrás, A Barranco, AR Gonzalez-Elipe. "Reversible Superhydrophobic to Superhydrophilic Conversion of Ag@TiO₂ Composite Nanofiber Surfaces". *Langmuir*. 24 (2008) 8021.
35. L Gao, TJ McCarthy. "How Wenzel and Cassie were wrong". *Langmuir*. 23 (2007) 3762.
36. L Gao, TJ McCarthy. "The "Lotus Effect" Explained: Two Reasons Why Two Length Scales of Topography Are Important". *Langmuir*. 22 (2006) 2966.
37. L Gao, TJ McCarthy. "Contact Angle Hysteresis Explained". *Langmuir* 22 (2006) 6234.
38. Referencia 60 del Capítulo 2.
39. RH Johnson y RE Detree. "Contac Angle: wetability and adhesion", *Adv. Chem. Ser.* 43 (1964) 112&136.

Capítulo 4

Fisicoquímica de la degradación del silicio poroso en medios de interés biomédico

4.1 Introducción

La evolución química de la superficie del silicio poroso (SiP) ha sido estudiada de forma exhaustiva en diversos entornos, tanto gaseosos [1, 2] como fluidos [3]. Se ha estudiado incluso el efecto de distintos procedimientos de síntesis en la composición química [4, 5]. El objetivo en este capítulo es estudiar la evolución físico-química del SiP en los medios líquidos que serán utilizados durante los tratamientos y protocolos de carácter biológico a los que se someterá al material a lo largo de este trabajo de investigación; incluyendo los procesos de limpieza, funcionalización, almacenaje y esterilización. Para la realización de este estudio se ha sintetizado SiP escogiendo densidades de corriente de fabricación de 100 mA/cm² durante 60 segundos. Ya se anticipa que la utilización de esta corriente de síntesis permite obtener la mejor relación entre intensidad de luminiscencia y estabilidad mecánica de la capa de SiP.

4.2 Evolución química en distintos medios líquidos

Las estructuras porosas de SiP se sumergieron en tres disolventes etanol, agua y tolueno durante un tiempo de 10 minutos para estudiar la evolución química. Pasado este tiempo el SiP se extrae y se lava con etanol y se seca con un flujo de N₂ seco. Se guarda inmediatamente al vacío para minimizar el contacto atmosférico previo a su análisis por XPS.

4.2.1 Química superficial del silicio monocristalino estándar.

El silicio cristalino, dopado con boro (tipo p) y de baja resistividad (0.01-0.02 Ohm-cm) utilizado como material de partida para obtener el SiP, es analizado como estado químico de superficie de referencia. Este primer análisis se ha realizado con Si pretratado con etanol con su capa de óxido de silicio nativo [6, 7]. El silicio cristalino presenta el espectro XPS de barrido en energía de ligadura (*Survey*) mostrado en la figura 4.1. En él se aprecia un 62% at. de Si (pico de energía de enlace (BE) a 99 eV) [8], un 15.3% at. De C (BE a 285 eV) y un 22.7% at. de O (BE a 533 eV). Otros picos presentes corresponden a transiciones Auger de niveles K a L (C (KLL) en torno a 1000 eV) o de niveles K a la banda de valencia (O (KVV) en torno a 745 eV). Además aparece un pico *fantasma* a 827 eV (correspondiente a la línea Si(2p) y que se nombrará *Si(2p)**) que revela la oxidación parcial del cátodo de Mg.

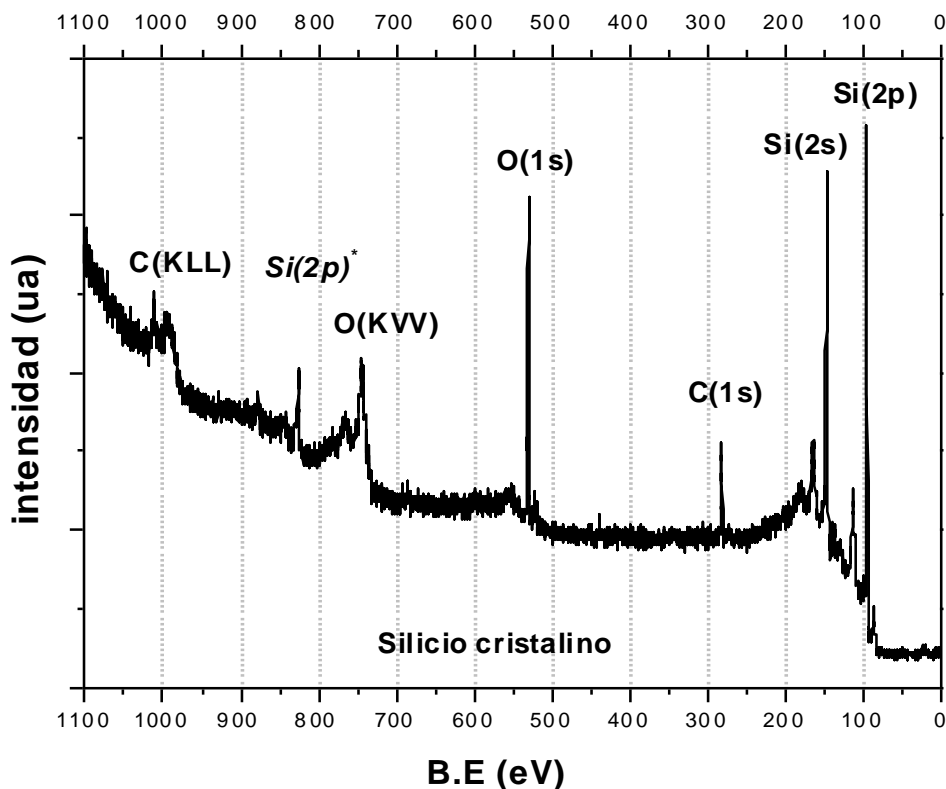


Figura 4.1. Espectro del silicio cristalino de partida en un barrido de BE hasta 1100 eV.

En el espectro del nivel interno Si(2p) (figura 4.2.a), es posible distinguir dos picos, correspondientes al Silicio (Si^0 , 96.3% y al SiO_2 nativo (3.7%) [7, 9-12]. El espectro del nivel interno del C(1s) (figura 4.2.b) presenta al menos dos picos, atribuidos a contaminación superficial del sustrato de silicio [13]. El más intenso (80.3%),

correspondiente a enlaces alquilo C-C/C-H (285 eV) y el segundo (286.7 eV) a enlaces carbonilo C-O (19.7%). En el espectro del nivel interno O(1s), mostrado en la figura 4.2.c, el valor de la relación **anchura a media altura /altura** (en lo sucesivo A/h) del pico servirá como referencia para evaluar el grado de oxidación y la diversidad de especies oxidadas presentes [14]. La tabla 4.1 resume la composición química cuantitativa de la superficie del silicio cristalino analizado.

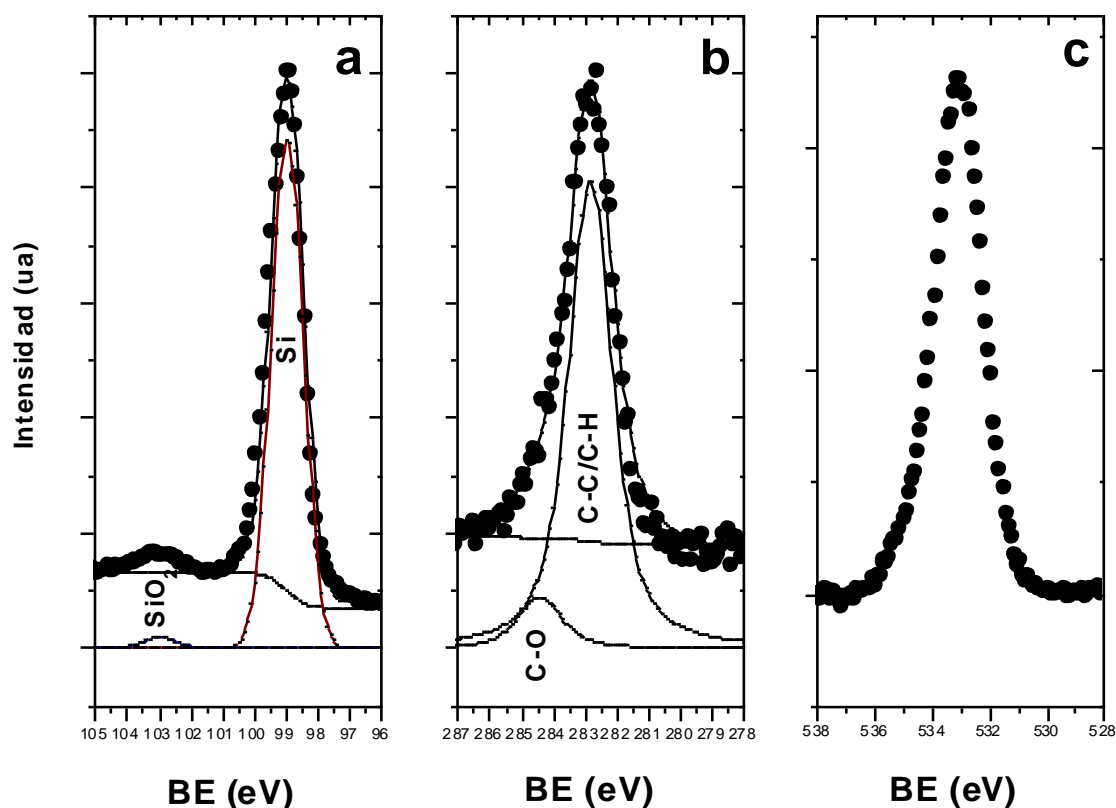


Figura 4.2. a) Nivel interno Si(2p) del espectro XPS del silicio cristalino de partida. Espectro experimental (puntos) y ajuste (líneas continuas), b) Nivel interno C(1s) del espectro XPS del silicio cristalino analizado. Espectro experimental (puntos), ajuste (líneas continuas),. c) Nivel interno O(1s) del espectro XPS experimental del silicio cristalino analizado.

	Si (2p)		C(1s)		O(1s)
Composición elemental	63.0% at.		15.3% at.		22.7% at.
Pico	SiO ₂	Si	C-O	C-C/ C-H	O
E (eV)	103	99	286.8	285	533
Anchura (eV)	1.1	0.9	3.8	2.7	1.9
Composición relativa (%)	3.7%	96.3%	19.7%	80.3%	100%

Tabla 4.1. Resumen del análisis cuantitativo de los niveles internos de la composición química superficial del silicio cristalino de partida.

4.2.2 Química superficial del silicio poroso recién fabricado.

A continuación se estudia un sustrato de SiP recién fabricado con el objetivo de observar los cambios químicos que sufre el silicio cristalino tras el ataque por anodización (composición química previa a la degradación atmosférica o en otros medios líquidos). El análisis del *survey* (figura 4.3.a) refleja que la cantidad de oxígeno en superficie relativa al silicio (un 10.9% at. frente al 33.2% at.) no difiere mucho de la del silicio cristalino (un 22.7% at. frente al 62% at.). Esto es una clara indicación de una incipiente oxidación de la estructura porosa debida a la breve exposición atmosférica y al propio proceso de síntesis. Lo más destacable es la alta concentración de carbono en superficie (55.9% at. frente al 15.3% at. del Si cristalino). El origen de esta gran cantidad de carbono se debe al incremento de área efectiva del SiP respecto al Si cristalino. La figura 4.3.b resume la composición química elemental de la superficie de ambos materiales.

El SiP recién fabricado también es muy distinto al silicio de partida en cuanto a las especies químicas presentes y presenta una composición dominante Si-Si (63.6 %). El nivel Si(2p) (figura 4.4.a) revela una baja concentración de SiO₂ en superficie (3.3%). Esto es debido a que la capa de óxido nativo, no ha adquirido una conformación estable. En segundo lugar, la presencia de un pico ancho, atribuible a sub óxidos de silicio emergentes durante la anodización o por el primer contacto con la atmósfera (33.6%). El espectro del nivel interno C(1s) (figura 4.4.b) no presenta diferencias significativas en cuanto a composición respecto al del Si cristalino. (adsorbatos atmosféricos). El nivel interno O(1s) mantiene su simetría pero muestra un aumento notable de la relación A/h . Esto refleja la presencia de un mayor número de especies oxidadas (sub óxidos de Si y posibles adsorbatos oxidados). Un resumen de la composición química total y de los niveles internos se puede encontrar en la tabla 4.2.

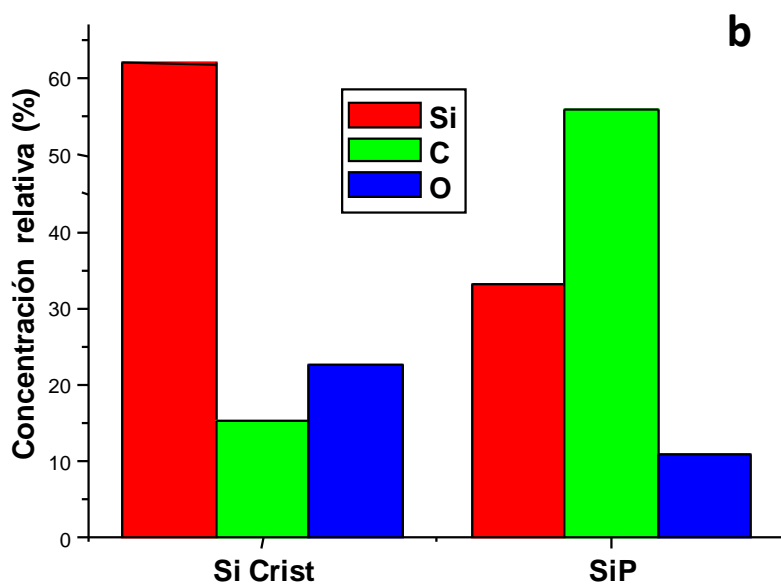
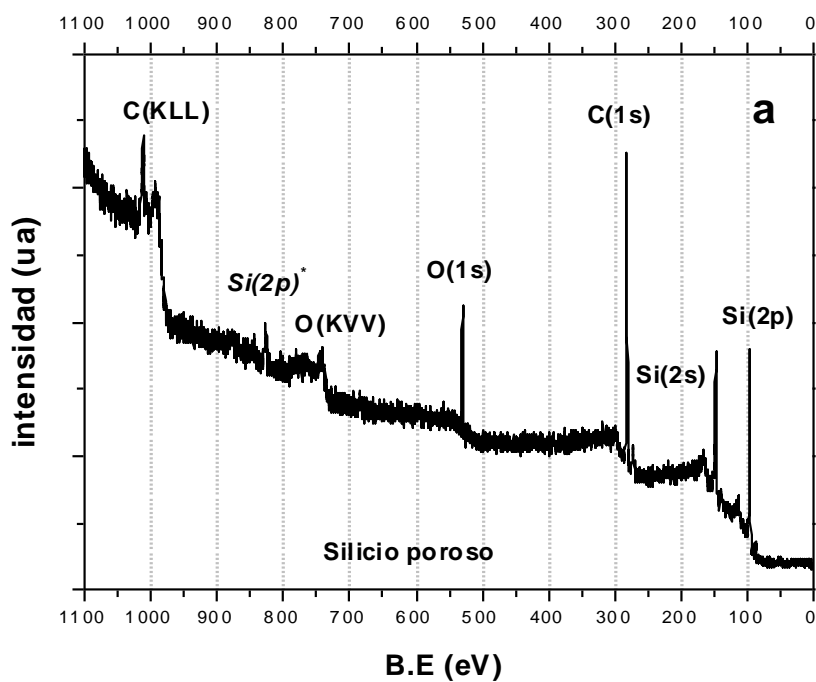


Figura 4.3. a) Survey del espectro XPS del SiP sin post tratamiento en el que se indican los principales picos identificados. b) Comparativa de la composición química de los sustratos de Si cristalino y de SiP extraída de los Surveys correspondientes.

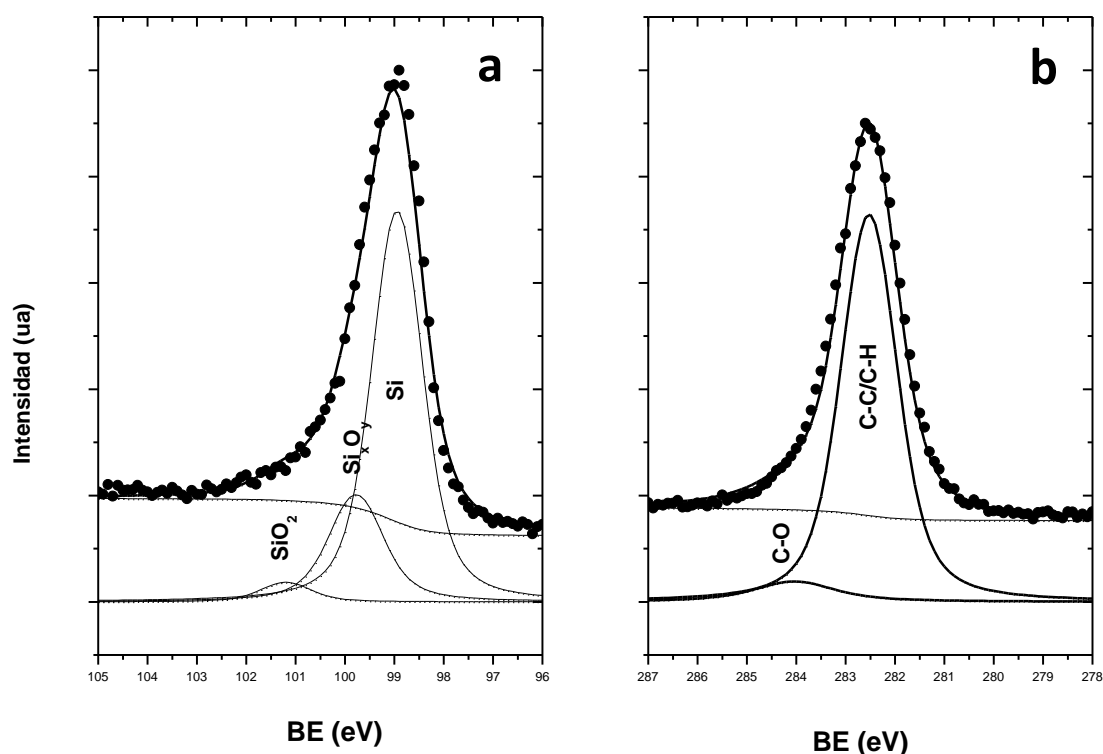


Figura 4.4. a) Nivel interno Si(2p) del espectro del SiP analizado. (puntos) espectro experimental, (líneas continuas) ajuste, b) Nivel interno C(1s) del espectro del (SiP. (puntos) espectro experimental, (líneas continuas) ajuste.

	Si (2p)			C(1s)		O(1s)
Composición elemental	33.2 % at.			55.9 % at.		10.9 % at.
Pico	SiO ₂	SiO _x	Si	C-O	C-C/ C-H	O
E (eV)	102	100.3	99.6	275.6	273.2	532.7
Anchura (eV)	1.4	1.6	0.9	3.3	2.2	1.5
Composición relativa (%)	3.3%	33.1%	63.6%	21.1%	79.9%	100%

Tabla 4.2. Resumen de la composición química superficial del Silicio poroso (SiP) y composición por especies químicas correspondientes a los elementos identificados en cantidades relativas.

4.2.3 Efecto de los disolventes en la oxidación superficial del SiP

Tras analizar la composición química pre y post anodización, se estudia la influencia de distintos disolventes de interés biomédico en la química superficial del SiP. En primer lugar, el SiP tratado con agua desionizada durante 10 minutos (figura 4.5.a) parece haber sufrido una oxidación apreciable (18.7% at. de oxígeno en superficie frente al 10.9% at. de la muestra de SiP sin tratamiento, para una concentración similar

de Si). Consecuentemente, la señal de carbono es algo menos intensa (50.7% at.) debido a una desorción de los contaminantes durante la inmersión. El hecho de que estas especies orgánicas no se re adsorban se debe a que el proceso de oxidación de la superficie en estos entornos es un elemento clave en la reactividad superficial del SiP. La pasivación por oxígeno reduce la capacidad de adsorción.

El SiP tratado con etanol (figura 4.5.a) presenta una composición similar a la tratada con agua. Por un lado la oxidación es algo menor (13.3% at. para concentraciones similares de Si) presentando, además, una señal mayor de carbono que el tratado con agua (54.7% at. frente al 50.7% at.). Una oxidación cuantitativamente menor podría tener una menor capacidad de desorber los contaminantes atmosféricos.

El espectro (figura 4.5.a) del SiP tratado con tolueno ($C_6H_5CH_3$) tiene aspectos similares a los dos anteriores. Por un lado presenta una baja oxidación incluso inferior a la observada en etanol (11.5% at. para concentraciones relativas de Si similares). Por otro lado, presenta una mayor concentración de carbono en superficie (58% at.).

Para resumir las observaciones extraídas de este análisis, la figura 4.5.b representa la composición química de las estructuras tratadas. Puede observarse como en todos los casos tras la formación del SiP la concentración de silicio se mantiene prácticamente constante, mientras que las variaciones más significativas se observan en las composiciones de oxígeno y carbono.

El espectro correspondiente al nivel interno Si(2p) de la muestra sumergida en agua desionizada (figura 4.6.a), indica que durante la inmersión se ha producido oxidación. La concentración de óxidos en superficie se ha incrementado significativamente (un 7.6% de SiO_2 y un 26.6% del pico atribuido a los sub óxidos). En el caso de la muestra sumergida en etanol (Figura 4.6.b) la observación del nivel interno Si(2p) confirma que el etanol es menos oxidante que el agua, como indica la intensidad relativa de los picos correspondientes al SiO_2 (5.9%) y a los sub óxidos (16.9%). El espectro de Si(2p) de la muestra sumergida en tolueno (Figura 4.6.c) sugiere nuevamente que la muestra ha sido menos oxidada (5.6% de SiO_2 y 26.2% de subóxidos en superficie) que en el agua.

A modo de resumen, la figura 4.7 representa las concentraciones de las especies de silicio identificadas en la superficie. Se puede ver cómo respecto al SiP, los distintos tratamientos originan una oxidación que transforma los sub óxidos existentes en el SiP

fresco en una especie oxidada de mayor estabilidad, como es la sílice. De todos los disolventes, el que parece tener menor poder oxidante es el etanol, que a pesar de originar una cantidad relativa algo mayor de sílice que el tolueno, no favorece la formación de sub óxidos superficiales.

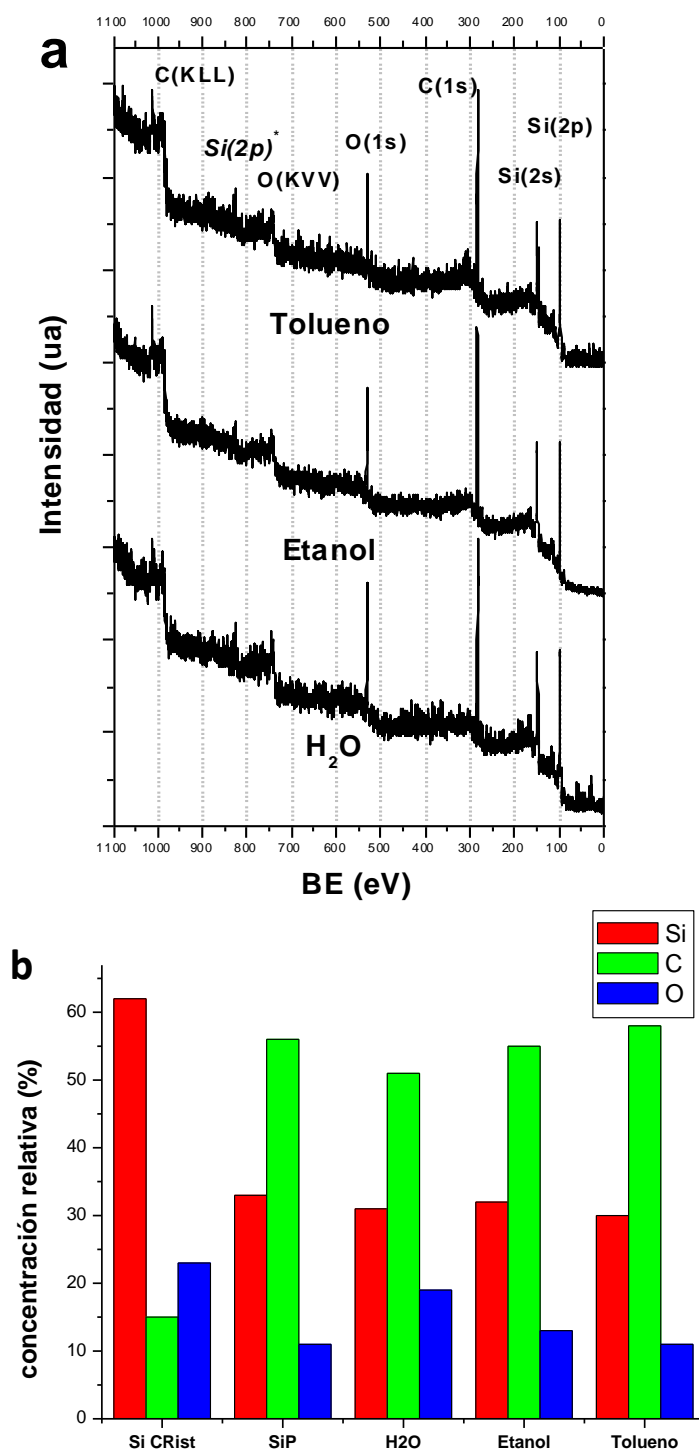


Figura 4.5. a) Surveys de los espectros XPS correspondiente a las muestras tratadas con agua desionizada, etanol y tolueno. b) Comparativa de la composición química superficial para los controles de silicio cristalino y SiP junto a los correspondiente a las estructuras sumergidas en agua, etanol y tolueno.

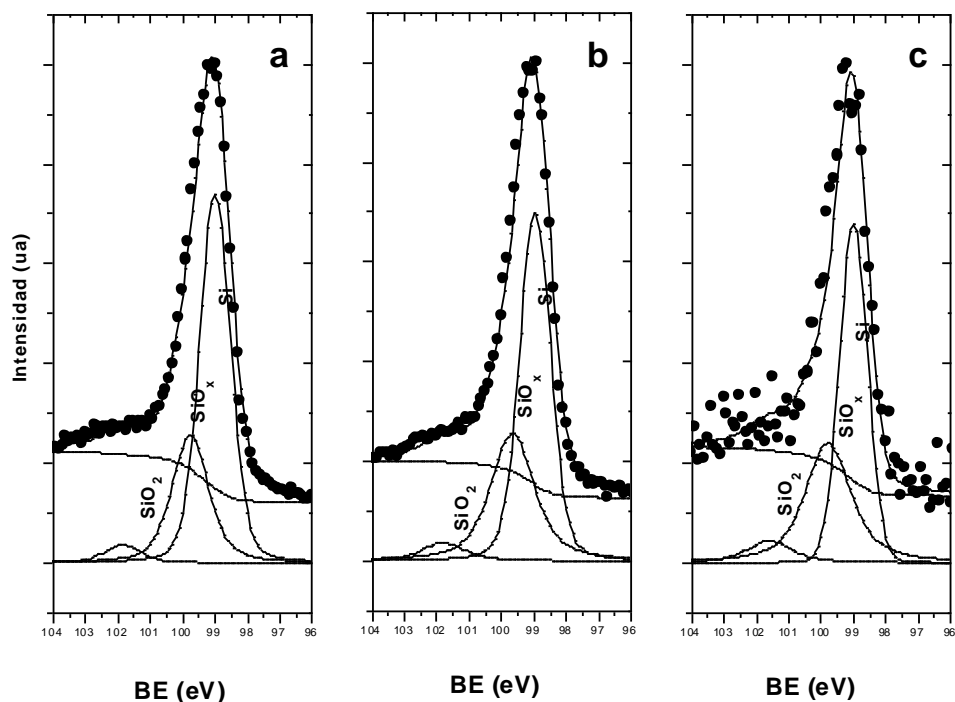


Figura 4.6. Niveles internos Si(2p) del espectro XPS de las muestra de SiP sumergidas en a) agua desionizada durante 10 minutos, b) etanol 10 minutos y c) tolueno 10 minutos. Espectro experimental (puntos), ajuste (líneas continuas).

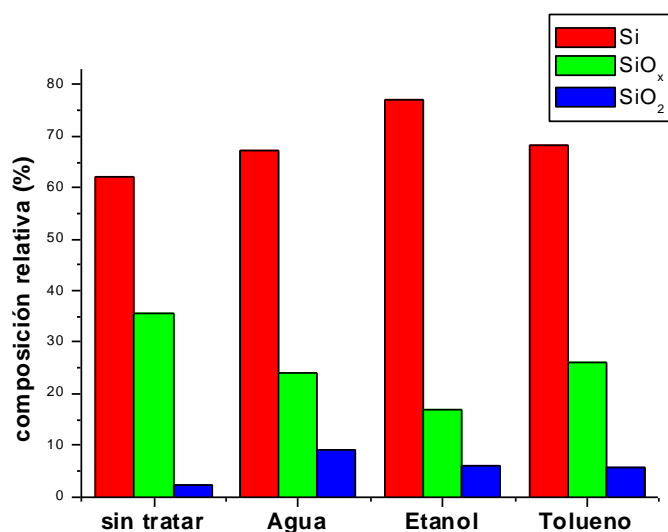


Figura 4.7. Comparativa de la composición del nivel interno Si(2p) correspondientes a las muestras sumergidas en agua, etanol y tolueno junto a la de silicio poroso (SiP) sin tratar.

Los espectros del nivel interno C(1s) (figura 4.8) muestran que, para el SiP sumergido en agua, no tiene características particulares si se compara con la muestra de SiP control (20 % de C-O y un 80% de C-C). En la muestra tratada con etanol, es significativa la menor concentración de grupos C-O (7.1%) frente a una mayor cantidad

de grupos C-H/ C-C (92.9%) respecto a la sumergida en agua. Esto indica que la desorción de los contaminantes con grupos C-O en etanol se privilegia respecto a las cadenas alquil (C-C/ C-H). Para el espectro C(1s) del SiP tratado en tolueno no se encuentran diferencias significativas respecto al correspondiente al SiP conservado en etanol (un 93.7% frente al 92.9% para C-C/ C-H y un 6.3% frente al 7.1% para C-O).

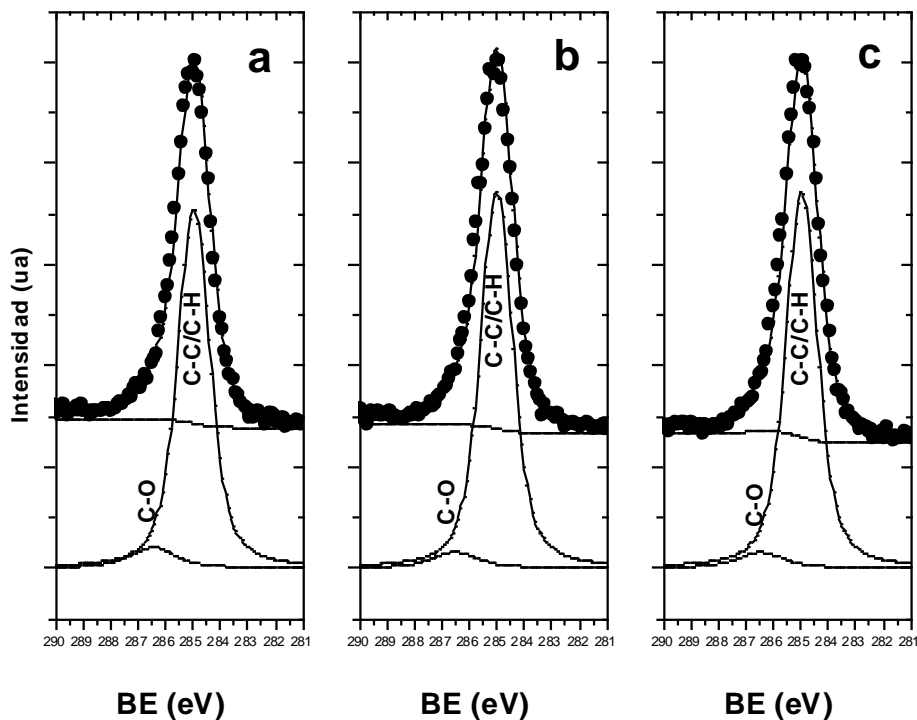


Figura 4.8. Espectros del nivel interno C(1s) del espectro XPS de las muestras de SiP sumergidas durante 10 minutos en (a) agua, (b) etanol y (c) tolueno. (puntos) espectro experimental, (líneas continuas) ajuste

Respecto al espectro O(1s) de las muestras sometidas a estos tratamientos, presentado en la figura 4.9, se observa que mantiene la simetría observada en las muestras de referencia. En esta figura además se presentan los espectros O(1s) de las muestras de referencia (silicio monocristalino y SiP). En esta representación normalizada no se aprecian a simple vista variaciones en la relación A/h . En la tabla 4.3 se presentan los cocientes A/h calculados a partir de los espectros originales. En el espectro O(1s) correspondiente a SiP sumergido en agua desionizada se produce una disminución en la relación A/h de su pico, respecto al SiP control ($28.8 \cdot 10^{-4}$ frente a $29.7 \cdot 10^{-4}$ eV/cuentas), que corresponde con una disminución del número de especies asociadas al oxígeno en superficie (entre otras de los óxidos de Si identificados). Este resultado coincide con la información obtenida del análisis del nivel Si(2p). Tanto en el SiP sumergido en etanol como en tolueno, la relación A/h del O(1s), es menor que la del anterior ($26.7 \cdot 10^{-4}$ y

$26.5 \cdot 10^{-4}$ eV/cuentas, respectivamente). Este fenómeno está relacionado con una menor presencia de especies oxigenadas, coincidente también con los resultados del nivel Si(2p) y el análisis químico cuantitativo.

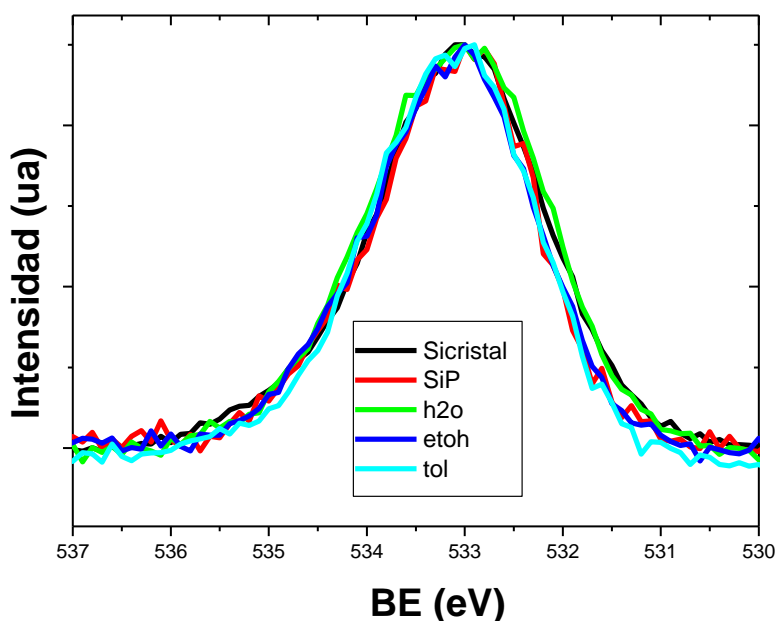


Figura 4.9. Espectros experimentales normalizados del nivel interno O(1s) correspondientes al silicio cristalino, SiP, SiP sumergido en agua desionizada durante 10 minutos, SiP sumergido en etanol durante 10 minutos y SiP sumergido en tolueno durante 10 minutos.

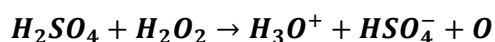
Anchura a media altura /altura del pico O(1s) (10^{-4} eV/cuentas)	
Si Cristalino	8
SiP	29.7
H ₂ O	28.8
Etanol	26.7
Tolueno	26.5

Tabla 4.3. Relación de coeficientes A/h del pico O(1s) para el silicio cristalino, SiP, SiP sumergido 10 min en agua(H₂O), SiP sumergido 10 minutos en etanol (Etanol), SiP sumergido 10 minutos en tolueno (Tolueno).

4.2.4 Disolución piraña

Se denomina disolución piraña (DP) a una disolución altamente oxidante obtenida combinando un ácido fuerte (H₂SO₄) que en la disolución acuosa mantenga alta la concentración de protones (H₃O⁺), con un reactivo oxidante (peróxido de Hidrógeno H₂O₂) [15, 16]. Normalmente se utiliza para eliminar residuos orgánicos superficiales y

pasivar superficies por oxidación de manera muy rápida y efectiva. El mecanismo de la reacción puede resumirse mediante la siguiente ecuación química:



La desprotonización del ácido sulfúrico en agua es termodinámicamente muy favorable, con una entalpía de reacción muy alta (reacción exotérmica). El objetivo de someter el sustrato de SiP a este tratamiento es el de hacer una valoración comparativa del poder oxidante de los distintos medios que se han estudiado con respecto a uno de los tratamientos más oxidantes.

El SiP tratado con DP durante 1 minuto presenta una altísima oxidación, como indica la estequiometría obtenida del espectro XPS (figura 4.10.a). La relación O/Si es superior a 2.5, indicando que gran parte de la superficie está oxidada. La baja señal del carbono (7.9% at.) es coherente con el comportamiento esperado. Por tanto, la disolución utilizada ha eliminado gran parte de los compuestos orgánicos a la vez que ha oxidado fuertemente la superficie. En la superficie de esta muestra además se observa flúor (F). La presencia de éste elemento se debe a un remanente del proceso de fabricación (al presentar una concentración por debajo del 5% at. no se tomará en consideración en el análisis cuantitativo). Los espectros Si(2p) (figura 4.10.b) y O(1s) reflejan el altísimo grado de oxidación que ha sufrido el SiP. Atendiendo al coeficiente A/h del O(1s) de esta muestra ($4.0 \cdot 10^{-4}$ eV/cuentas) se observa un limitado número de especies químicas presentes en superficie: concordando con la débil señal de carbono en el Survey (mucho menor incluso que la del Si monocristalino). Sin embargo el ajuste del espectro a tres picos no es factible. Es necesario descomponer la contribución de los sub óxidos en dos picos diferenciados, que denominaremos $SiO_x^{(1)}$ y $SiO_x^{(2)}$. El desplazamiento en la energía de enlace (BE) depende directamente del número de coordinación del Si ($Si^{(n)}$, $n=1-4$) [11]. Por lo tanto, tenemos dos componentes de subóxidos de Si correspondientes a distintos grados de oxidación. La bibliografía consultada [8, 11] indica la posibilidad de que el Si haya enlazado doblemente con O (Si=O) o formado enlaces silanol (Si-OH), lo que daría un desplazamiento de la BE hacia energías ligeramente superiores que las atribuidas anteriormente a los subóxidos. El desplazamiento de esta componente puede situarse entre 101 y 102.5 eV dependiendo de las fuentes [8, 11]. Teniendo en esto cuenta, la superficie del SiP queda compuesta

por un 42% de SiO₂, un 10% de SiO_x⁽¹⁾ (que en adelante nombraremos SiOH), 7% de SiO_x⁽²⁾ (en adelante simplemente SiO_x) y un 41% de Si. Estas nuevas apreciaciones abren nuevas cuestiones relacionadas con la escalera de transformación química del SiP en entornos oxidantes, lo que motiva la realización de un estudio de la cinética de oxidación.

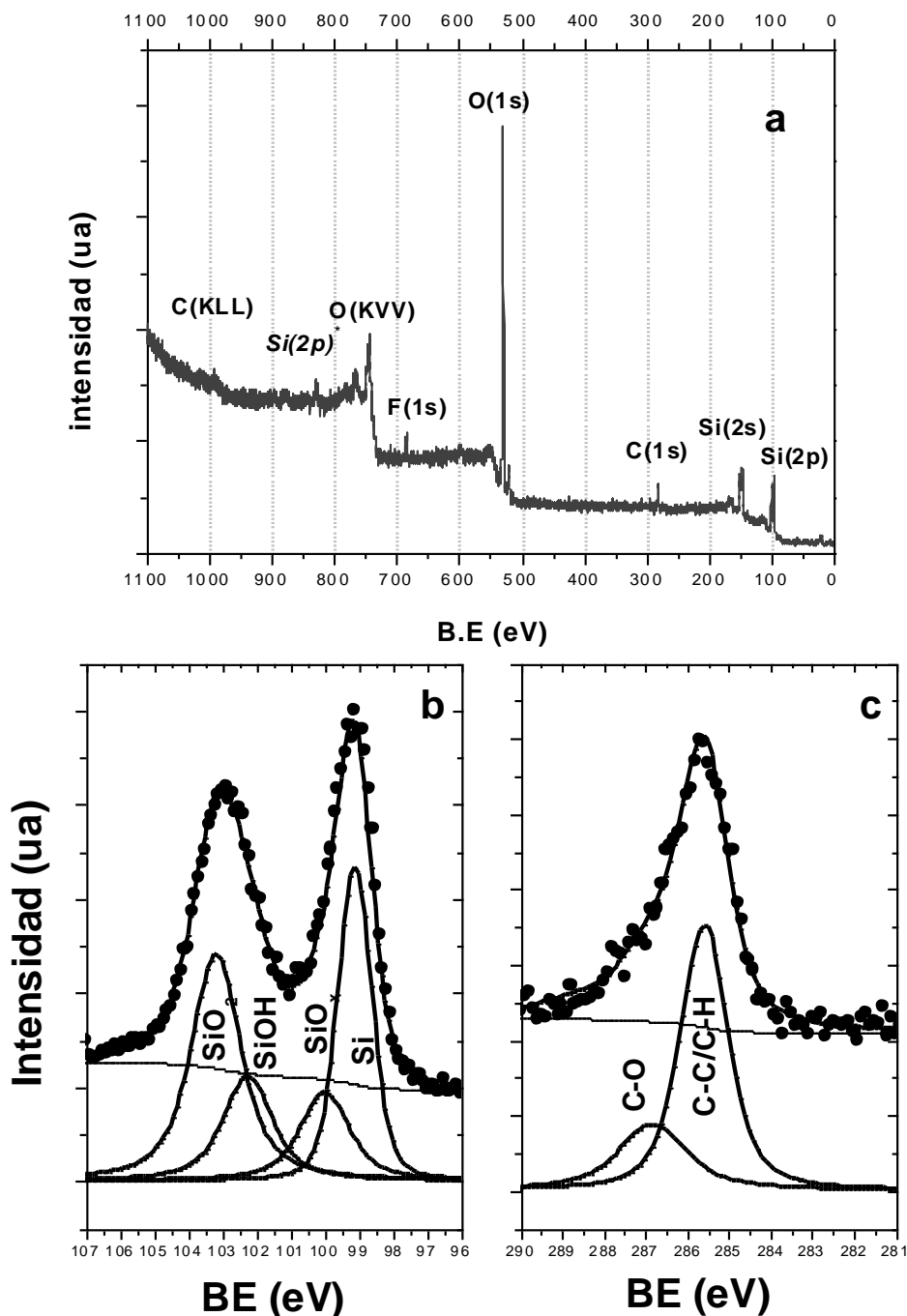


Figura 4.10. a) Survey del espectro XPS correspondiente al SiP tratado en disolución piraña, b) Nivel interno Si(2p) y c) nivel interno C(1s) correspondientes al SiP sumergido en DP durante 1 minuto. Espectro experimental (puntos), ajustado (líneas continuas).

El espectro del nivel interno C(1s), mostrado en la figura 4.10.c, es claramente distinto al de las muestras analizadas hasta el momento. La cantidad relativa de enlaces C-O respecto a los C-C/C-H (un 22.6% y un 77.4% respectivamente) concuerda con el hecho de que la disolución piraña disocia preferentemente compuestos orgánicos por oxidación [15, 16].

4.3 Cinética de la evolución química superficial del SiP sumergido en disoluciones tampón de fosfato salino (TFS).

Al ser las disoluciones tampón de fosfato salino (TFS) el medio en el que el SiP se encuentra predominantemente en los ensayos biológicos (sustratos, partículas, etc.) [17], es necesario estudiar no sólo la influencia de éste en su composición química superficial, sino que hace falta caracterizar la cinética del proceso de degradación en contacto con el tampón. Para realizar el correspondiente estudio, se han sumergido sustratos de SiP en TFS durante distintos periodos de tiempo: 10 segundos, 10 minutos, 1 hora, 24 horas y 168 horas (7 días). Tras el lavado con etanol y secado con N₂ las superficies son estudiadas por XPS.

Del análisis de los espectros XPS de las muestras (figura 4.11) se desprende que durante la inmersión el SiP ha sufrido una alta oxidación en todos los casos. Respecto al SiP control, es evidente el alto poder oxidante del TFS (desde aproximadamente el 10% at. para las muestras control llegamos de forma progresiva a un 59.7% at. de oxígeno en superficie en la muestra inmersa durante 7 días). Atendiendo ahora a la señal de carbono, se aprecia una disminución progresiva de la señal relativa, provocada por la desorción de contaminantes orgánicos en superficie y al aumento de la pasivación por oxígeno de la superficie. La oxidación, como se apuntó anteriormente, puede tener un papel determinante en la disminución de la contaminación de carbono.

La figura 4.12 ilustra la variación relativa de la composición química del SiP sumergido a tiempos crecientes en TFS. En ella se ha incluido a modo comparativo la composición del SiP tratado con DP. Así es posible ver cómo 24 horas de inmersión en TFS tiene un efecto oxidante equivalente a 1 minuto de tratamiento en DP, a pesar de mantener una cantidad de carbono prácticamente 4 veces mayor. La muestra sumergida durante 7

días presenta una oxidación bastante superior a la correspondiente en DP y una cantidad de carbono algo superior.

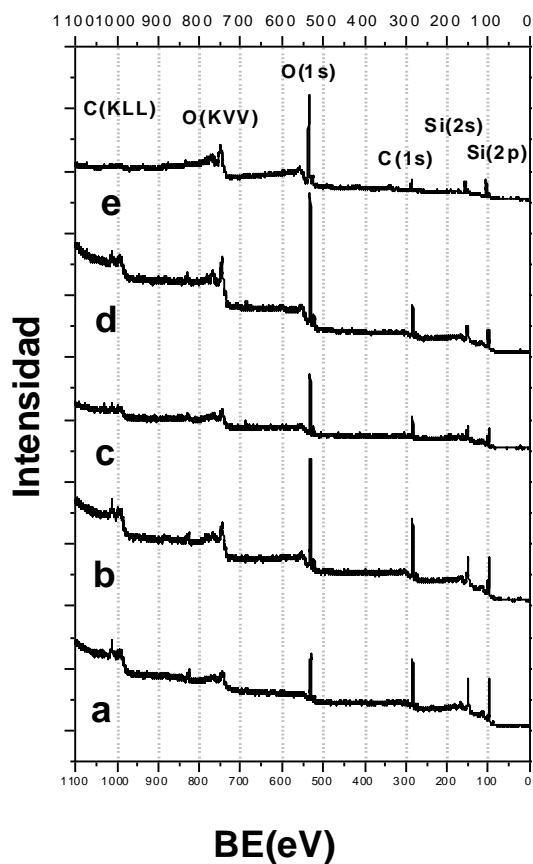


Figura 4.11. Survey del espectro XPS correspondiente a las muestras tratadas con TFS durante (a) 10 segundos, (b) 10 minutos, (c) 1 hora, (d) 24 horas y (e) 7 días.

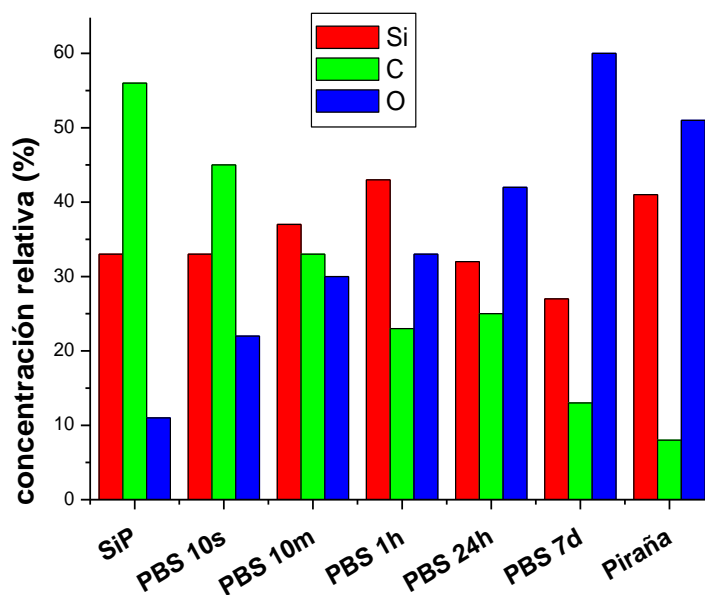


Figura 4.12. Composición química de la superficie, para las muestras de silicio cristalino, silicio poroso (SiP), SiP sumergido en TFS durante: 10 segundos, 10 minutos, 1 hora, 24 horas, 7 días y SiP sumergido en disolución piraña 1 minuto.

Respecto a los niveles internos Si(2p), C(1s) y O(1s) del SiP sumergido en TFS, el primer aspecto destacable del análisis de éstos es la alta señal correspondiente al pico asociado al SiO₂ en los espectros Si(2p), como se desprende de la figura 4.13. Ya desde el primero de los análisis realizado tras 10 segundos de inmersión se puede observar una alta oxidación de la superficie (como indica la figura 4.14, desde un 9.3% en la muestra sumergida 10 segundos a un 46.8% en la sumergida 7 días para el área relativa del pico de SiO₂). Por otro lado, el decrecimiento en la señal atribuida a los sub óxidos (SiO_x, de un 32.8% para 10 segundos al 0.0% para 7 días, como indica la figura 4.14) puede interpretarse como un indicativo de que las especies químicas oxidadas y menos estables van desapareciendo a favor de la formación de la especie más estable (SiO₂). Sin embargo, de nuevo para obtener el ajuste de los espectros se incluye el pico debido a la formación de grupos silanoles (-Si-OH) en la superficie. La formación de estos compuestos puede estar favorecida por el carácter básico del TFS (pH de 7.4). La concentración de este componente va en aumento conforme aumenta el tiempo de tratamiento: constituyendo desde un 1.2% hasta un 38.3% de los compuestos de Si para las muestras sumergidas 10 s y 168 h, respectivamente (figura 4.14). Así la oxidación de la superficie, en el intervalo de tiempos estudiados, parece ralentizarse dando paso a la formación de compuestos silanólicos.

La cinética de la oxidación del SiP en TFS se podría resumir brevemente, atendiendo a las concentraciones relativas de los compuestos identificados (figura 4.14), de la siguiente forma:

1. El SiP de partida presenta una oxidación inicial, compuesta principalmente por sub óxidos (SiO_x) y en menor medida sílice (SiO₂), ambos originados en parte durante el proceso de anodización en un entorno parcialmente acuoso.
2. A medida que el SiP prolonga su inmersión en el tampón, los sub óxidos van evolucionando hacia compuestos más estables, principalmente sílice y enlaces silanol (Si-OH).
3. Mientras que la concentración en sílice parece alcanzar un valor de saturación para un tiempo de 7 días de inmersión, los enlaces silanol continúan aumentando hasta alcanzar una cantidad próxima a la de SiO₂.

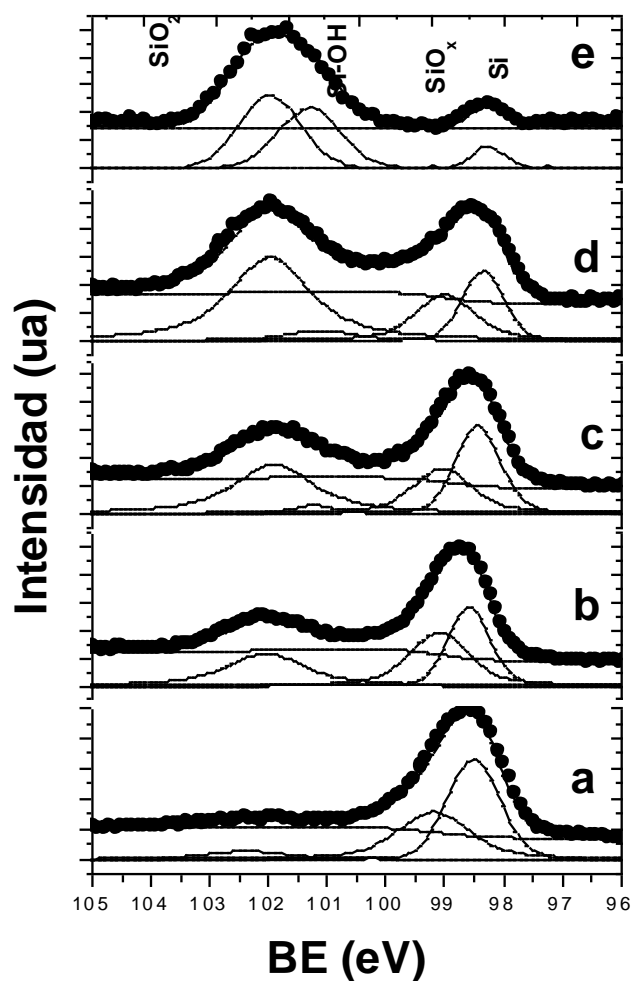


Figura 4.13 Espectros del nivel interno Si(2p) correspondientes a las muestras sumergidas en TFS (a) 10 segundos, (b) 10 minutos, (c) 1 hora, (d) 24 horas, (e) 168 horas -7 días-. Puntos (espectro experimental), ajuste (líneas continuas).

La evolución del espectro del nivel interno C(1s) para esta serie se presenta en la figura 4.15. La principal característica común es el aumento de la componente C-O, cuya intensidad oscila entre el 8 y 10% en las muestras tratadas menos tiempo, alcanzando el 58% en la muestra sumergida 24 h y llegando al 68.8 % en la sumergida 7 días. Además, el ajuste requiere la adición de una nueva contribución, que se ha identificado como correspondiente a grupos C=O (287.5-285.5 eV) [8, 13]. Esta contribución no sería significativa en los cuatro primeros tiempos de tratamiento (menos de un 2 %). En cambio la concentración aumenta drásticamente en la inmersión de 7 días (12.1 %).

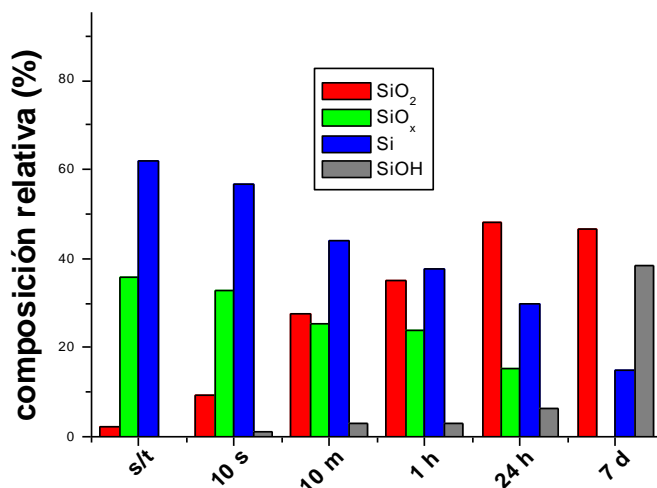


Figura 4.14. Concentraciones relativas de las especies químicas del Si a partir del nivel interno Si(2p) en el SiP sumergido en TFS a tiempos crecientes: silicio poroso (SiP) de referencia, SiP sumergido 10 segundos, 10 minutos, 1 hora, 24 horas y 7 días.

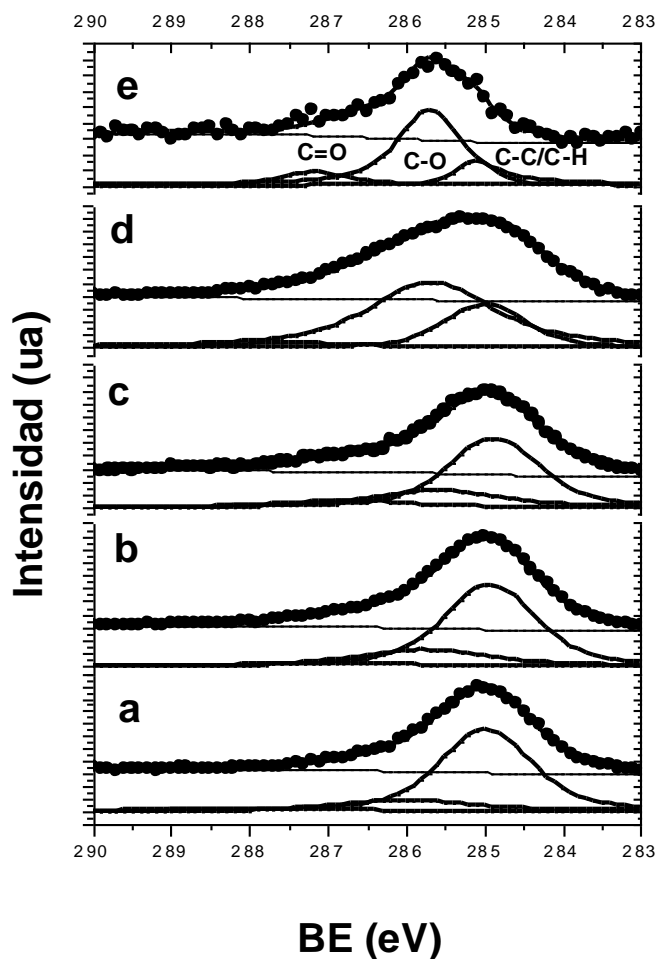


Figura 4.15 Espectros del nivel interno C(1s) correspondientes a las muestras sumergidas en TFS (a) 10 segundos, (b) 10 minutos, (c) 1 hora, (d) 24 horas, (e) 7 días. Puntos (espectro experimental), ajuste (líneas continuas).

Los espectros del nivel O(1s) corroboran que el tratamiento en TFS promueve la creación de sílice y compuestos silanol, lo que lleva a un estrechamiento progresivo del pico. En la figura 4.16 se ilustra la evolución de esta relación para los espectros correspondientes a condiciones extremas (SiP sin tratar y SiP sumergido 24 h) e intermedia (SiP sumergido 1h). La evolución cambia drásticamente para el SiP tratado 7 días, en el que la anchura vuelve a crecer. Este comportamiento se atribuye a que aparecen en paralelo los enlaces Si-OH que contribuyen al ensanchamiento de este pico. En el caso extremo, a los 7 días, las especies mayoritarias son el sílice y los silanoles, ambos muy bien definidos, no quedando señal de los sub óxidos. Para explicar el cambio de tendencia de la relación A/h , también es posible que la presencia de grupos Si-OH sirva de anclaje para nuevas especies orgánicas, en especial aquellas con grupos carboxilados (C=O), lo que concuerda con lo observado en el espectro C(1s) de estas muestras. La tabla 4.4 recopila las relaciones A/h para las muestras sumergidas en TFS.

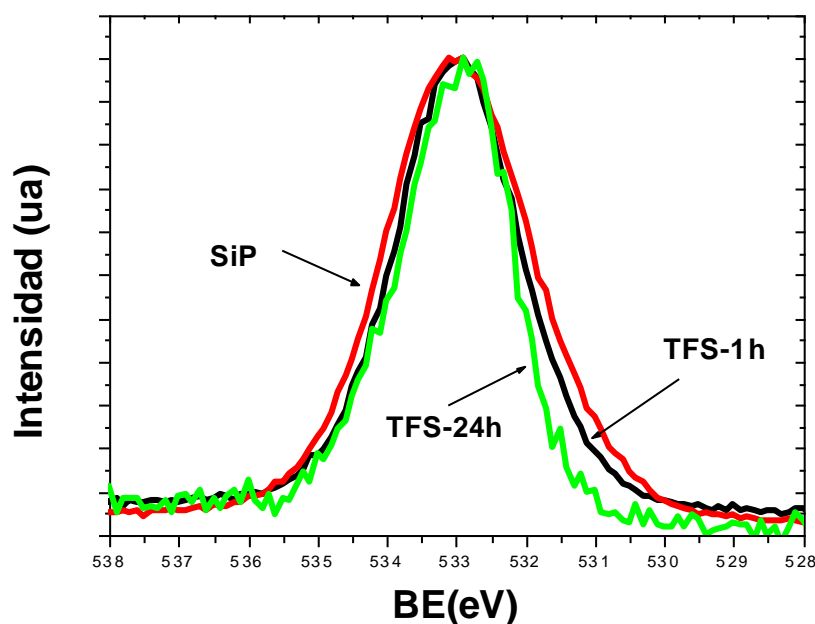


Figura 4.16. Espectros experimentales del nivel interno O(1s) correspondientes al Si, SiP sumergido en TFS 1 hora y SiP sumergido en TFS 24 horas.

Anchura a media altura/ altura del pico O(1s) (10^{-4} eV/cuentas)	
Silicio cristalino	8.0
SiP	18.0
Piraña	4.7
TFS 10 s	12.4
TFS 10 m	8.2
TFS 1 h	4.6
TFS 24 h	3.9
TFS 7 d	7.5

Tabla 4.4. . Relación de coeficientes A/h del pico O(1s) para las muestras de silicio cristalino, silicio poroso (SiP), SiP sumergido en TFS durante: 10 segundos, 10 minutos, 1 hora, 24 horas y 7 días.

4.3.1 Modificación del *mojado de la superficie*

Dada la importancia de los tratamientos en medios fisiológicos para el presente estudio, en paralelo al análisis XPS, las muestras tratadas con TFS fueron caracterizadas mediante ACA y MFA. El objetivo es estudiar el cambio en la interacción entre el agua y la superficie del SiP inducido por la modificación química superficial. Con vistas a posibles aplicaciones en biomedicina, es evidente la importancia que el régimen de mojado tiene en el comportamiento de sistemas biológicos [18, 19]. Una vez estudiada en detalle la interacción agua-SiP en relación a la topografía superficial (ver Capítulo 3), es necesario estudiar cómo la modificación de su química afecta a dicha interacción. Para ello, se sumerge el SiP (sintetizado por el procedimiento convencional a 100 mA/cm^2) en TFS durante distintos intervalos de tiempo: 1 minuto, 10 minutos, 100 minutos y 1000 minutos. Como se puede observar en la figura 4.17, el comportamiento del agua sobre la superficie cambia dramáticamente de *hidrófoba* a *hidrófila* según la superficie va sufriendo mayor oxidación en el TFS. Es de esperar que este cambio en el *mojado de la superficie* de la superficie sea debido a cambios químicos más que a topográficos (al menos en las primeras fases de la oxidación). La conversión de silicio hidrogenado e *hidrófobo* en sílice con grupos silanoles superficiales explicaría la transición hacia una superficie altamente *hidrófila*.

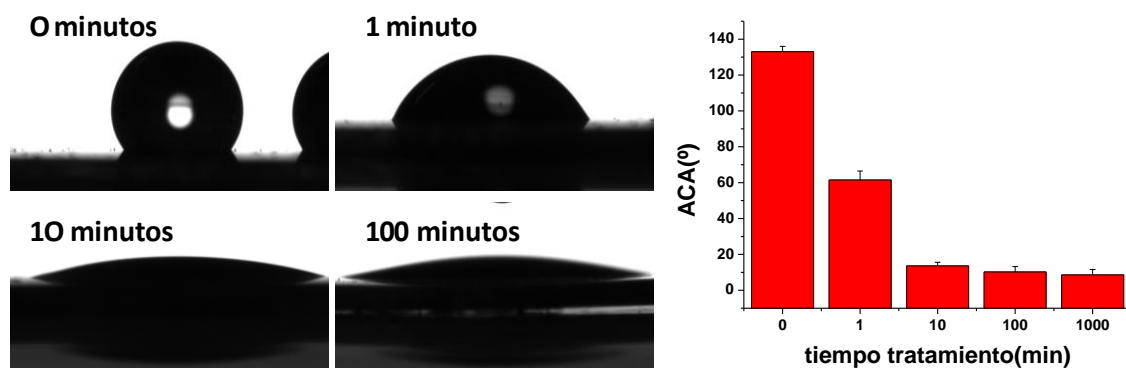


Figura 4.17. Evolución del ACA sobre el SiP sumergido en TFS durante 0, 1, 10, 100 y 1000 minutos.

Por otro lado el seguimiento en paralelo por MFA de algunas de las estructuras porosas de SiP sumergido, permite comprobar que efectivamente no se dan cambios significativos en la topografía superficial (figura 4.18). Al determinar la rugosidad de la superficie y compararla con la de las muestras sin tratar se puede concluir es que, al menos hasta 1000 min de inmersión, los cambios en el *mojado de la superficie* no son de origen topográfico, sino químico. Un material en principio hidrófobo y cuya *hidrofobicidad* viene determinada en gran parte por su micro y nano topografía superficial puede, por una modificación química, sufrir una transición a un comportamiento súper-hidrófilo, superando en *mojado de la superficie* a las superficies químicamente equivalentes de silicio con su capa de óxido nativo. Un argumento que explica este fenómeno es que, al ser la sílice un material hidrófilo y gracias a la alta relación área-superficie del SiP, la superficie de contacto entre sólido y líquido es mucho mayor, con lo que se produciría un efecto de “esponja” absorbiéndose el agua por un efecto de capilaridad.

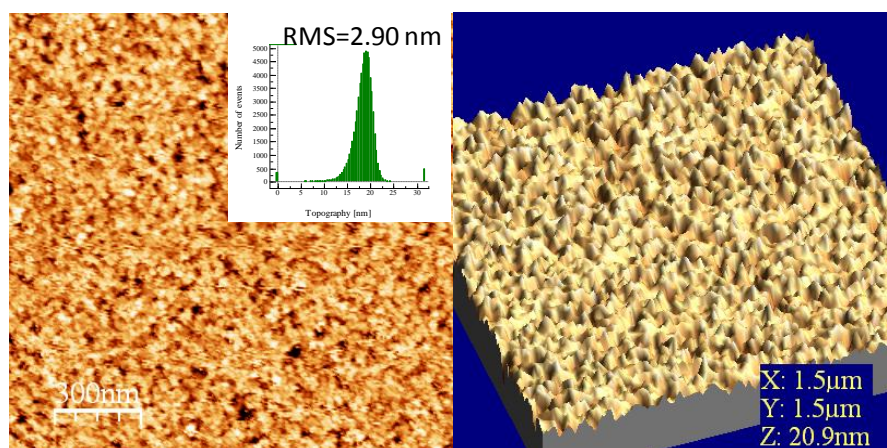


Figura 4.18. Imagen topográfica ($1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$) del SiP obtenida a 100 mA/cm^2 tratada con TFS 1000 minutos.

4.3.2 Modificación de la luminiscencia

Siguiendo con el estudio de las propiedades físico químicas del SiP que se modifican por el tratamiento en TFS, en este apartado se determina cómo afecta la oxidación del material a la emisión fotoexcitada de luz. La atenuación de la emisión de luz del SiP en el rango visible (380 a 750 nm aproximadamente) debida a la degradación de los centros emisores ha sido estudiada por diversos autores [1-8, 20, 21]. En este caso pretendemos estudiar la aparición de la emisión observada para muestras muy oxidadas en TFS. Otros grupos ya han observado y comunicado emisiones en el rango visible [22-26] también debidas a procesos de oxidación. Dicha emisión en numerosas ocasiones ha sido atribuida a la formación de nuevos centros emisores por la formación de silanoles en superficie [22-25] derivados de una alta oxidación en distintos medios. Sin embargo, otros estudios la relacionan con la luminiscencia propia del SiO₂ [26].

Las mismas estructuras de SiP de las que se ha estudiado el ACA se caracterizaron mediante fotoluminiscencia. Excitando con luz ultravioleta (longitud de onda de 250 nm) se observa cómo las estructuras de SiP tratadas a intervalos crecientes de inmersión en TFS (1, 10, 100 y 1000 minutos) presentan luminiscencia en un intervalo que comprende desde el ultravioleta cercano al azul (figura 4.19). La intensidad de la luminiscencia crece conforme aumenta el tiempo de inmersión en TFS. De todas las bandas de emisión, la más intensa, centrada en 410 nm (azul-violeta) presenta el crecimiento más significativo.

Para profundizar en la comprensión de los procesos que tienen lugar en la superficie de las estructuras tratadas con TFS se recurre a la caracterización por espectroscopía infrarroja (FTIR), con el objetivo de identificar las especies químicas presentes en superficie. El espectro infrarrojo del SiP sumergido en TFS durante 7 días (figura 4.20.a) se puede comparar con el espectro del SiP sin tratar [3, 12, 20-22, 27] (figura 4.20.b). Ambos presentan un patrón de interferencia que se superpone al espectro vibracional debido a las especies químicas. Del análisis del SiP tratado (figura 4.20.a), en primer lugar podemos observar:

1. una absorción en torno a los 1705 cm⁻¹, atribuible a enlaces CO como consecuencia de la exposición a la atmósfera [12].
2. Una banda de gran intensidad (1635 cm⁻¹) correspondiente al enlace Si-OH [28].

3. Presencia de un grupo de bandas en el rango 1200-1500 cm^{-1} , identificadas como compuestos SiCH_3 (1230 cm^{-1}) y a la deformación asimétrica de CH_3 (1463 cm^{-1}).
4. La banda de absorción del modo ν del enlace SiO (O-SiO y C-SiO entre 1056 y 1160 cm^{-1}) también de elevada intensidad.
5. Por último, y lo más característico de este espectro, es la altísima absorción en torno a la banda del grupo Si-OH a 850 cm^{-1} , en la que también podemos ver el modo vibracional del enlace SiO en O-Si-O a 810 cm^{-1} .

El espectro correspondiente al SiP sin tratar (figura 4.20.b) presenta las siguientes características que lo diferencian del tratado:

1. Una pequeña absorción en torno a los 2900-3000 cm^{-1} perteneciente a enlaces CH_x , presentes por la contaminación ambiental.
2. Una banda de absorción intensa en 2100 cm^{-1} asociada al enlace SiH_x , del silicio hidrogenado en superficie.
3. Menor absorción de las bandas correspondientes a enlaces con grupos SiO entre los 1160 y 1050 cm^{-1} , como ocurre en el caso de una menor oxidación.
4. La absorción en torno a 906 cm^{-1} , debida a los grupos SiH_2 , de acuerdo con la observada en 2100 cm^{-1} .
5. Una mayor intensidad de la banda correspondiente al enlace Si-Si en 620 cm^{-1} .

Como comentario conector entre los fenómenos de fluorescencia y la caracterización FTIR, podemos afirmar que, si bien la aparición de la banda de luminiscencia centrada en 410 nm no se puede atribuir directamente a los grupos silanol, sí es evidente que la aparición de esta emisión coincide con la presencia de estos compuestos.

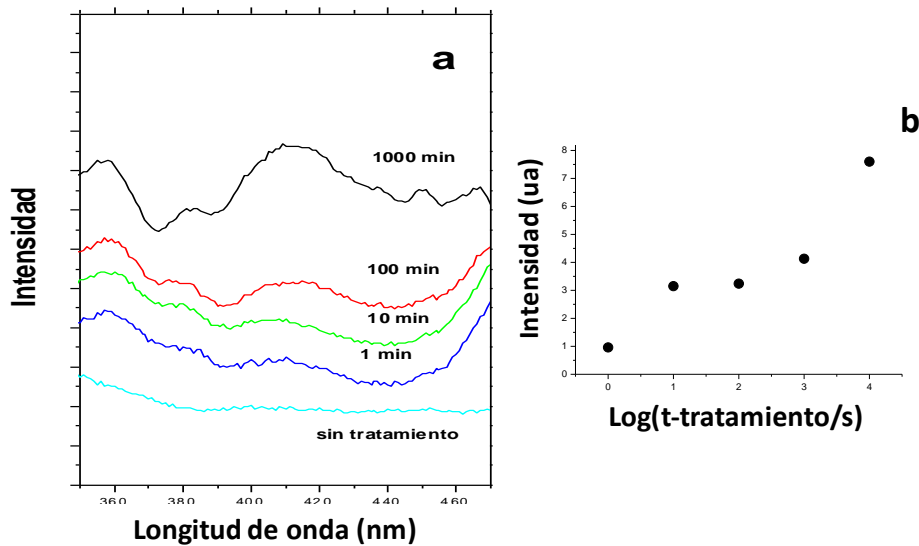


Figura 4.19. (a) Espectros de emisión (excitado a 250nm) del SiP tratado en TFS por inmersión a distintos intervalos y (b) evolución de la intensidad de la luminiscencia de la banda de emisión centrada en 410nm correspondiente a los espectros en a).

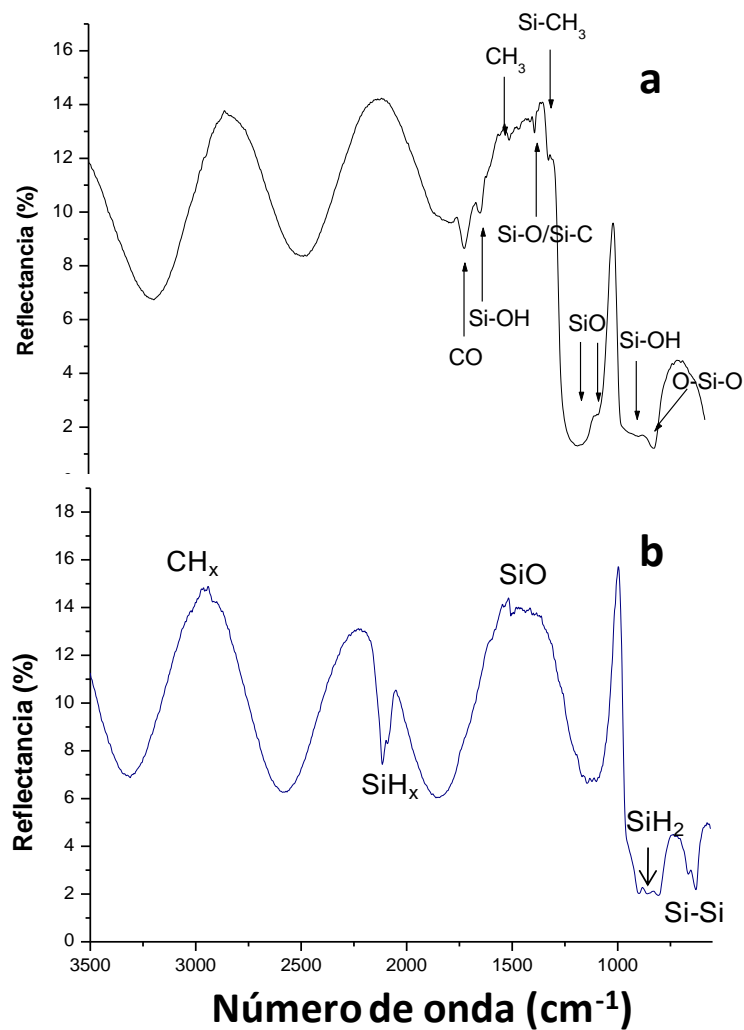


Figura 4.20. Espectro FTIR en reflectancia difusa de una muestra de SiP a) sumergida en TFS 7 días y b) muestra sin tratamiento en las que se muestran las principales bandas identificadas.

4.4 Conclusiones

- El SiP recién formado (fresco) analizado parte con la contribución de distintos óxidos de silicio en superficie. Este hecho es en parte debido a que su síntesis se realiza en un entorno parcialmente acuoso.
- Una alta reactividad y superficie específica contribuyen a la rápida formación de óxidos en superficie al entrar en contacto con la atmósfera u otro medio que favorezca la oxidación. Como consecuencia de esta reactividad y superficie específica, la composición química en superficie del SiP fresco tiene una alta concentración de carbono procedente de impurezas ambientales adsorbidas.
- Dentro de los medios líquidos utilizados más comúnmente en los protocolos de tratamiento, limpieza, almacenaje y esterilización del SiP (agua desionizada, etanol absoluto y tolueno), el agua desionizada ha resultado ser el medio más oxidante. Seguidamente figuran el tolueno y el etanol.
- La solución TFS, medio habitual de almacenaje y cultivo celular, se ha testado como medio oxidante del SiP. El resultado refleja un alto poder oxidante (24 horas de inmersión en TFS equivale aproximadamente a un minuto de inmersión en una disolución piraña). Además este medio contribuye a la formación de grupos Si-OH (silanoles) en superficie.
- La desorción del carbono en superficie de las muestras de SiP parece tener una correlación con el grado de oxidación de la misma. Un estado de oxidación avanzado reduce la capacidad de adsorción orgánica de la superficie.
- Se ha observado en paralelo la aparición de luminiscencia y la emergencia de grupos Si-OH en espectros de FTIR y XPS de muestras oxidadas a tiempos crecientes en medios salinos. Estas observaciones corroboran estudios previos de otros grupos de investigación.
- La formación de estos grupos silanol también permite observar un cambio de tendencia en las especies orgánicas adsorbidas incrementándose notablemente las especies carbonilo y carboxilo.
- La oxidación del SiP, en forma predominante de grupos silanol y sílice, modifica dramáticamente el mojado de la superficie de la superficie de SiP, haciéndola altamente *hidrófila*.

Capítulo 4

- Se ha caracterizado cuantitativamente el efecto de oxidación de distintos disolventes en la superficie del SiP, lo que ha permitido establecer unos criterios a la hora de seleccionar los medios de almacenaje del SiP.

4.5 Referencias

1. R Guerrero-Lemus, FA Ben-Hander, JD Moreno, RJ Martín-Palma, JM Martínez Duart, P Gómez-Garrido. ML Marcos **and** J Gonzalez-Velasco "Anodic oxidation of porous silicon bilayers". *Journal of Luminescence*. 80 (1998) 173.
2. JD Moreno, F Agulló-Rueda, E Montoya, ML Marcos, J González-Velasco, R Guerrero-Lemus, and JM Martínez-Duart. "Depth-resolved micro-Raman study of porous silicon at different oxidation states". *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2166.
3. Referencia 11, Capítulo 3.
4. M Shimura, M Katsuumura, T Chikuma, T Okumura. *Effect of non aqueous anodic oxidation on the intensity of the photoluminescence of porous silicon*. *Journal of applied Electrochemistry*. 29 (1999) 1177.
5. AI Belogorokhov, R Enderlein, A Tabata, JR Leite. *Enhanced photoluminescence from porous silicon formed by nonstandard preparation*. *Physical Review* 56 (1997) 10276.
6. Terry L. Barr. "An XPS study of Si as it occurs in adsorbents, catalysts, and thin films". *Applications of Surface Science*. 154 (1983) 35.
7. Referencia 4, Capítulo 2.
8. Referencias 51 y 52, Capítulo 2.
9. R Guerrero Lemus, J.M. Martínez Duart. *Time evolution of surface porous silicon composition under different post-etch treatments*. *Thin solid films* 297 (1997) 118.
10. R. Guerrero Lemus, JLG Fierro, JD Moreno, JM Martinez-Duart, *X-ray photoelectron spectroscopy of luminescent porous silicon*, *Materials Science and Technology*. 11 (1995) 711.
11. S Kim, MC Kim, SH Choi, KJ Kim, HN Hwang, CC Hwang. *Size dependence of Si 2p core level shift at Si nanocrystal/SiO₂ interfaces*. *Applied Physics Letters* 91 (2007) 103113.
12. Referencia 24, Capítulo 2.
13. AK Mishra, AD Chattopadyay, B Sreedhar, KVS N Raju, "FTIR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings", *Prog. Org. Coat.* 55 (2006)
14. G Hollinger, Y Judnet, P Pertosa L Porte, T. Minh Duc. "X-ray photoelectron spectroscopy of thermally grown silicon dioxide films on silicon" *Chem. Phys. Lett.* 36 (1975) 441.
15. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis and C. Galiotis. "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes". *Carbon* 46 (2008) 833.
16. Lo YS, Huefner ND, Chan WS, Dryden P, Hagenhoff B, Beebe TP. "Organic and inorganic contamination on commercial AFM cantilevers". *Langmuir* 15 (1999) 6522.
17. Referencias 75 y 76, Capítulo 2
18. Referencias 1-9. Capítulo 3.

19. C Della Volpe, D Maniglio, S Sinboni, M Morra, "Recent Theoretical and experimental advancements in the application of Good-van Oss acid-base theory to the analysis of polymer surfaces (I) General Aspects". *J. Adh. Sci. Tech.* 17 (2003) 1477.
20. "Caracterización estructural y propiedades fotoluminiscentes del silicio poroso". Ricardo Guerrero Lemus. Tesis Doctoral. UAM, Madrid (1996)
21. Referencia 35, Capítulo 1.
22. MJL Portoles, PMD Gara, M Kotler, S Bertolotti, E San Román, HB Rodriguez, MC Gonzalez. "Silicon Nanoparticle photophysics and singlet oxygen generation". *Langmuir* 26 (2020) 10953.
23. YK Xu, S Adachi. "Properties of green-light-emitting anodic layers formed on Si substrates in HF/MnO₂ mixed solution". *J. App. Phys.* 105 (2009) 113525.
24. H Tamura, M Rückschloss, T Wirschem and S Veprek S. "On the possible origin of the photoluminescence from oxidized nanocrystalline silicon". *Thin Solid Films.* 255 (1995) 92.
25. Y Kanemitsu, H Uto, Y Masumoto, T Futagi, T Matsumoto and H Mimura. "Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell". *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 2827.
26. AJ Kontkiewicz, AM Kontkiewicz, J Siejka, S Sen, G Nowak, AM Hoff, P Skthivel, K Ahmed, P Mukherjee, S Witanchchi, J Lagowski. "Evidence that blue luminescence of oxidized porous silicon originates from SiO₂". *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1436.
27. DB Mawhinney, JA Glass Jr, JT Yates Jr. "FTIR study of the oxidation of Porous Silicon". *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 1202.
28. MJL Portoles, FR Nieto, DB Soria, JI Amalvy, PJ Peruzzo, DO Martire, M Kotler, O Holub, MC Gonzalez. "Photophysical properties of Blue-emitting silicon nanoparticles". *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 13694.

Capítulo 5

Estructuras híbridas de silicio poroso y Metal/ Óxido: cobalto y hierro

5.1. Introducción

Una vez caracterizado y optimizado el proceso de síntesis de las matrices de silicio poroso (SiP), se describe en este capítulo el desarrollo de estructuras híbridas mediante métodos electroquímicos [1-8]. Las estructuras híbridas que se pretende desarrollar aprovechan la matriz de SiP para incorporar metales u óxidos de metal (Me/O) en su estructura. Así, en este capítulo se describe una aproximación a la síntesis de estructuras mixtas SiP-Me/O en la que se han escogido dos elementos metálicos de partida cuya principal característica es tener un comportamiento ferromagnético: cobalto y hierro. Para ambos metales, las propiedades magnéticas en función del estado de oxidación son conocidas, siendo un reto el describirlas en dilución en un medio diamagnético que pueda aportar funcionalidades complementarias (tales como biocompatibilidad y/o fotoluminiscencia). En general, salvo que se indique lo contrario, las matrices de SiP utilizado para la fabricación de estructuras híbridas descritas en el presente capítulo han sido obtenidas con disoluciones 1:1:4 y con densidades de corriente de 100 mA/cm².

5.2. Optimización del proceso de obtención de estructuras Me/Me-O en SiP

El objetivo de esta sección es describir la optimización del proceso de electroinfiltración mediante una caracterización exhaustiva de las estructuras obtenidas en función de los

parámetros de síntesis. En primer lugar, es necesario estudiar, tanto para Co como para Fe, el grado de infiltración (perfiles de concentración), la estructura cristalina y la composición química de los depósitos en función de los parámetros de infiltración (continua o en pulsos, intensidad, duración, etc.). Los resultados obtenidos por otros grupos inducen frecuentemente a equívocos [9-15] debido precisamente a la influencia del tipo de silicio cristalino de partida (conductividad, dopaje, etc.). Este factor es determinante en el éxito de cada proceso.

Como guía de nomenclatura, las condiciones de corriente pulsada se denominan según el patrón “**SiPMetal-Densidad de corriente (en mA/cm²)-duración del pulso (en segundos)-número de pulsos**”. Por ejemplo, la condición **SiPCo-20-10-20** corresponde a la condición de electrodeposición de Co por pulsos de 20 mA/cm², con 10 s de duración por pulso y un total de 20 pulsos. En el caso de aplicar corriente continua, en lugar del último dígito se usa una “c”.

Los primeros resultados al aplicar corriente continua para la electrodeposición del Co indican que se induce el metalizado en superficie (*plating*). Con las condiciones de síntesis descritas (tipo de silicio, concentración y composición del electrolito, etc) esto ocurre predominantemente para densidades de corriente superiores a 1 mA/cm². Bajo otras condiciones, este hecho ya había sido reportado previamente al electroinfiltrar metales en SiP [5, 15]. Debido a este hecho, en el caso del Co se estudia tan sólo el efecto de los parámetros de electrodeposición por corriente pulsada. En el caso del Fe, los resultados de corriente pulsada se describen en primer lugar a efectos comparativos.. Más adelante se describe la utilización de la corriente continua para electrodepositar Fe en SiP.

La influencia del tipo de corriente aplicada se estudia en primer lugar mediante DRX-IR. La figura 5.1 presenta los difractogramas de matrices de SiP infiltradas con Co obtenidas a distintas densidades de corriente, con el mismo tipo de pulso (20 pulsos de 20 s con un tiempo de equilibrio de 1 minuto): SiPCo-50-20-20, SiPCo-40-20-20, SiPCo-30-20-20 y SiPCo-20-20-20. Los difractogramas a y b de la Figura 5.1, correspondientes a SiP-Co50-20-20 y SiP-Co40-20-20 respectivamente, presentan múltiples máximos asociados al cobalto metálico. En ambos casos se pueden ver picos pertenecientes al cobalto en empaquetamiento hexagonal (hcp, $2\theta = 41.7^\circ$) [16]. Sin embargo los picos

corresponden principalmente a cobalto en empaquetamiento cubico bcc, como reflejan los índices en la figura. La intensidad relativa de los picos hcp, no sugiere la presencia de una dirección cristalina de crecimiento preferente de la estructura del Co inducida por el sustrato. De manera cuantitativa, un refinamiento de la estructura permite estimar que el Co cristalizado bcc representa un 82% en el SiP_{Co}-50-20-20 del total del Co infiltrado. De las estimaciones del tamaño de cristal mediante la fórmula de Scherrer [17, 18] se obtiene que el tamaño medio de los cristales es del orden de 30 nm para el empaquetamiento bcc y de 39 nm en los hcp. El pico más ancho a $2\theta = 55.5^\circ$ corresponde a los nano cristales de Si alojados en la matriz [19, 20] (con un tamaño medio de 6 nm). En los demás difractogramas (c-e) se adivina el pico más intenso, debido a Co bcc (111), sin embargo la baja intensidad de los difractogramas se debe a la presencia de un medio con Co muy diluido. En todos los casos se sigue observando el pico ancho e intenso perteneciente al sustrato de Si.

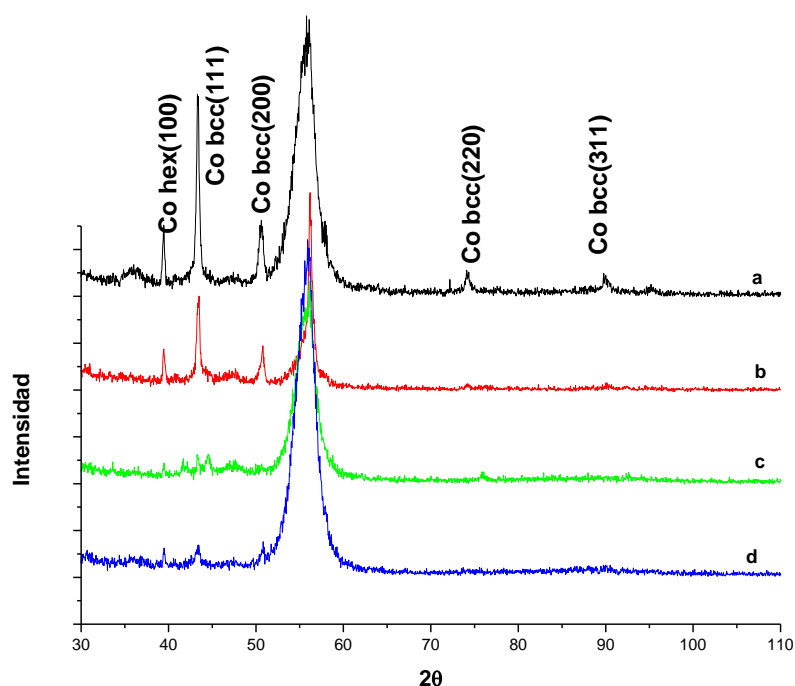


Fig 5.1. Difractogramas en incidencia rasante de SiP infiltrado con Co mediante corriente pulsada (20 pulsos de 20 s) con densidades de corriente: a) 50 mA/cm², b) 40 mA/cm², c) 30 mA/cm², d) 20 mA/cm².

Para estudiar el efecto de la duración de los pulsos, se ha escogido una densidad de corriente de 40 mA/cm² (buena estructuración según DRX por debajo del umbral de *plating*). Los difractogramas correspondientes a esta serie (figura 5.2) corresponden a unas condiciones de deposición con pulsos SiP_{Co}-40-40-20 (a), SiP-Co-40-20-20 (b) y

SiPCo-40-10-20 (c). Se puede ver que para esta densidad de corriente el resultado óptimo se obtiene para pulsos de 20 s (b). La relación altura-anchura del pico del Co bcc refleja una calidad superior en la cristalización. Además, el tamaño medio de los cristales en este caso es de nuevo de 30 nm en el caso de pulsos de 20 s y de unos 25 nm en el caso de pulsos de 40 s.

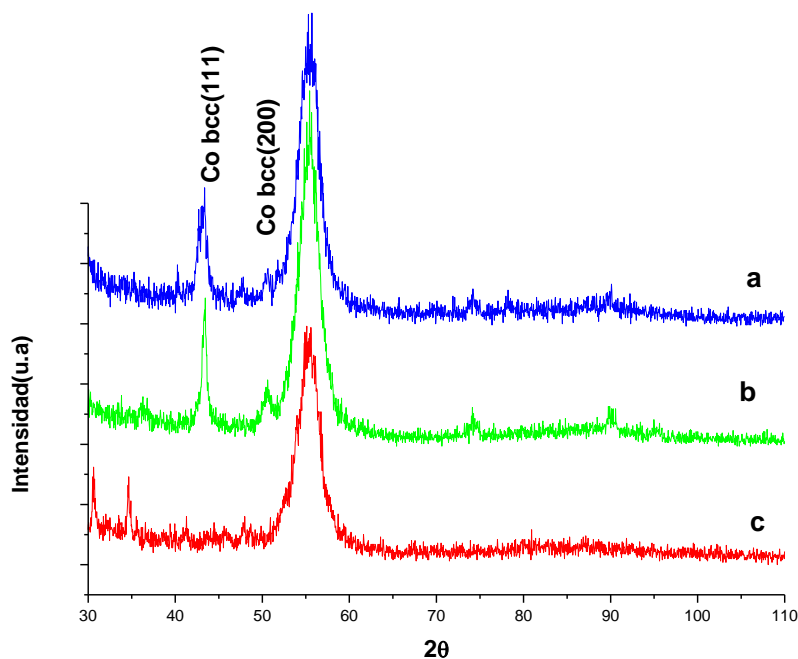


Fig 5.2. Difractogramas de Co infiltrado en SiP a 40 mA/cm^2 a distintas duraciones de pulsos a) 40 s, b) 20 s, c) 10 s.

Los difractogramas correspondientes a muestras infiltradas con Fe mediante pulsos de 20 s a intensidades crecientes, muestran también en este caso que el mejor resultado se obtiene para mayores densidades de corriente (Figura 5.3). Para condiciones SiPFe-50-20-20 (Fig. 5.3a) es donde más claramente aparecen los picos correspondientes a Fe metálico con empaquetamiento bcc [21]. La intensidad relativa de los picos es la que corresponde a las referencias, por lo que tampoco se deduce que el sustrato favorezca el crecimiento con orientación preferencial. La intensidad relativa al sustrato indica una mayor presencia de Fe en la matriz para SiPFe-50-20-20. Así mismo, la estimación del tamaño medio de los cristales indica que en el caso del SiPFe-50-20-20 y SiPFe-40-20-20 estos tienen tamaños de 30 a 35 nm y del orden de 5 a 10 nm en el caso de menores densidades de corriente. El efecto en la duración de los pulsos para una corriente de 50 mA/cm^2 (SiPFe-50) también se evalúa en primer lugar por DRX.

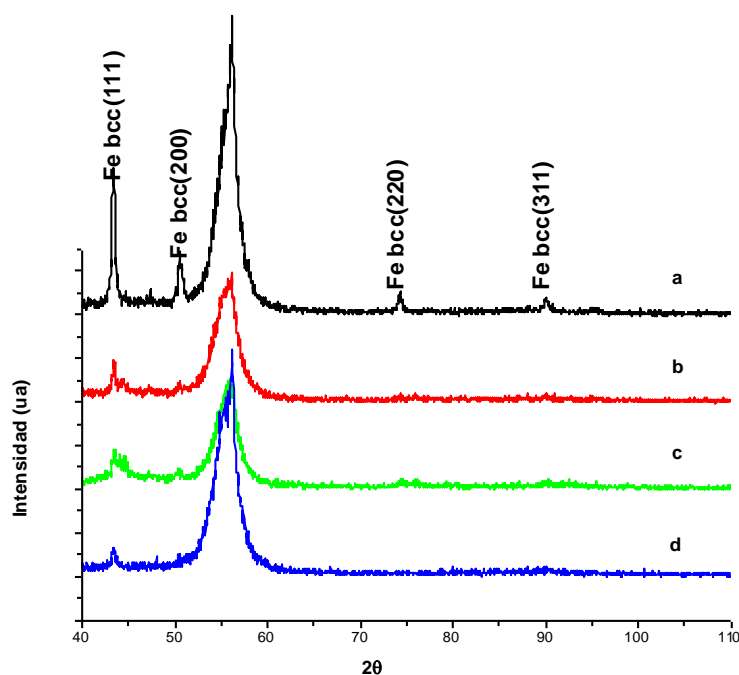


Fig 5.3. Difractogramas de muestras de SiP infiltradas con Fe mediante 20 pulsos de 20 s con distintas densidades de corriente. a) 50mA/cm², b) 40mA/cm², c) 30mA/cm², d) 20mA/cm².

El difractograma correspondiente a muestras obtenidas para distinta duración de los pulsos (10, 20 y 40 s) se muestra en la figura 5.4. El resultado sugiere que la duración óptima de los pulsos es de 20 s (b) más que para 40 s (a), ya que la intensidad relativa a la señal del sustrato es más alta en el primer caso (casi el doble). Sin embargo el grado de cristalización y el tamaño medio cristalino obtenido en ambas condiciones es muy similar (30-35 nm).

El grado de infiltración del Co y del Fe dentro de la matriz ha sido caracterizado mediante MEB y EDX. Una selección de muestras infiltradas, se han estudiado en sección transversal para estimar los perfiles de concentración en profundidad. El análisis conjunto realizado sobre una muestra SiPCo-40-20-20 se muestra en la figura 5.5.a. Para cada sección marcada se ha obtenido un espectro EDX característico como el de la figura 5.5.b. De un análisis en profundidad (las áreas de análisis se han seleccionado claramente respetando los márgenes de resolución espacial del EDX) se obtiene un perfil de concentraciones elementales de Co y Si (figura 5.6) normalizadas a la suma de la composición de estos elementos. En el perfil elemental observado también se detecta la presencia en pequeñas concentraciones de otros iones (Cl y S) subproducto del proceso de síntesis. También es posible detectar O como lo que refleja

una oxidación posible tanto de la matriz de SiP como del Co infiltrado. Hay que destacar que el Co se concentra preferentemente en superficie y su concentración disminuye progresivamente con la profundidad de la capa.

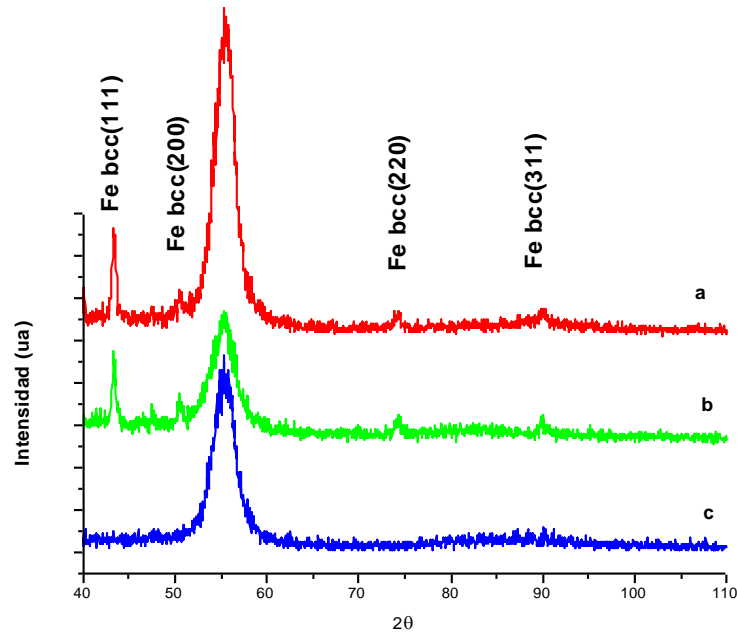


Fig 5.4. Difractogramas de Fe infiltrado en SiP mediante 20 pulsos de 50 mA/cm² de distinta duración a) 40 s, b) 20 s y c) 10 s.

En el caso del SiPFe-50-20-20 (Figura 5.7.a), se observa que, para las mismas condiciones de síntesis, la concentración atómica relativa de Fe es bastante menor (figura 5.7.b). Del análisis del perfil de concentración elemental (figura 5.8) se observan también algunas diferencias respecto al perfil del SiP-Co. Primero, el Fe se acumula menos en superficie y la diferencia de concentración elemental a lo largo de la capa no es tan acusada. Además la concentración elemental de Fe en el fondo de la capa porosa es incluso mayor que la que hay en superficie.

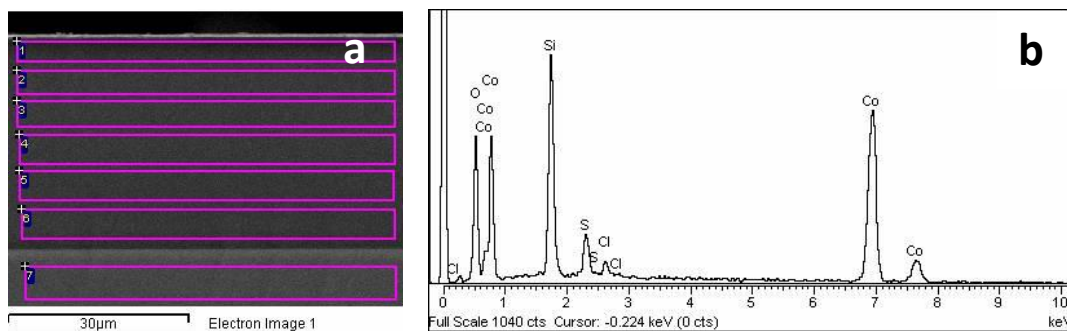


Figura 5.5.a) Imagen de electrones retro dispersados de MEB de una muestra de SiP infiltrada con Co con 40 pulsos de 40mA/cm² y 20 s de duración. b) Análisis EDX de la zona recuadrada más cercana a la superficie en la que se aprecia la presencia del Co.

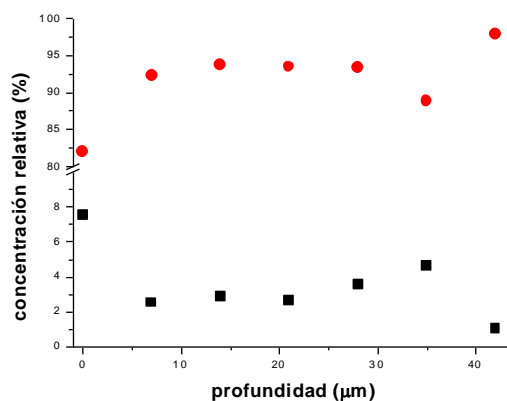


Figura 5.6. Perfil de concentraciones atómicas de Si (círculos rojos) y Co (recuadros negros) normalizadas a su suma dentro de una capa de SiP de 35 μm infiltrada con Co con una densidad de corriente pulsada de 40 mA/cm^2 con 40 pulsos de 20 s.

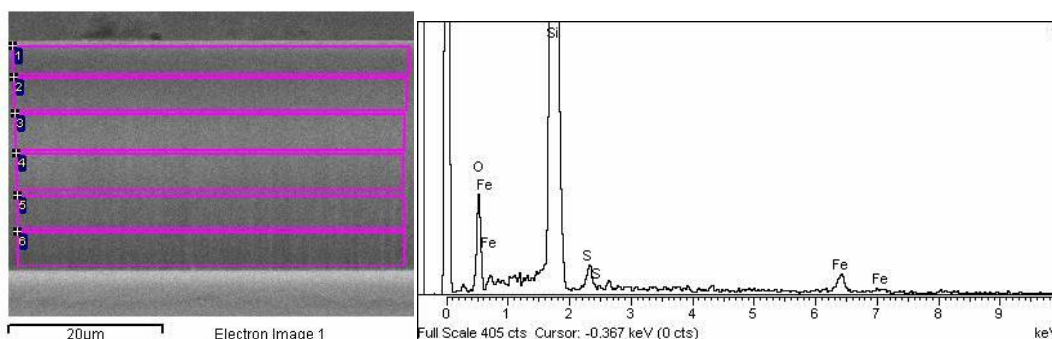


Figura 5.7. Imagen de electrones retro dispersados de MEB de una muestra de SiP infiltrada con Fe mediante 40 pulsos de 50 mA/cm^2 de 20 s.

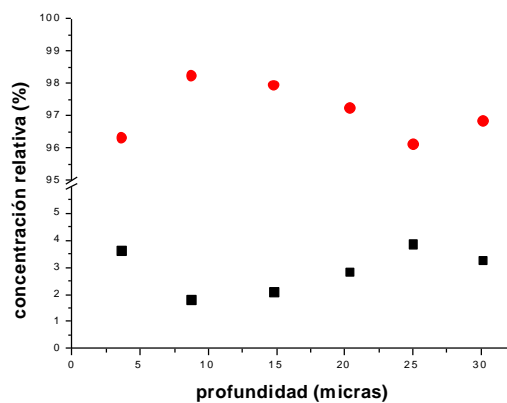


Figura 5.8. Perfil de concentraciones atómicas de Si (círculos rojos) y Fe (cuadros negros) normalizados a su suma dentro de una capa de SiP de 30 μm infiltrada con Fe con una densidad de corriente pulsada de 50 mA/cm^2 con 40 pulsos de 20 s.

Dentro del método escogido para la infiltración de los dos metales, se estudia la cinética, o efecto de los sucesivos pulsos en la distribución final del material infiltrado en el interior de la matriz. Para ello, a partir de matrices de SiP de 20 μm de espesor electroinfiltradas mediante corriente pulsada (pulsos de 40 (Co) y 50 (Fe) mA/cm^2 de 20

s), se realiza un análisis por EDX de la sección transversal. Para cada elemento se estudia una serie de muestras, que comprende muestras infiltradas mediante un número creciente de pulsos. De cada sección transversal se toman 4 análisis EDX separados por una distancia aproximada de 5 μm (dentro de la resolución espacial del sistema EDX) para obtener un perfil de concentraciones elementales.

En el caso de las muestras infiltradas con Co se estudian los perfiles para 5, 10, 20 y 40 pulsos (figura 5.9). El perfil observado en el caso de 5 pulsos revela que el Co comienza infiltrando preferentemente en el fondo de la matriz, antes que depositarse en superficie. Para sucesivos ciclos de infiltración se observa cómo la forma de los perfiles cambia paulatinamente. En el caso de 10 ciclos es evidente que la deposición en superficie es abundante, y para sucesivas aplicaciones de pulsos el perfil toma una forma bien definida.

De manera análoga para el Fe (figura 5.10) se observa en primer lugar que la cantidad infiltrada es menor que en el caso del Co (del orden de la mitad en porcentaje atómico). Para un bajo número de pulsos, la concentración de Fe es mayor en superficie que en profundidad. Esta tendencia cambia para un mayor número de pulsos. En estos casos la concentración de Fe en profundidad crece hasta valores muy cercanos a la detectada en superficie.

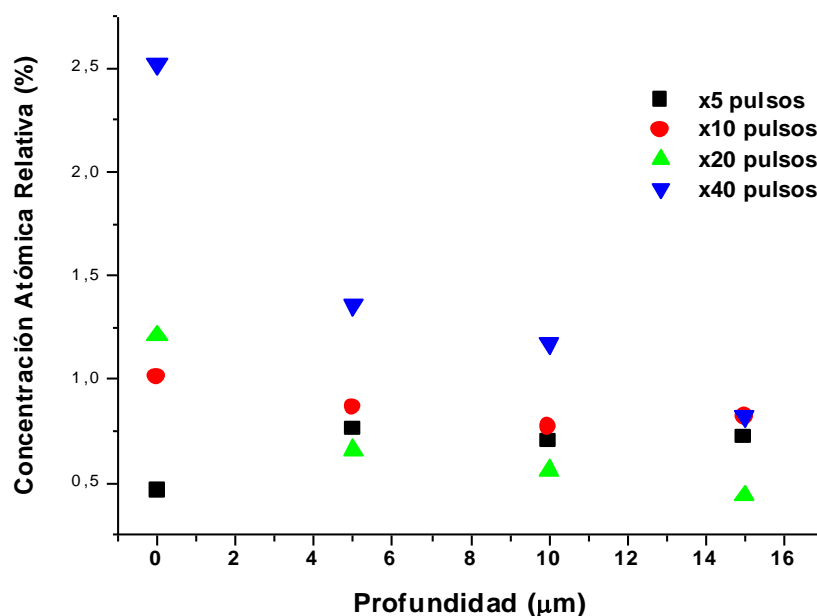


Figura 5.9. Perfiles de concentración atómica de Co de muestras infiltradas mediante pulsos de corriente de 20 s de duración y densidad de corriente de 40 mA/cm^2 y 5, 10, 20 o 40 pulsos.

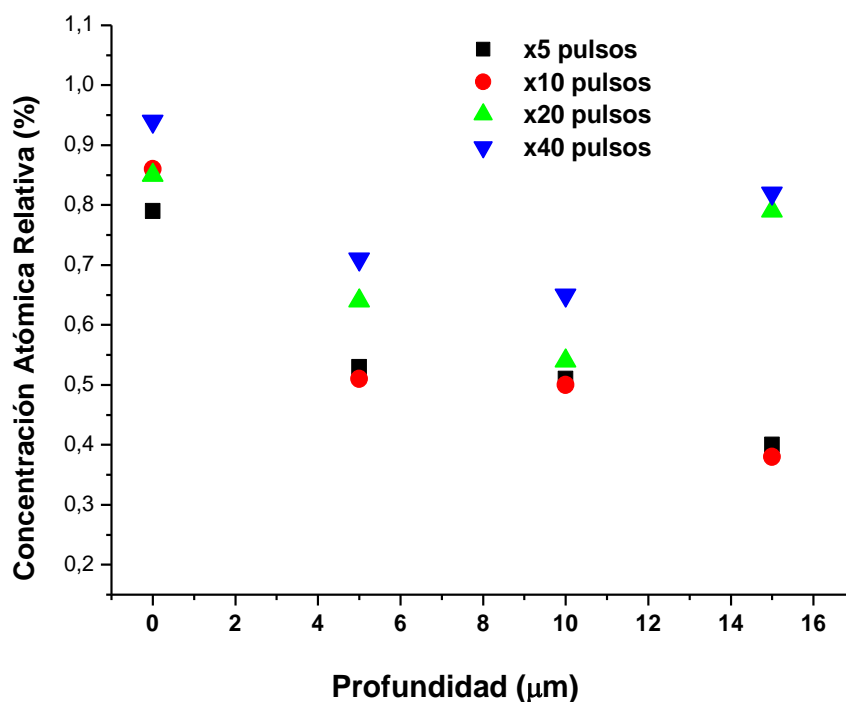


Figura 5.10 Perfiles de concentración atómica de Fe de muestras infiltradas con Fe mediante pulsos de corriente de 20 s de duración y densidad de corriente de 50 mA/cm²: 5, 10, 20 y 40 pulsos.

5.3. Propiedades magnéticas de las estructuras híbridas.

La respuesta magnética de las muestras infiltradas con Co se ha evaluado mediante AGFM. Las curvas de histéresis obtenidas para muestras con distinto nivel de infiltración pueden verse en la figura 5.11. En ella se puede comprobar cómo el mayor contenido en Co de las muestras infiltradas con mayor número de pulsos se corresponde con valores crecientes en la imanación de saturación, como corresponde a una mayor cantidad de material magnético [22-24]. Viendo en detalle las curvas de histéresis correspondientes (figura 5.11, detalle) se puede comprobar cómo el valor de la coercitividad se mantiene para las muestras menos infiltradas (en torno a 270 A/m) en mucho más bajos que los del Co masivo (del orden de 1400 A/m) [25-28]. En cambio, en la muestra más infiltrada se llega a valores cercanos a 700 A/m tendiendo al valor del Co masivo. El salto de coercitividad observado para distintas cantidades de infiltración puede estar relacionado con el tamaño y separación entre los depósitos en las muestras menos infiltradas y con la agregación de depósitos en las más infiltradas.

Las curvas de imanación de las muestras infiltradas con hierro presentan valores de imanación mucho más bajos (figura 5.12). La imanación de saturación en estas muestras es dos órdenes de magnitud menor que las correspondientes con Co. Éste hecho está relacionado por un lado con la menor cantidad de material infiltrado, como se observó en la semi cuantificación por EDX (figuras 5.6 y 5.8). Sin embargo, esta diferencia en infiltración no justifica un salto de dos órdenes de magnitud en los valores de imanación. En estas muestras se ha medido el mismo valor de coercitividad en todas las condiciones, superior a 3000 A/m, que es un valor mucho mayor que el correspondiente al Fe metálico (por debajo de 200 A/m) pero que no alcanza al de óxidos de Fe (i.e. maghemita, cerca de 10^4 A/m) [22]. Esas observaciones justifican que sea necesario caracterizar en mayor profundidad la naturaleza de los depósitos de Co y Fe presentes en las matrices para intentar explicar la naturaleza magnética de los mismos.

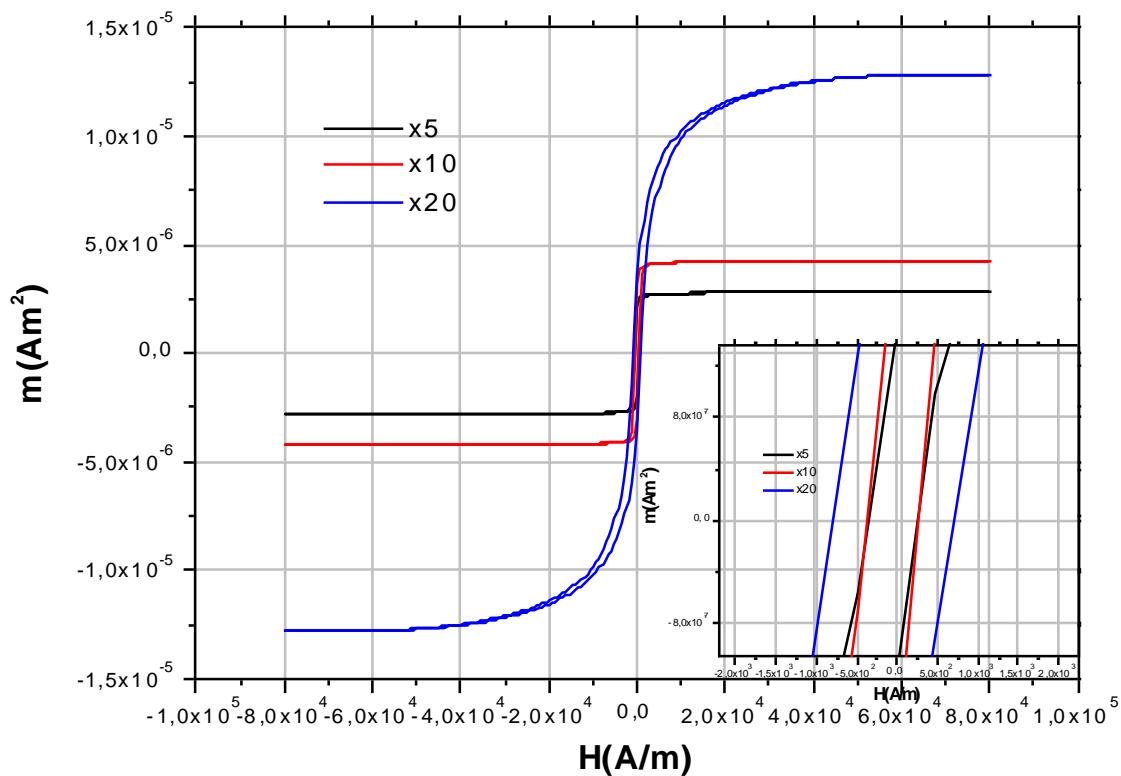


Figura 5.11 Curva de histéresis de estructuras SiPCo correspondientes a condiciones SiPCo-40-20-5, SiPCo-40-20-10 y SiPCo-40-20-20. Magnificación: detalle detalle de la magnitud de la coercitividad.

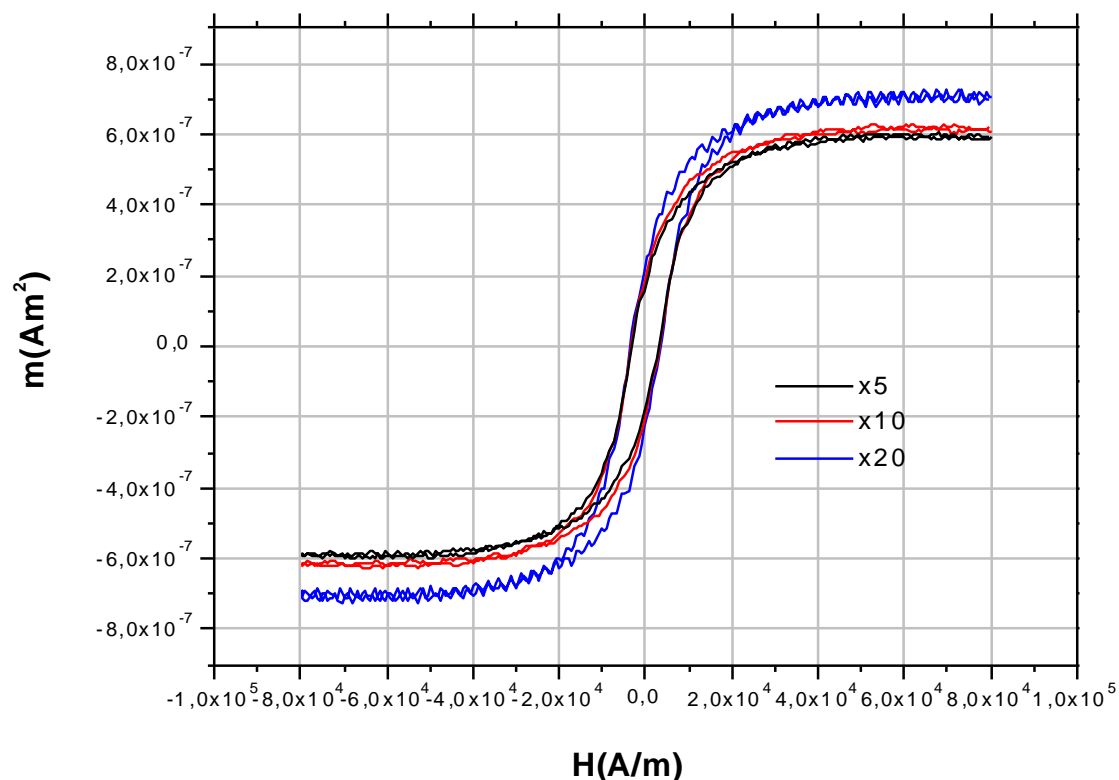


Figura 5.12. Curva de histéresis de estructuras SiPFe correspondientes a condiciones SiPFe-40-20-5, SiPFe-40-20-10 y SiPFe-40-20-20

5.4. Análisis químico y estructural de los depósitos Me/Me-O infiltrados en las matrices de SiP

5.4.1 Multicapas de SiP infiltradas con Cobalto

El estado químico y la estructura del Co infiltrado en el interior de las matrices de SiP se caracteriza mediante la técnica XAS-sincrotrón. En el caso de las muestras infiltradas con Co se realiza un experimento para probar si la matriz tiene algún efecto protector frente a la oxidación de los materiales depositados. Debido a que las propiedades magnéticas del Co se pierden cuando éste se oxida es importante evitar este proceso. Para ello se han sintetizado dos tipos de matrices de SiP con una configuración de multicapas consistente en cuatro capas de distinta porosidad en las que se ha diseñado un gradiente de porosidades como se muestra en la figura 5.13. En (a) el gradiente es negativo (de mayor porosidad en superficie a menor porosidad en fondo, nombrada SiPCo-n) y en (b) el gradiente es positivo (de menor porosidad en superficie a mayor porosidad en fondo, denominada SiPCo-p). En ambos casos se ha infiltrado Co

mediante las condiciones de referencia (pulsos de 40 mA/cm² y 20 s) escogiendo programas de 5 pulsos dado el bajo espesor total de las capas de SiP (del orden de 1 μm).

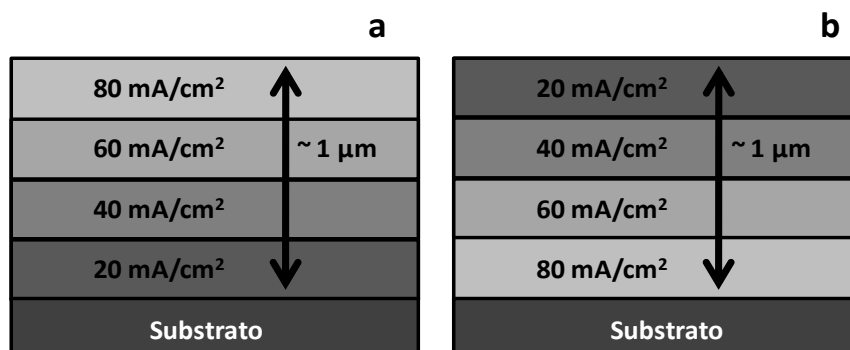


Figura 5.13. Esquema de la configuración de capas diseñada para infiltrar Cobalto en las matrices de SiP.
a) gradiente negativo de porosidad (SiPCo-n) y b) gradiente positivo de porosidad (SiPCo-p).

Por comparación de los espectros XAS (borde de absorción en torno a 7710 eV, figura 5.14) obtenidos para ambas muestras es evidente que existen diferencias tanto en el estado de oxidación como en la estructura del Co infiltrado. El Co en las estructuras SiPCo-n (a) presenta un estado de oxidación algo menor que el presente en las SiPCo-p (b). Comparando SiPCo-n con las referencias de Co metálico y sus óxidos (figura 5.15) es evidente que en esta estructura hay principalmente Co metálico. Así lo corroboran las simulaciones en las que el espectro queda ajustado con un buen margen de confianza como correspondiente a un 88% de Co metálico y a un 12% de Co₃O₄ (detalle en figura 5.15). Esto explica el pequeño desplazamiento en el borde de absorción hacia energías más altas que el borde del Co metálico. También explica la aparición de un hombro previo al borde de absorción, en torno a 7700 eV, como el observado en la muestra de Co metálico. Esta espalda corresponde a absorciones por electrones correspondientes a transiciones $1s \rightarrow 3d$ en metales de transición [29]. En el Co presente en el SiPCo-p es evidente que existe una mezcla de estados, con un borde de absorción desplazado hacia estados más oxidados. En una comparativa con las referencias (figura 5.16) queda patente que el espectro no presenta una especial similitud con ninguna de las ellas. Por otro lado, en esta estructura el hombro previo al borde de absorción, aunque menos intenso, indica también el carácter parcialmente metálico de este Co. Del ajuste de este espectro (figura 5.16, detalle) se desprende que efectivamente se trata

de una mezcla de estados de oxidación del Co con una composición aproximada del 40 % de Co metálico, 10 % de Co_3O_4 y un 50 % de CoO .

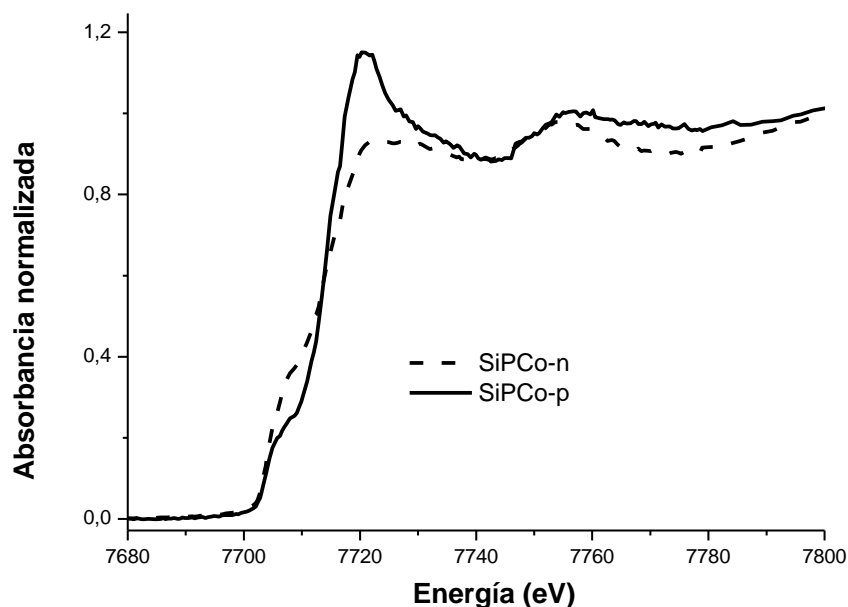


Figura 5.14. Espectro XANES del Co infiltrado en muestras de SiP obtenido formando multicapas con distinto gradiente de porosidad: gradientes negativo (línea discontinua) y positivo (línea continua)

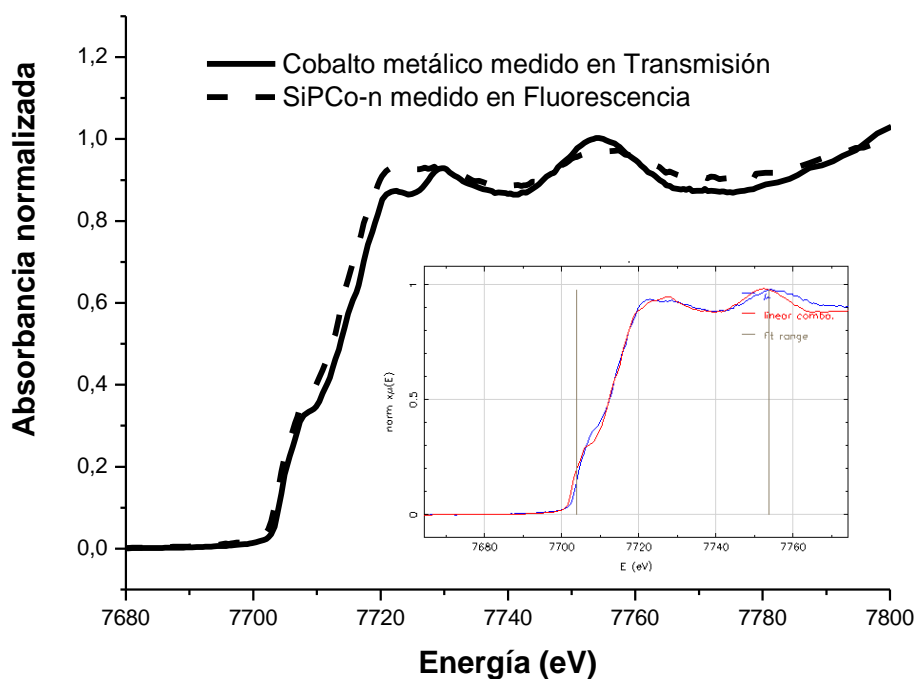


Figura 5.15. Espectro XANES del Co en matrices de configuración SiPCo-n (línea discontinua) y Cobalto metálico (línea continua). Figura interior: Ajuste del espectro XANES del Co mediante combinación lineal de óxidos de Co y Co metálico.

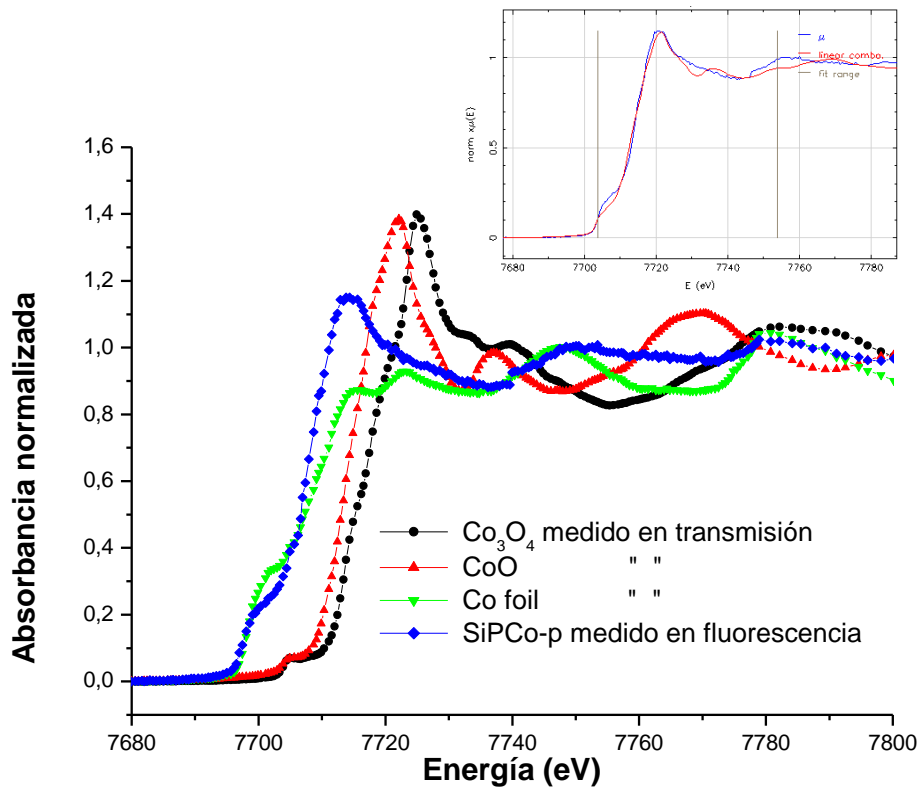


Figura 5.16. Espectros XANES de las referencias de óxidos de Co y Co metálico junto con el espectro del Co en matrices con configuración SiPCo-p, medido en fluorescencia. Figura interior: Ajuste del espectro XANES del Co de la misma configuración mediante combinación lineal de óxidos de Co y Co metálico.

De estos resultados se deduce que la configuración de la porosidad es determinante en la oxidación de los depósitos de Co infiltrado. Es posible que en SiPCo-n los depósitos penetren a zonas más profundas de la capa porosa, quedando menos expuestas al ambiente y por tanto a la oxidación. Para el SiPCo-p, la menor porosidad de la capa inicial que el Co infiltre menos, quedando más expuesto a la oxidación. Para analizar si existe diferencia de distribución de Co en profundidad dentro de ambas configuraciones se recurre a la técnica RBS para obtener el perfil elemental en profundidad [30]. El espectro RBS de ambas muestras refleja las diferencias de distribución de Co que se traducen tras simulación de los espectros en perfiles elementales bien diferenciados (figura 5.17). En ambos casos se observan espesores totales de relevancia de aproximadamente 1 μm . En la configuración simulada de SiPCo-n se obtiene que el Co está distribuido de manera uniforme (1%) dentro de la capa porosa (1 μm). En cambio en la configuración SiPCo-p el Co queda concentrado en una región más superficial de la matriz, penetrando solo hasta algo más de 600 nm. Atendiendo a la concentración relativa de O y Si en el perfil elemental se observan

diferencias entre ambas configuraciones. En SiPCo-n existe una mayor concentración de O en las zonas más superficiales. A medida que la porosidad de las capas disminuye, también disminuye la concentración relativa de O. En SiPCo-p la concentración relativa de O es menor que en SiPCo-n y se mantiene constante a lo largo de la zona en la que el Co está presente. Debido a que el O detectable por RBS no corresponde a los poros, sino al presente en el material, hay que relacionarlo con la oxidación del Si o del Co [31]. El grado de oxidación del silicio en cada muestra depende de muchos factores y se englobará dentro del error experimental, por lo que no se harán comparaciones absolutas en la concentración de O entre ambas estructuras. En el caso del SiPCo-n, la disminución del O en profundidad se corresponde con un menor grado de oxidación del Si y del Co alojado en zonas más profundas. En el caso de SiPCo-p, en el que el O mantiene una concentración prácticamente constante en toda la zona en la que hay Co, sólo se puede explicar por una oxidación del Co. El que la concentración de O sólo disminuya en la región sin Co respalda esta suposición. Un resultado adicional que se puede extraer de las simulaciones es que la cantidad de Co es prácticamente la misma en ambas estructuras. Al integrar la concentración en el volumen de análisis el valor obtenido es prácticamente el mismo: 1% de concentración de Co.

Tanto este resultado como el obtenido del análisis XAS indican que la configuración de las capas tiene efecto en la oxidación del Co infiltrado. Capas con porosidad decreciente (y con la suficiente porosidad inicial) permiten que el cobalto penetre a mayores profundidades quedando más protegido del ambiente. En cambio capas con porosidad creciente (y con una porosidad inicial demasiado baja) no permiten que el Co penetre lo suficiente como para quedar resguardado del ambiente por la matriz, oxidándose con mayor facilidad.

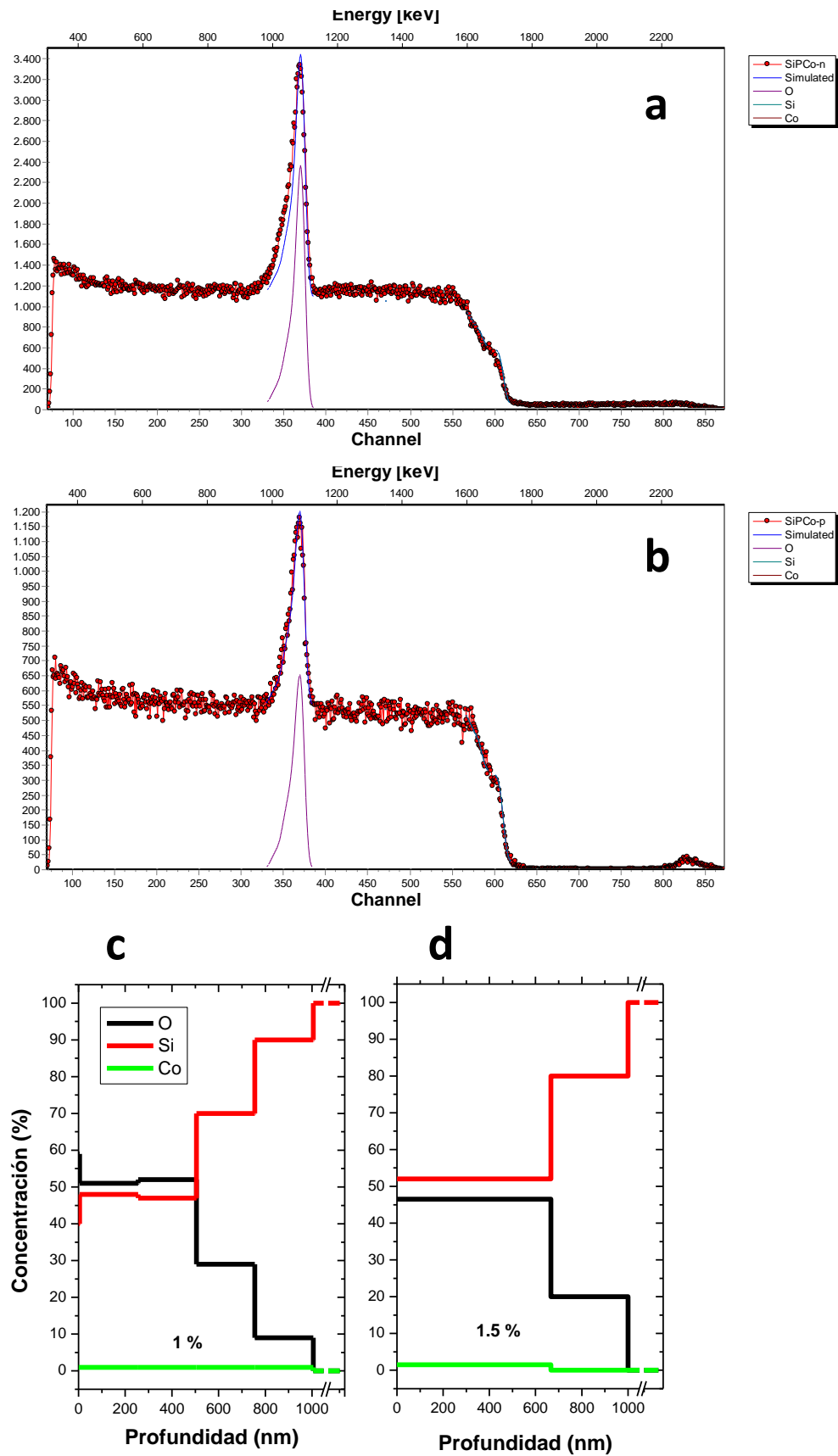


Figura 5.17. a) y b). Espectros RBS experimentales (puntos) y simulados (líneas) de las estructuras a) SiPCo-n y b) SiPCo-p. c) y d) Perfil de concentraciones elementales de la estructura c) SiPCo-n y d) SiPCo-p, correspondientes a los espectros a) y b), respectivamente.

5.4.2 Matrices infiltradas con Hierro. Estudio de las condiciones de preparación y tratamientos posteriores.

La falta de respuesta magnética en las matrices infiltradas con Fe hace necesario estudiar el estado químico y estructura del Fe presente en las estructuras. La identificación de las especies químicas y las fases depositadas en el interior de la matriz porosa se realiza mediante espectroscopía XAS en modo de fluorescencia. La utilización de este modo es posible ya que los efectos de la autoabsorción no son dramáticos. Efectivamente, comparando el espectro XAS en transmisión de una muestra patrón, por ejemplo magnetita, con uno de los espectros de fluorescencia de una muestra infiltrada (figura 5.18) se puede observar que ésta última recoge con solvencia la zona XANES. Esta técnica permite suplir las deficiencias de la DRX-IR en muestras con tan poca cantidad relativa del material objetivo. Además se intenta aprovechar la resolución en profundidad que tiene esta técnica, del orden de cientos de nanómetros en el modo de fluorescencia (dependiendo del material), para analizar los depósitos Me-Me/O en el interior de la matriz de SiP con mayor precisión; además de estudiar la influencia que las condiciones de síntesis tienen en la estructura y composición química del material. Las muestras se dividen en dos grupos: sintetizadas por electrodeposición con corriente continua y por pulsos según se describe en el capítulo experimental. Dentro de estos grupos se subdividen por electrolitos utilizados en la síntesis (ver Capítulo 2). La tabla 5.1 resume los 4 grupos de muestras utilizados en el análisis.

Observando los espectros XAS obtenidos en la zona XANES (borde de absorción en torno a 7115 eV, figura 5.19.a), se identifican características comunes. El hombro, que en metales de transición corresponde a transiciones $1s \rightarrow 3d$, no está presente en ninguno de los espectros por lo que el Fe presente en las muestras no tiene carácter metálico. En todos los espectros se observa el pre-pico (entre 7130-40 eV), que corresponde a transiciones $1s \rightarrow 3d$ cuando existe hibridación de estados $3d-4p$ (y no a la banda de conducción) [29, 32-34]. La altura de este pico (intensidad de la absorción) está relacionada con la centrosimetría del átomo absorbente en su entorno: cuanto menor es el grado de centrosimetría del átomo, más intenso es este pre-pico pues existe mayor grado de hibridación. La altura del prepico es ligeramente mayor en el caso de

las muestras obtenidas a partir del electrolito 2, así como el borde de absorción es algo mayor para la muestra obtenida para corriente continua dentro de este grupo. La posición del borde de absorción en todos los casos indica en cualquier caso un estado de coordinación similar. Si se comparan estos espectros con los de referencia para el Fe (metal y óxidos principales), el borde de absorción se encuentra desplazado hacia energías bajas, lo que indica que su estado de oxidación es menor que el de la magnetita, hematita y maghemita de referencia. Para notar mejor esto, es útil representar la derivada del borde de absorción (ie. SiPFe-2-p) junto a la de patrones de FeO y Fe₃O₄ (patrones con número de coordinación mayor e intermedio entre los utilizados, figura 5.19.b). Se puede observar que el máximo está desplazado a mayor energía que el FeO (estado de oxidación 2) y a menor energía que la magnetita (estado de oxidación 2.5). Esto indica que el Fe obtenido con estas condiciones se encuentra en un estado intermedio de oxidación entre ambos.

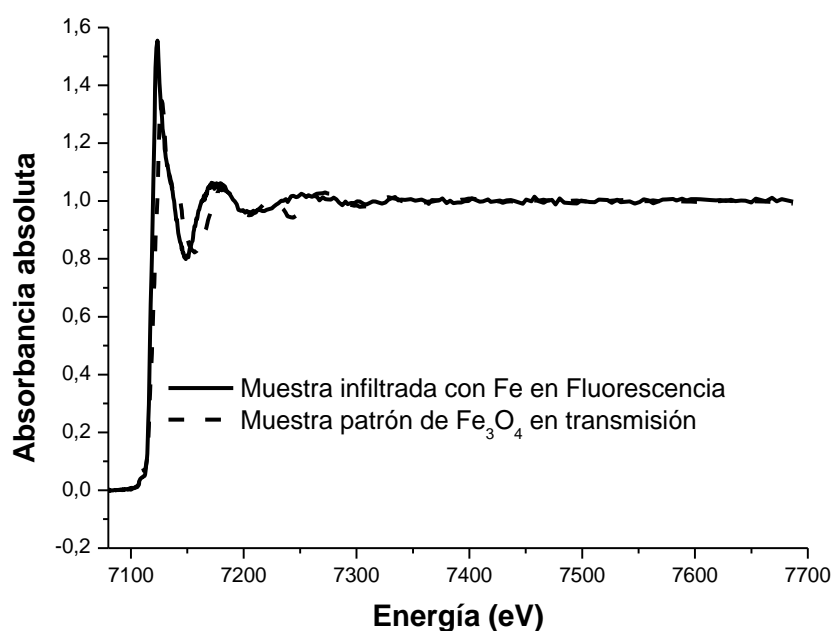


Figura 5.18. Espectro XAS de Fe₃O₄ en polvo utilizado como patrón en el modo de transmisión y de una muestra de Si infiltrado con Fe en modo de fluorescencia.

Electrolito 1/ Modo de corriente pulsada SiPFe-1-p	Electrolito 2/ Modo de corriente pulsada SiPFe-2-p
Electrolito 1/ Modo de corriente continua SiPFe-1-c	Electrolito 2/ Modo de corriente continua SiPFe-2-c

Tabla 5.1. Esquema de las condiciones utilizadas para sintetizar las muestras analizadas por espectroscopía XAS.

A partir del espectro EXAFS se obtiene la función de distribución radial (FDR) de los primeros vecinos del Fe para una muestra representativa y para las muestras patrón. Un análisis cualitativo de la FDR de la muestra infiltrada (figura 5.20) indica que el primer vecino es un O, pero no resuelve el segundo vecino (pocas oscilaciones en el espectro EXAFS). Este primer vecino se encuentra más cerca del Fe que en las muestras patrón. Sin embargo, la falta de definición de la función de distribución sugiere un escaso ordenamiento a segundos vecinos. Todo esto indica que el depósito es un agregado de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} oxidados en proporción desigual y con una cristalización deficiente.

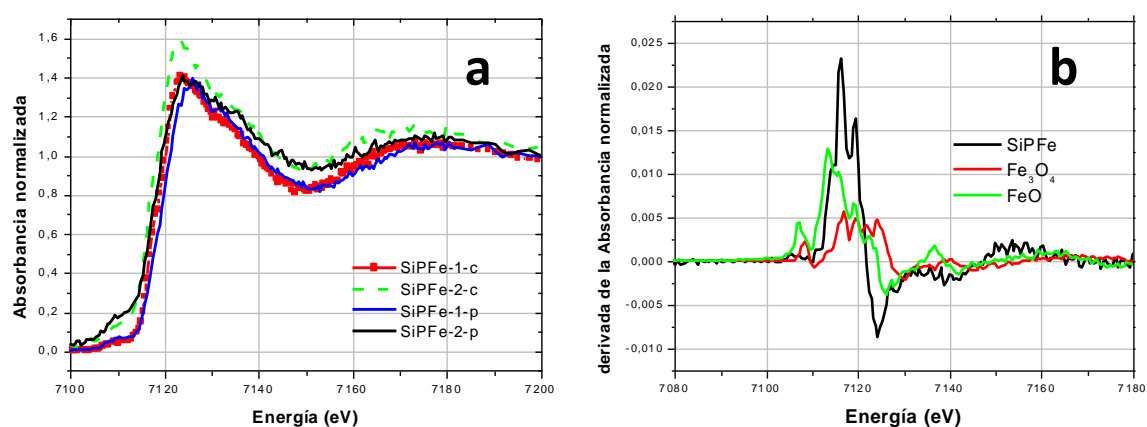


Figura 5.19. a) Espectro XANES de las muestras de SiP infiltradas con Fe bajo distintas condiciones de síntesis, según la nomenclatura de la tabla 5.1 b). Derivada del borde de absorción del Fe para el espectro XANES de la muestra SiPFe-2-p y los patrones de FeO y Fe_3O_4 .

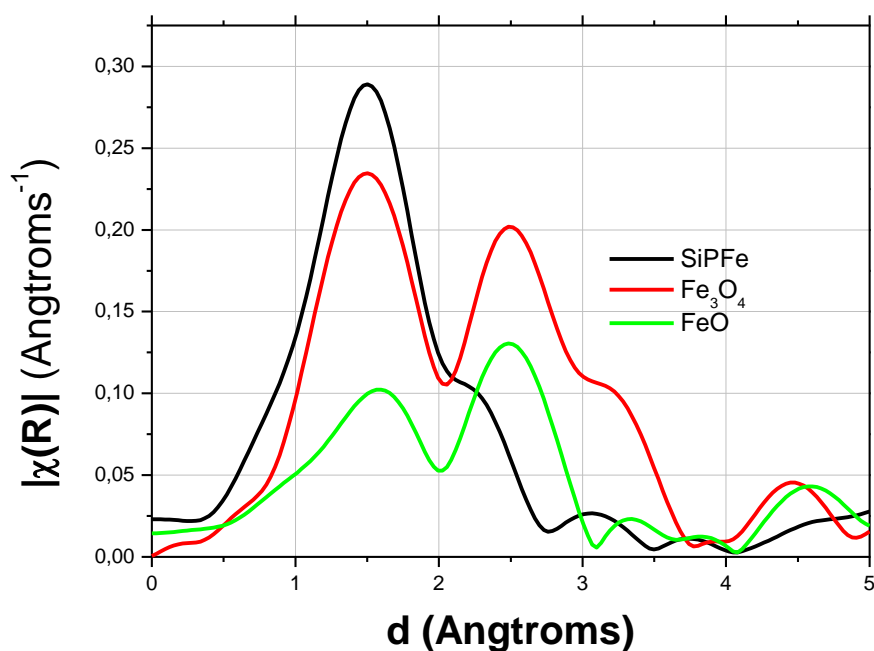


Figura 5.20. Representación de la FDR de la estructura del Fe infiltrado en el interior de las matrices de SiP y de los patrones de Fe_3O_4 y FeO obtenidas a partir de los espectros EXAFS de la figura 5.20.

En función de estas apreciaciones, no se observan diferencias entre el Fe depositado mediante corriente continua o pulsada, aunque sí existen entre las recetas electrolíticas. El Fe depositado a partir de la receta 2 presenta un hombro previo al borde de absorción más alto que el obtenido a partir de la receta 1. La intensidad del pre-pico está relacionada con una mayor presencia de átomos de Fe en posiciones no centrosimétricas (en regiones amorfas o en superficie) en el caso de los óxidos metálicos.

Los depósitos de Fe en SiP se someten a tratamientos térmicos en atmósfera abierta con el objetivo de alterar la configuración de primeros vecinos. Para ello se ha escogido partir de la condición de síntesis SiPFe-2-c, por haberse obtenido el espectro más claro de entre todas las muestras (tanto en la región XANES como en la EXAFS). En paralelo se caracterizan la estructura y el estado de oxidación de los depósitos mediante espectroscopía XAS. Para estudiar tanto el estado de oxidación, como la posible recristalización, se analizan especialmente la derivada en el borde de absorción (XANES) y la FDR (EXAFS), respectivamente. En la figura 5.21 se resumen las medidas y los cálculos para estas muestras y las referencias. A partir del espectro EXAFS correspondiente a la estructura sin tratar no es posible resolver una estructura definida más allá del primer vecino, sin embargo se observa una espalda en la FDR situada en 1 Å que puede corresponder con la posición del Si en una estructura de FeSi amorfo [35]. Esta espalda desaparece tras el primer tratamiento, que consiste en un calentamiento a 200°C durante 2 horas. El borde de absorción se encuentra desplazado ligeramente respecto al de la muestra no tratada a energías mayores (mayor estado de oxidación). Aunque no es posible resolver la estructura, aunque comienza a adivinarse el segundo vecino en la FDR. Al pasar al segundo tratamiento, (400°C, dos horas) se observa un nuevo desplazamiento del borde de absorción correspondiente a la oxidación del Fe. En la FDR no se aprecian cambios respecto al anterior tratamiento. Cuando se le aplica el tercer tratamiento (800°C) se observa que el estado de oxidación aumenta (el borde se desplaza a mayores energías) hasta coincidir con el de la maghemita/ hematita quedando una estructura queda bien definida de sucesivos vecinos.

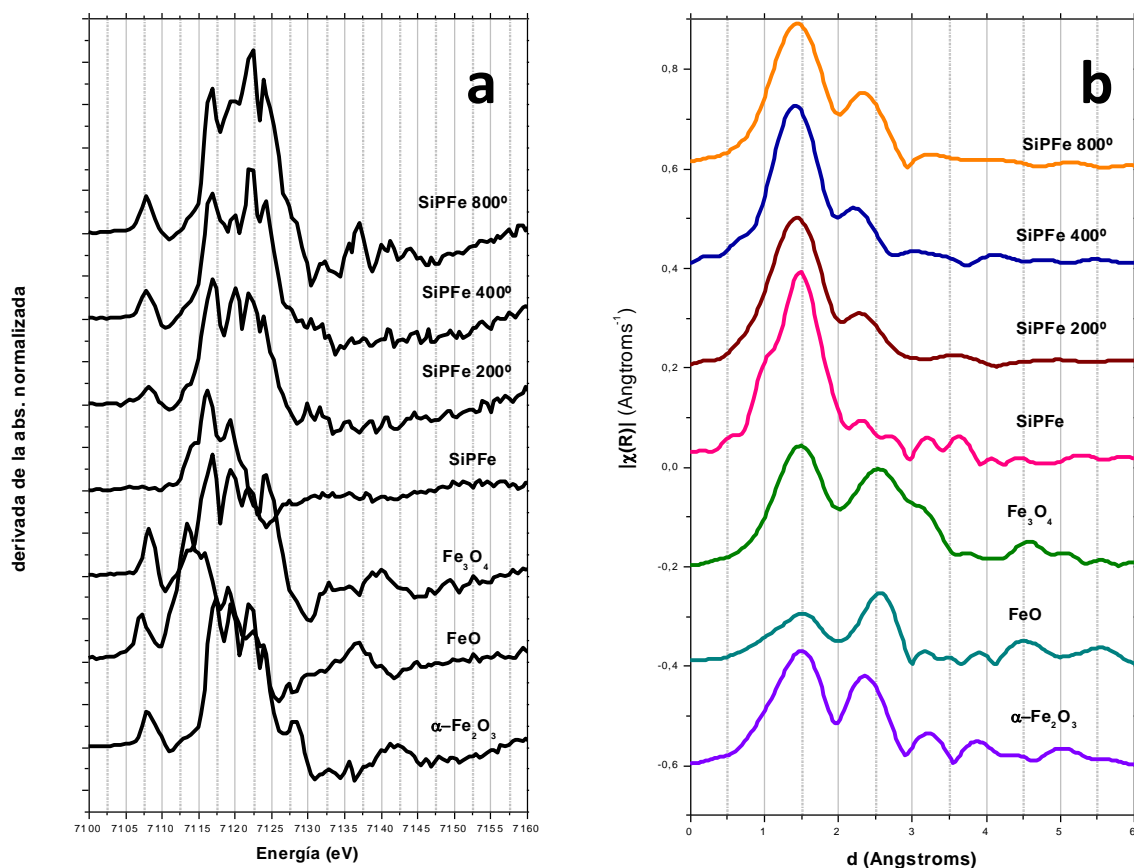


Figura 5.21. (a) Derivadas del borde de absorción obtenidos del espectro XANES del Fe y (b) FDR de los primeros vecinos del Fe correspondientes a las mismas estructuras que la columna izquierda, ambas pertenecen a Fe infiltrado mediante programa de corriente pulsada (40 pulsos de 40 mA/cm²): SiPFe, sin tratamiento, SiPFe200 tratado a 200 C 2 horas, SiPFe400 tratado a 400 C 2 horas y SiPFe tratado a 800 C 2 horas, junto a los correspondientes a los patrones de óxidos de Fe.

5.5 Estudio de los núcleos Me/O formados en las matrices de SiP.

Tras estudiar el proceso de infiltración y la estructura y composición de los depósitos para ambos metales, se analiza la morfología y estructura de los depósitos formados en el interior de las matrices por microscopía electrónica. De las imágenes obtenidas por MEBEC no es posible obtener resolución suficiente como para resolver las estructuras Me/O formadas. Sin embargo, de las imágenes en sección transversal obtenidas de muestras cortadas (figura 5.22) se puede observar que la presencia de metal en las mismas permite su visualización sin que se carguen electrostáticamente como correspondería a un material parcialmente aislante-semiconductor como es el SiP.

Para poder estudiar en detalle los depósitos se recurre a la MET. En primer lugar se obtienen fragmentos de matriz *electroinfiltrada* mediante exfoliación mecánica de las

superficies. La observación de estos fragmentos muestra la presencia de depósitos esféricos en el caso del Co e irregulares en el caso del Fe (figuras 5.23 y 5.24, respectivamente). En el caso del Co, el tamaño de los mismos es del orden de menos de 20 nm y se encuentran distribuidos en el interior de la matriz (figura 5.23). En el caso del Fe, el tamaño de los núcleos es algo mayor, del orden de 50 nm (figura 5.24).

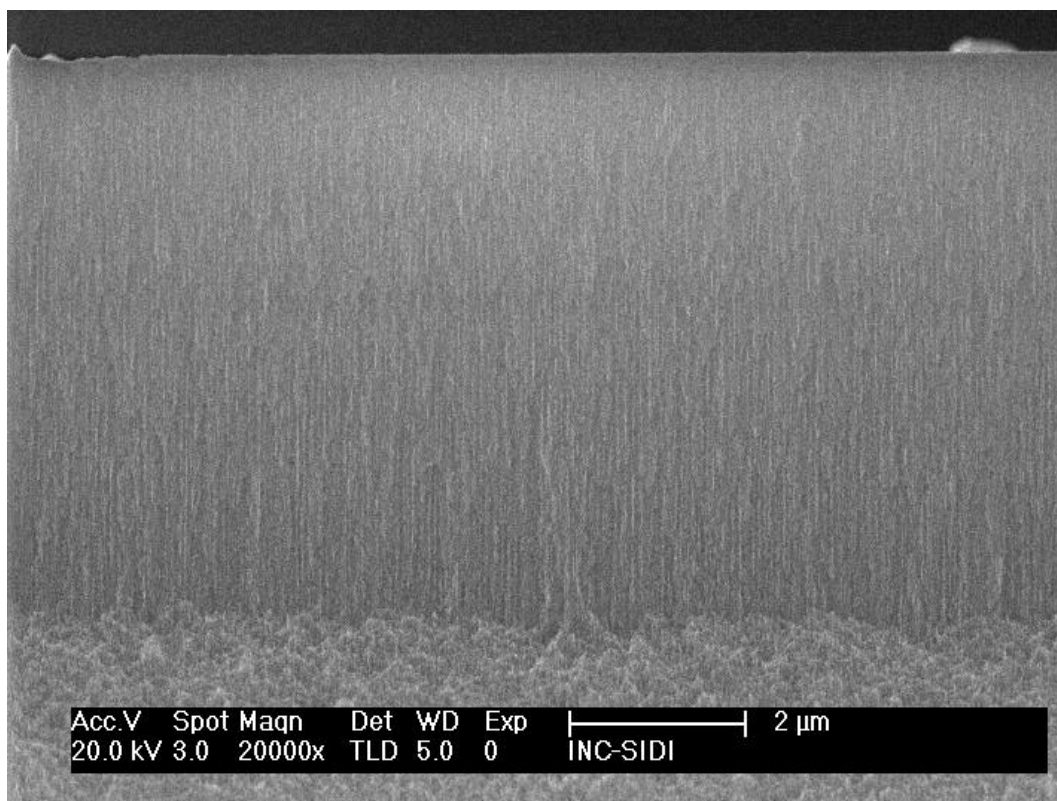


Figura 5.22. Imagen MEBEC de muestras de SiP infiltradas con CoSiP mediante modo de corriente pulsada (40 pulsos de 40mA/cm² y 20 s).

Mediante MET en modo de campo oscuro [36] junto al análisis EDX se ha podido comprobar que efectivamente los depósitos observados corresponden a Co (figura 5.25.a) y Fe (figura 5.25.b). Mediante la utilización de esta técnica es mucho más evidente la presencia y forma de estos depósitos en el interior de la matriz, ya que el contraste en la imagen depende del peso atómico de los elementos observados. El análisis EDX de las zonas de mayor iluminación (presuntamente depósitos de Fe y Co) confirma que efectivamente están compuestos por Co y Fe, respectivamente. La presencia de Cu en los análisis corresponde al portamuestras utilizado.

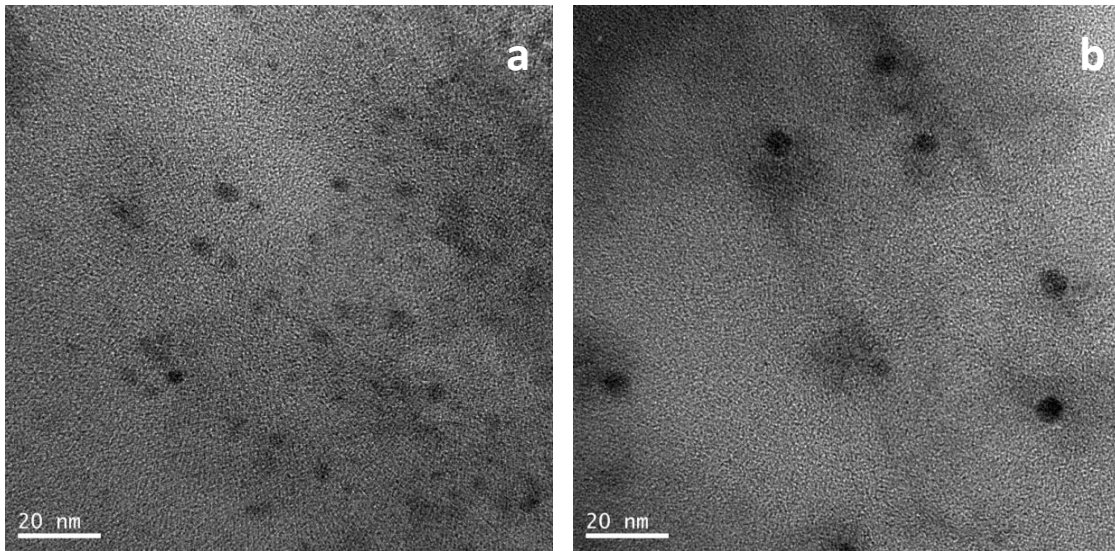


Figura 5.23. Imágenes de MET de los depósitos de Co en el interior de la matriz de SiP en el caso de estructuras SiPCo-40-20-20.

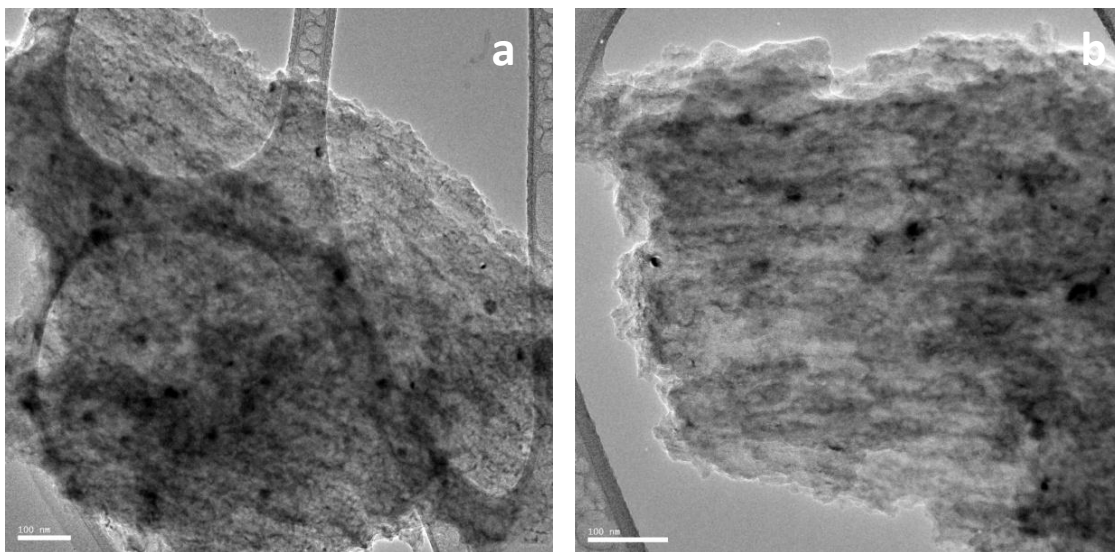


Figura 5.24. Imágenes de MET de los depósitos de Fe en el interior de la matriz de SiP en el caso de estructuras SiPFe-40-20-20.

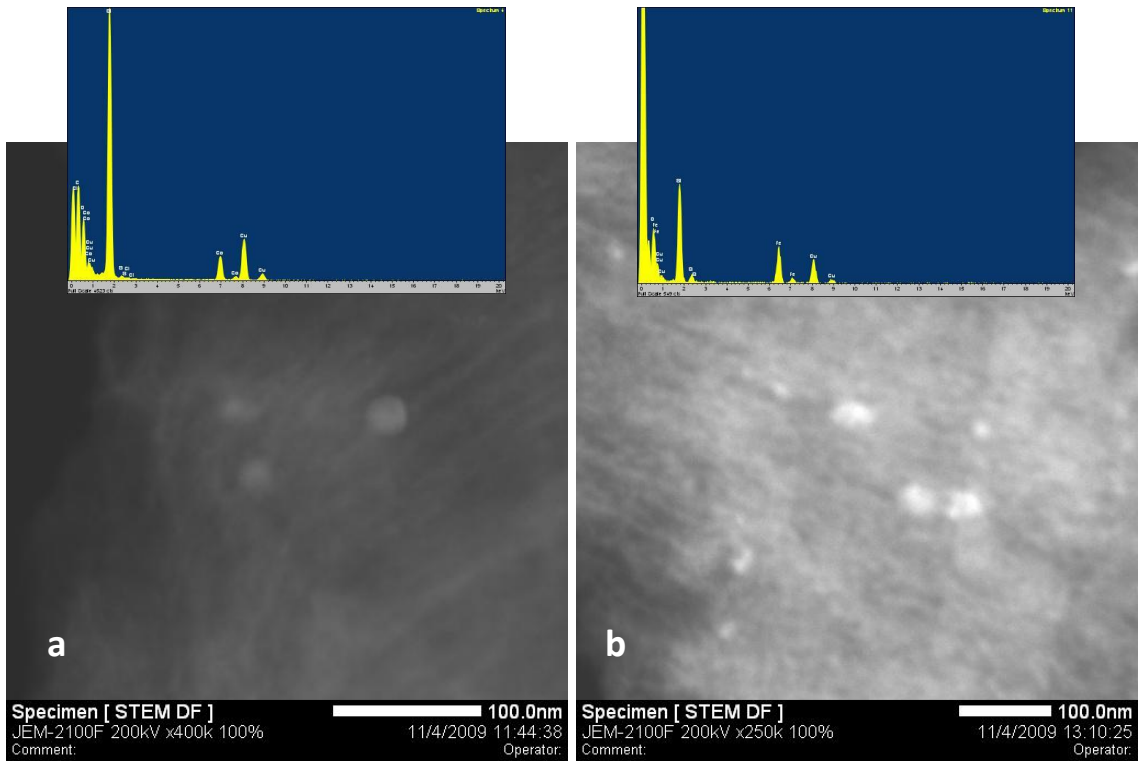


Figura 5.25. Imágenes de MET en modo de campo oscuro y análisis EDX de los depósitos observados en microscopía MET de a) SiPCo-40-20-20 y b) SiPFe-40-20-20.

5.6 **Discusión y conclusiones**

Se ha estudiado la posibilidad de obtener estructuras híbridas SiP-Me/O a partir de Co y Fe por técnicas de electrodeposición en determinadas condiciones. Por un lado se ha visto que el tipo de corriente aplicada es determinante en el éxito de la obtención de estructuras **en el interior** de la matriz de SiP. En el caso del Co la dificultad de infiltrar por medio de corriente pulsada es debida a que es un metal más noble que el Fe, con un potencial de reducción bajo en relación al SiP. Este carácter noble por un lado facilita el metalizado (la reducción), pero por otro dificulta el obtener estructuras metálicas en regiones más internas de la matriz. Esto también podría explicar los perfiles de concentración elemental observados al infiltrar los metales en ambos casos.

Se ha observado que el Co, en el modo pulsado, comienza depositando en el fondo de los poros, donde se concentra una mayor cantidad de portadores procedentes del sustrato de Si. Para sucesivos pulsos deposita preferentemente en superficie, reduciendo su concentración relativa en profundidad. Esto sucede por una acumulación de iones en la zona superior del poro una vez que se ha reducido la concentración en el interior de poro. Este hecho, unido a que el Co puede reducirse vía reacción de desplazamiento, origina esta zona de acumulación superficial. Queda abierta la posibilidad de aplicación de corrientes lo suficientemente bajas se pueda depositar Co sin producir metalizado superficial aunque los ritmos de crecimiento sean muy bajos.

El comportamiento del Fe es distinto al del Co en muchos aspectos. El Fe es un metal menos noble, por lo que en relación al SiP tiene un menor potencial de reducción. Esto dificulta que metalice y por tanto nucleee en el interior, de ahí que se haya observado una menor cantidad relativa de Fe en el interior de las matrices. En lo que respecta a la cinética de la infiltración, el Fe se ha visto que mantiene una concentración relativamente uniforme a lo largo de la matriz, con acumulación en el fondo e inicio de los poros.

Del análisis el efecto de la duración e intensidad de los pulsos, partiendo de procedimientos encontrados en la bibliografía, se han observado algunos hechos interesantes. Dentro del rango estudiado, la intensidad de los pulsos tiene efecto en el tamaño de cristalito formado en los depósitos: a mayor densidad de corriente del pulso

menor tamaño. Posiblemente la velocidad de formación del depósito dificulte la formación de cristales de mayor tamaño. Tanto en el caso del Co como del Fe se ha podido observar este comportamiento. El efecto de la duración del pulso también es determinante, principalmente en el Co, pulsos demasiados largos pueden equivaler a pulsos de corriente continua.

Por otro lado, se ha visto que la matriz de SiP no favorece una cristalización preferencial en los depósitos de las estructuras. También se ha comprobado que en el caso de confeccionar una configuración de capas adecuada, la matriz puede tener un efecto protector de la oxidación en el caso de los depósitos de Co.

En el caso del Fe, de los dos electrolitos utilizados, se puede concluir que la composición no es especialmente relevante en el estado y estructura de los depósitos que se forman en el interior de las plantillas. Se ha observado que el Fe deposita en el interior de las plantillas formando agregados con estados de oxidación variable, entre 2 y 2.5 sin una estructura cristalina definida. Los tratamientos térmicos en estas estructuras permiten una recristalización del Fe en maghemita/ hematita.

Mientras que en las estructuras con Co infiltrado se ha observado respuesta magnética intensa y directamente dependiente de la cantidad de material infiltrado, no ha sucedido así con las muestras infiltradas con Fe. Como se ha podido comprobar por la caracterización con XAS-sincrotrón, la razón principal radica en que el hierro infiltrado no tiene estructura definida y el estado de oxidación, sin estar bien definido, es más cercano al del FeO que es antiferromagnético [22]. La falta de acuerdo entre la caracterización DRX y XAS para las mismas muestras puede ser debida a que existe una amalgama de estados químico y estructurales del Fe en la matriz. La DRX es sensible tan sólo a las fases ordenadas, que serían minoritarias, mientras que la XAS es sensible a todos los estados y estructuras. La caracterización magnética sería una prueba más de que el Fe infiltrado tal cual, no tiene estructura bien definida, por lo que requiere de tratamientos térmicos que induzcan al ordenamiento.

Las conclusiones a las que se han llegado en este estudio se pueden resumir:

- Se han estudiado y obtenido rangos óptimos de síntesis para la consecución de la infiltración de cobalto y hierro en el interior de matrices de SiP.

- Se ha probado que es posible controlar el proceso, a través de una adecuada selección de los parámetros, que permita regular la cantidad de metal infiltrado. El Co al infiltrarse en las matrices de SiP tiende a depositarse con gran facilidad (debido al relativamente bajo potencial de reducción), generando un perfil de concentraciones característico en la capa de SiP. La mayor concentración se da en superficie, mientras que la concentración decae conforme analizamos mayores profundidades del poro.
- El Co depositado en matrices de porosidad uniforme es, además, en gran medida metálico. Gracias a ello posee propiedades magnéticas (ferromagnetismo).
- La matriz de SiP es capaz de proteger de la oxidación al Co infiltrado si se diseña una adecuada configuración de capas para la matriz.
- El Fe, al ser relativamente menos noble, tiene diferencias observables en el perfil de concentraciones en la matriz. La menor tendencia a reducirse genera que encontremos la mayor concentración de hierro en el fondo de los poros, que es donde mayor densidad de portadores hay. La acumulación en superficie se debe a la acumulación de iones en la intercara solución-SiP.
- El Fe depositado, al contrario que el Co, no forma Fe metálico en todos los casos. En general forma agregados amorfos de Fe con estado de oxidación cercano al FeO (antiferromagnético). Esto origina que en este estado no tenga una buena respuesta magnética.
- Es posible, mediante tratamiento térmico, obtener hematita/ maghemita a partir de este óxido de hierro con escaso nivel de orden.

5.7 Referencias

1. Referencia 27, Capítulo 2.
2. K Kobayashi, FA Harraz S Izuo T Sakka YH Ogata. "Microrod and microtube formation by electrodeposition of metal into ordered macropore prepared in p-type silicon". *J Electrochem Soc* 153 (2006)C218.
3. K Fukami, Y Tanaka, ML Chourou, T Sakka, YH Ogata. "Filling of mesoporous silicon with copper by electrodeposition from an aqueous solution". *Electrochim Acta*. 54 (2009) 2197.
4. Referencia 29, Capítulo 2.
5. P Granitzer K Rumpf H Krenn. "Ferromagnetic Nanostructures incorporated in quasi-one-dimensional porous silicon channels suitable for magnetic sensor applications". *J Nanomat.* (2006) 1.
6. P Granitzer K Rumpf H Krenn. "Nanomagnetic Ni-array in porous silicon as a possible magnetic field sensor in the high field range up to 7 T". *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 876E (2005) R8.9.1.
7. T Matsumoto K Kobayashi K Fukami, T Sakka, YH Ogata. "Electrodeposition behavior of noble metals in ordered macroporous silicon". *Phys. Stat. Sol. C* 6 (2009) 1561.
8. X Zhang, KN Tu, YH Xie, CH Tung. "High aspect ratio Nickel Structures fabricated by electrochemical replication of hydrofluoric acid etched silicon". *Electrochem. Solid State Lett.* 9 (2006) C150.
9. FA Harraz, T Sakka, YH Ogata. "A comparative Study of Iron deposition onto n- and p-type porous silicon prepared from lightly doped substrates". *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 5340.
10. J Zarpellon, HF Jurca, JJ Klein, WH Schreiner, N Mattoso, DH Mosca. "Iron Silicide formation from Fe Thin-film electrodeposition on hydrogen-terminated Si(111). *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C808.
11. AG Muñoz, G Staikov. "Electrodeposition of Co on oxide modified p-Si surfaces". *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 2836.
12. F Hamadache, C Renaux, JL Duvail, P Bertrand. "Interface investigations of iron and cobalt metalized porous silicon: AES and FTIR analyses". *Phys Stat. Sol. (a)* 197 (2003) 168.
13. S Aravamudhan K Luong P Poddar, H Srikanth, S Bhansali. "Porous Silicon templates for electrodeposition of nanostructures". *Appl. Phys. A* 87 (2007) 773.
14. B Tury, GZ Radnoczi, G Radnoczi, ML Varsanyi. "Microstructure properties of pulse plated Ni-Co alloy". *Surf. Coat. Tech.* 202 (2007)331.
15. W Belkacem N Mliki, R Belhi, W Saikaly, B Yangui. "Nanostructured Cobalt on Porous Silicon substrate: Structure and magnetic behavior". *Phys. Stat. Sol. (a)* 204 (2007) 3321.

16. KHJ Buschow PG Van Engen RJ Jonguebreur “*Magneto Optical properties of metallic ferromagnetic materials*”. *J Magn Magn Mater* 38 (1983) 1
17. WL Bragg. “*The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*”. *Proc.Camb Phil. Soc.* 17 (1912) 17.
18. R Thiagarajan, M Anusuya, MM Beevi. “*Mechanical Characterization of Spray Pyrolytic Cadmium Sulphide Thin Films by Indentation Technique*”. *J. Am. Sci.* 5 (2009) 51.
19. RG Singh, F Singh, V Agarwal and RM Mehra. “*Photoluminescence studies of ZnO/porous silicon nanocomposites*”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 3090.
20. JR Dahn, BM Way, EW Fuller WJ Weydanz, JS Tse, D Klug, T Van Buuren, T Tiedje. “*X ray diffraction and X ray absorption studies of porous silicon, siloxene, heat-treated siloxene and layered polysilane*”. *J Appl. Phys.* 75 (1994)1946.
21. WF Schlosser. “*Calculation of the atomic volumes in Fe-Ni and Fe-Co alloys*”. *Phys. Stat. Sol.* (a) 17 (1973) 199.
22. JMD Coey. “*Magnetism and Magnetic Materials*”. Cambridge University Press (UK, 2010).
23. A Hernando. “*Física de los Materiales Magnéticos*”. Ed. Síntesis. (Madrid, 2001)
24. N Deo, MF Bain, JH Montgomery, HS Gamble. “*Study of magnetic properties of thin Cobalt films deposited by chemical vapor deposition*”. *J Mat Sci: Mat. Electr.* 16 (2005) 387.
25. TN Narayanan, MM Shaijumon, PM Ajayan, MR Anantharaman. “*Synthesis of high coercivity Cobalt Nanotubes with acetate precursors and elucidation of the mechanism of growth*”. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14281.
26. Y Cerdeño-Mattei, O Perales-Pérez. “*Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite nanocrystals*”. *Microelectr J.* 40 (2009) 273.
27. H Luo, D Wang, J He, Y Lu. “*Magnetic Cobalt Nanowire Thin Films*”. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 1919.
28. T Osaka, T Asahi, T Yokoshima, J Kawaji. “*Electroless-deposited soft magnetic underlayer on silicon disk substrate for double-layered perpendicular magnetic media*”. *J Magn. Magn. Mat.* 287 (2005) 292.
29. LA Grunes. “*Study of the K edges of 3d transition metals in pure and oxide form by x ray absorption spectroscopy*” *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2111.
30. JG Lulli, M Bianconi, A Parisini, S Sama, and M. Servidori. “*Damage profiles in high-energy As implanted Si*”. *Appl. Phys.* 88 (2000) 3993.
31. F Pászti, E Szilágyi. “*Pore structure investigations in porous silicon by ion beam analytical methods*”. *Vacuum* 50 (1998) 451.
32. Referencia 57 del Capítulo 2.

Capítulo 5

33. MP Fernández-García, P Gorria, M Sevilla, AB Fuertes, JM Grenèchec, JA Blanco. *“Onion-like nanoparticles with γ -Fe core surrounded by a α -Fe/Fe-oxide double Shell”*. *J Alloys Comp.* (2011) en imprenta.
34. MH Nilsen, C Nordhei, AL Ramstad, DG Nicholson, M Poliakov, A Cabañas. *“XAS investigations of nanoparticulate ferrites synthesized continuously in near critical and supercritical water”*. *J Phys Chem C* 111 (2007) 6252.
35. J Diaz, SM Valvidares, R Morales, JM Alameda. *Study of magnetic anisotropy of amorphous $Fe_{1-x}Si_x$ deposited by magnetron sputtering”*. *J. Magn. Magn. Mat.* 242 (2002) 166.
36. M Weyland, *“Electron tomography of catalysts”*. *Topics in Catalysis* 21 (2002) 175.

Capítulo 6

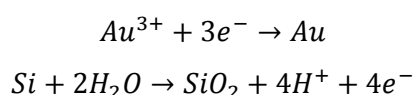
Síntesis y caracterización de estructuras híbridas silicio poroso/oro.

6.1 Introducción

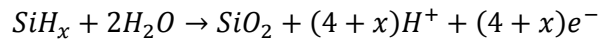
En el presente capítulo se describen los resultados de la fabricación y optimización de sistemas micro y nano estructurados compuestos por silicio poroso (SiP) y oro. Para su obtención se han realizado dos aproximaciones. En la primera de ellas los sistemas se sintetizan mediante la electrodeposición por reacciones de desplazamiento (RD) sobre sustratos de SiP tipo p mesoporoso y en la segunda mediante la electrodeposición catódica en SiP tipo n macroporoso. En ambos casos se estudian los resultados obtenidos y se discute la validez de los respectivos métodos para la obtención de estructuras de forma controlada y su posible aplicación en el desarrollo de dispositivos sensores ópticos.

6.2 Fabricación de estructuras híbridas SiP-Au mediante reacciones de desplazamiento en matrices de SiP mesoporoso

La deposición de Au en matrices de SiP se realiza en primer lugar mediante RD. Para ello se parte de una disolución precursora de Au 20 mM [1] (véase Capítulo 2).. El Au en disolución es el agente oxidante, mientras que el SiP actúa como agente reductor, permitiendo que el Au nucleee en forma metálica según la siguiente reacción [2]:



Además en el caso del SiP fresco tiene lugar la reacción [2]:



cada una con potenciales de reducción propios. Así se ve que el Si cede electrones al Au para que este pueda metalizar en su superficie. El Au en esta forma química tiene un alto potencial de reducción, con lo que esta reacción es muy favorable. Las variables con las que se ha trabajado en la deposición por RD son el tiempo de reacción y la porosidad del sustrato. Así se estudia si el tiempo de reacción tiene algún efecto en el Au depositado sobre el SiP mediante espectroscopía XAS en el borde L₃ del Au. A la hora de estudiar el efecto del tiempo de reacción los sustratos utilizados para la deposición son fabricados mediante el método estándar y a 100 mA/cm², obteniéndose capas de SiP de 10 μm. Como ejemplo ilustrativo, se puede apreciar en la figura 6.1 que el oro deposita con gran facilidad sobre el SiP, formando una capa bien definida en la superficie. El análisis mediante EDX de esta misma muestra (figura 6.2) permite comprobar que el oro difunde en el interior de la matriz. El perfil de concentraciones sugiere que la deposición preferentemente se da en superficie y con escasa penetración al interior de la matriz porosa.

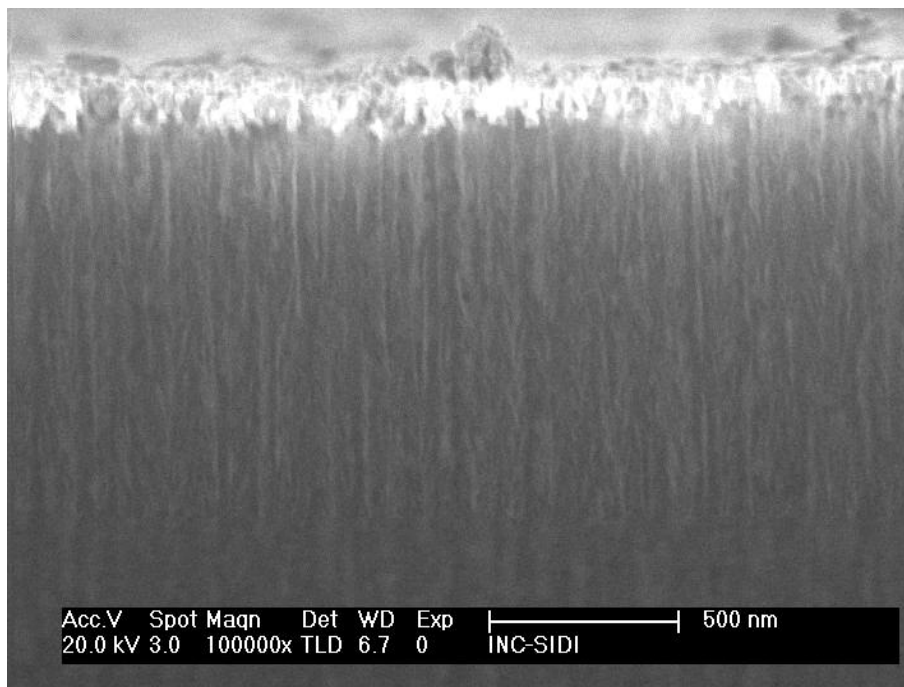


Figura 6.1. Lámina de Au electrodepositada por reacciones de desplazamiento sobre una matriz de SiP obtenida con unas condiciones estándar de anodización y con 100 mA/cm² de densidad de corriente. El Au se ha dejado reaccionar un tiempo de 8 minutos sobre la superficie.

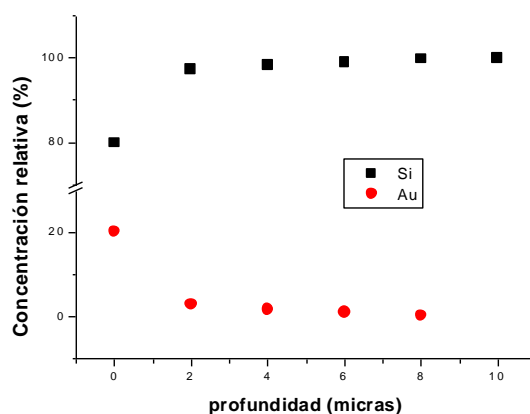


Figura 6.2. Perfil de concentraciones elementales obtenido por espectroscopía EDX en la muestra correspondiente a la figura 6.1.

Desde un punto de vista morfológico, los depósitos de oro se obtienen en forma de aglomerados nano estructurados (figura 6.3), concentrados en superficie y que parecen crecer sobre ella. Así, no se forma una capa uniforme como ocurre para láminas de este grosor en otras técnicas de deposición de Au [3], sino que se obtienen estructuras dendríticas. También se aprecia en las imágenes de la figura 6.4 que el Au depositado tiende a hacerlo en profundidad, aunque con una profundidad de penetración inferior a las 2 μm .

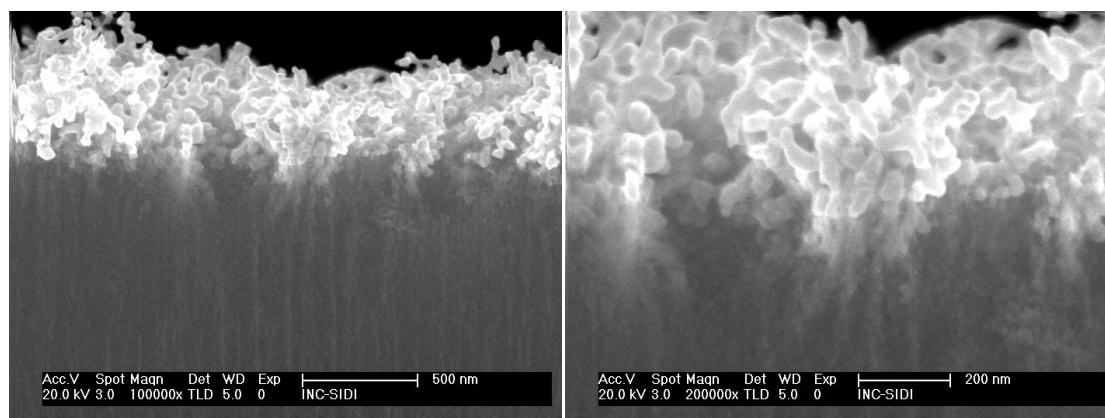


Figura 6.3. Detalles de la morfología del Au electrodepositado en una matriz de SiP obtenida en condiciones estándar y 100 mA/cm² de densidad de corriente.

La observación mediante microscopía TEM de secciones transversales permite estudiar las distribuciones en profundidad de los agregados nucleados en muestras SiPAu infiltradas durante 2 minutos. La figuras 6.5.a muestra una visión general de dos intercaras de SiP infiltradas. La figura 6.5.b presenta una magnificación de esa intercara en la que se puede identificar una cantidad no despreciable de nano partículas de Au

nucleadas en la superficie del SiP y que han penetrado en el interior de la estructura columnar. Se aprecia que el tamaño de los agregados disminuye con la profundidad con tamaños de hasta 25 nm en superficie pero incluso inferiores a 5 nm en profundidad. Estos últimos penetran considerablemente en la matriz porosa.

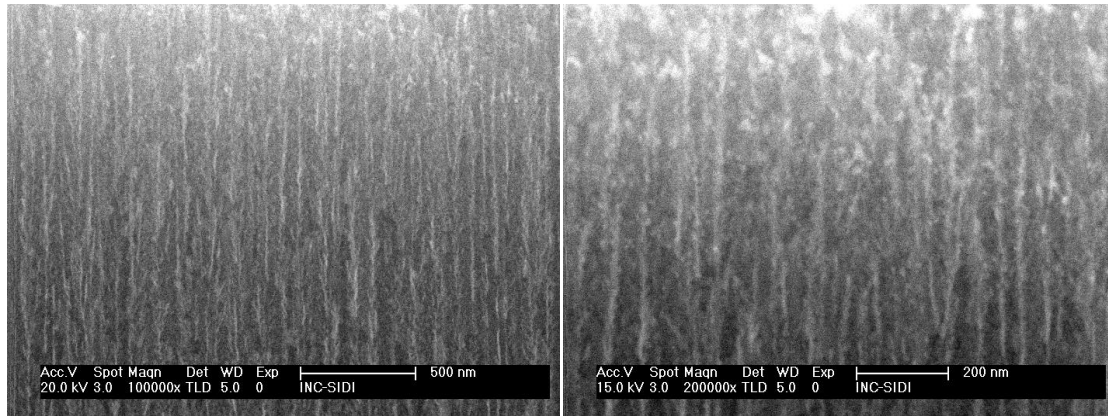


Figura 6.4 Detalles de zonas internas de una matriz de SiP electrodepositada por RD.

Las imágenes de alta resolución confirman la estructura cristalina de los agregados (figura 6.5.c) en los que se han identificado las distancias interplanares del Au (111) en $d=0.235$ nm. La estructura queda resuelta en 2D con planos que forman ángulos de 60° (ver inserción en la figura 6.5.c). Las nano partículas de Au están embebidas en estructuras de Si, identificado a su vez por distancias interplanares Si (111) de $d=0.3135$ nm. Otras regiones de la matriz han sufrido amorfización y oxidación, por tanto las regiones cristalinas dentro del SiP presentan una re orientación respecto al substrato de silicio cristalino. El estudio de estas estructuras mediante MET de barrido (intensidad sensible a Z) permite discernir entre los elementos presentes y corrobora que los agregados se componen de Au (figura 6.5.d). Esta configuración permite identificar con claridad un perfil difusivo desde la superficie de la matriz y apreciar una reducción del tamaño y un menor número de agregados a profundidades crecientes. La presencia de pequeños núcleos de Au es aún persistente a profundidades de $1 \mu\text{m}$ (inserción, figura 6.5.d).

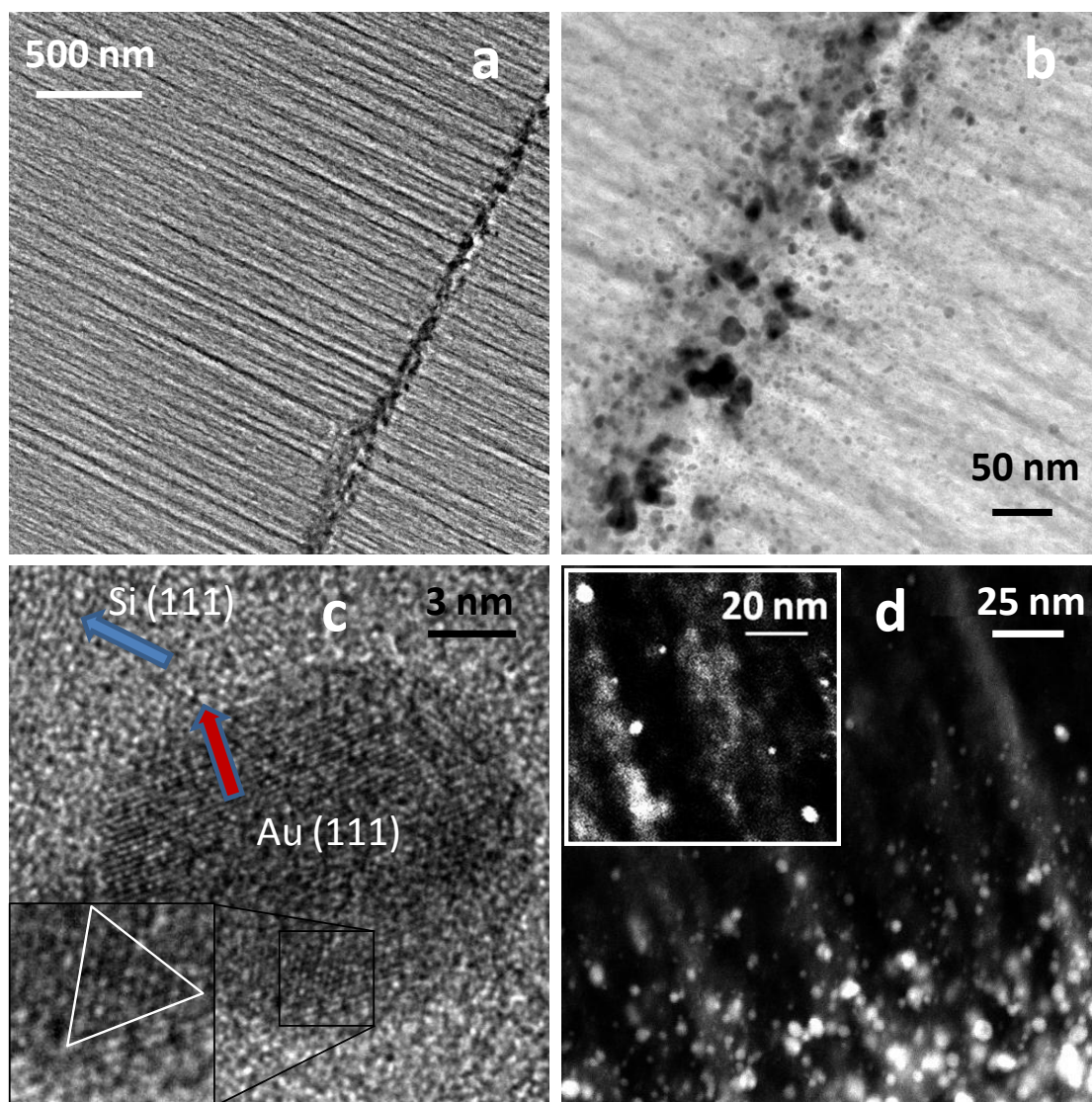


Figura 6.5. Imágenes de MET en sección transversal de una matriz de SiP electrodepositada con Au mediante RD un tiempo de 2 minutos. a) y b) sección transversal de las intercaras enfrentadas de dos cortes de SiPAu, c) estructura de un agregado de Au embebido en la matriz de SiP observada en alta resolución, d) imagen MET de barrido de los agregados de Au a distintas profundidades en la matriz de SiP.

Continuando con el análisis, se estudian a continuación mediante espectroscopía XAS las muestras obtenidas a tres tiempos distintos de deposición (2 minutos, 8 minutos y 32 minutos: a, b y c, respectivamente en la figura 6.6). Los espectros XAS representados se muestran junto al espectro de referencia de Au metálico (Au foil). En ellos cabe destacar la claridad de la señal en la zona EXAFS, ya que es posible ver con nitidez hasta 5 oscilaciones. El primer aspecto reseñable al observar el espectro XANES del borde L_3 del Au (figura 6.7) es la presencia de un patrón de tres picos, característico de

los metales nobles y de transición con estructura fcc (el primer pico está relacionado con el nivel de ocupación del nivel d). Observando en detalle la zona XANES de estos espectros, puede verse que existen diferencias en el primer pico. La inserción en la figura 6.7 muestra más en detalle una diferencia en el nivel de absorción en la zona tras el borde de absorción. En los tiempos a, b y c la diferencia de intensidad del primer pico de absorción tras el borde puede estar relacionado con el nivel de ocupación del nivel d respecto al nivel de Fermi [4-7]. En estas muestras electrodepositadas, los pequeños agregados de Au observados (en forma de islas o agregados dendríticos, como lo observado por MEBEC en la figura 6.3, o los agregados nanométricos vistos por MET en la figura 6.5) ganarían carga del nivel d (pierden huecos d). Esta ganancia de carga en el nivel d ocurre en relación al Au metálico debido a una rehibridación de los niveles $s \rightarrow d$, reduciendo la cantidad nominal de huecos y así la posibilidad de absorción (de rayos X) [4]. De la misma forma se observa que la absorción de esta línea es mayor para la muestra c, depositada más tiempo y presumiblemente con estructuras formadas de mayor tamaño. Puede decirse que esta estructura sería más parecida a una lámina de Au. La FDR obtenida de la zona EXAFS muestra que en todas las condiciones es posible distinguir una estructura bien definida e idéntica a la del Au con estructura fcc de referencia.

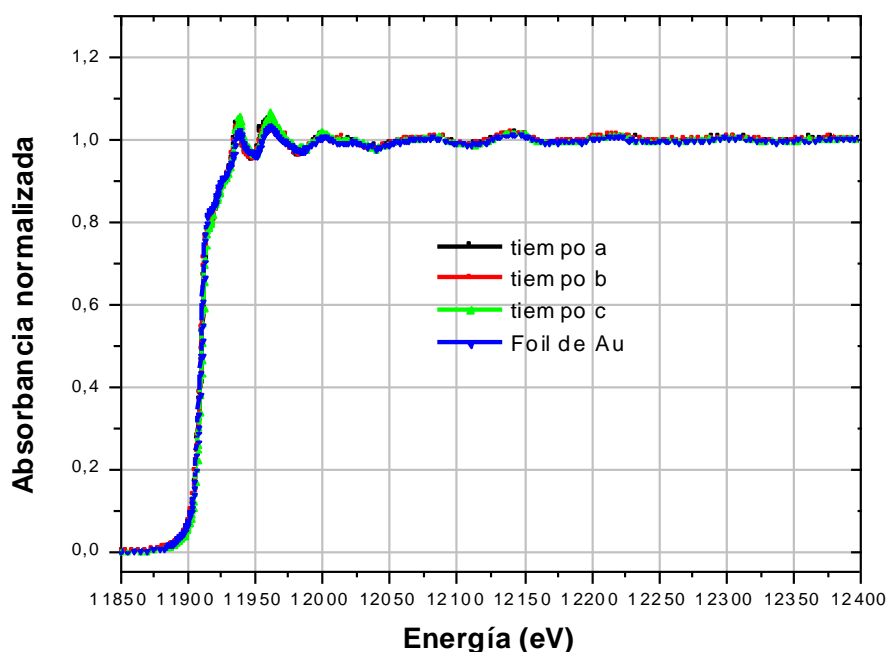


Figura 6.6. Espectro XAS de muestras de Au electrodepositado por RD sobre SiP obtenidas a distintos tiempos de reacción $a=2$ minutos, $b=8$ minutos y $c=32$ minutos.

La dependencia de la formación de estructuras de Au sobre el sustrato de SiP con el grado de porosidad se estudia de nuevo por espectroscopía XAS. Muestras electrodpositadas sobre sustratos de SiP con distinta porosidad (obtenidos a 40, 60, 80 y 100 mA/cm²- denominados SiPAu40, 60, 80 y 100, respectivamente) para tiempos de reacción fijados en 20 minutos son analizados. En algunas muestras se ha medido en transmisión levantado las superficies (*peeled off*) del sustrato de Si para así comparar estos espectros con los de fluorescencia obtenidos sobre la estructura nativa en Si. Como ejemplo, en la figura 6.9 se comprueba que si se comparan ambos espectros (fluorescencia y transmisión) para una muestra de SiPAu-100 no existen diferencias en la calidad de la señal. La zona EXAFS el espectro de fluorescencia de la muestra presenta unas oscilaciones claras. Por ello, en este estudio nos centraremos en los espectros de fluorescencia.

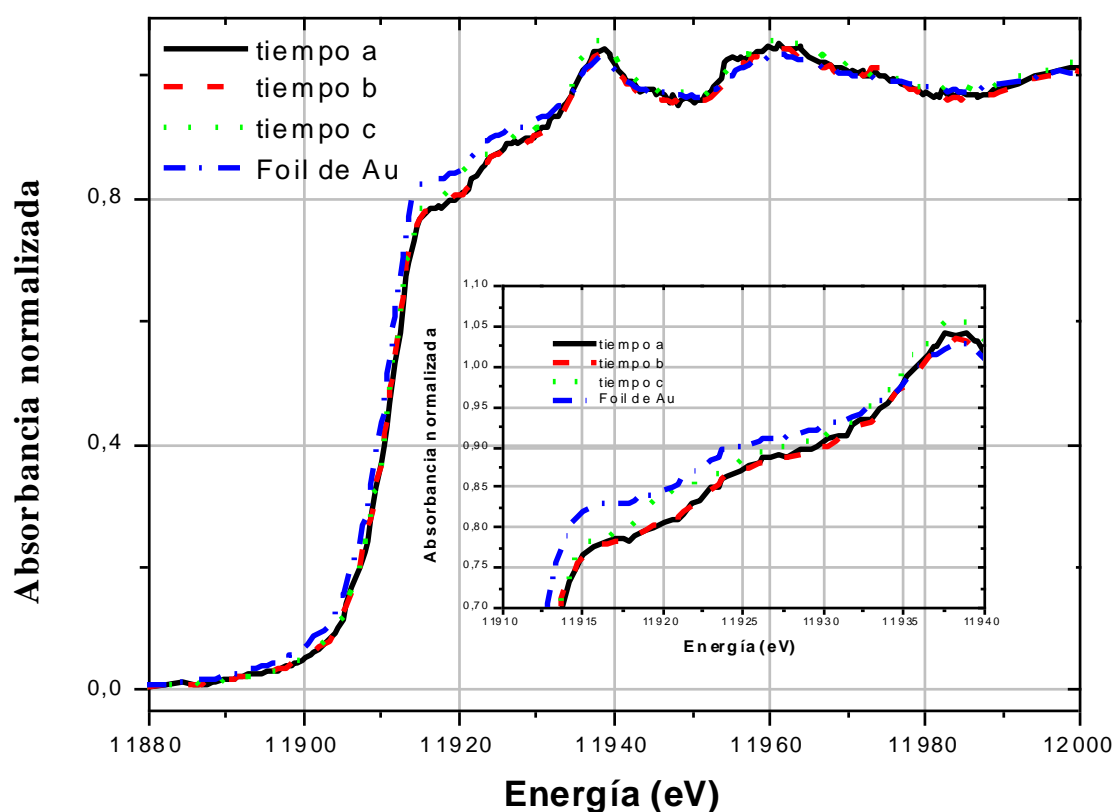


Figura 6.7. Zona XANES del borde L3 del Au correspondiente a los espectros XAS de la figura 6.5. La figura inferior presenta un detalle de la zona cerca del borde de absorción.

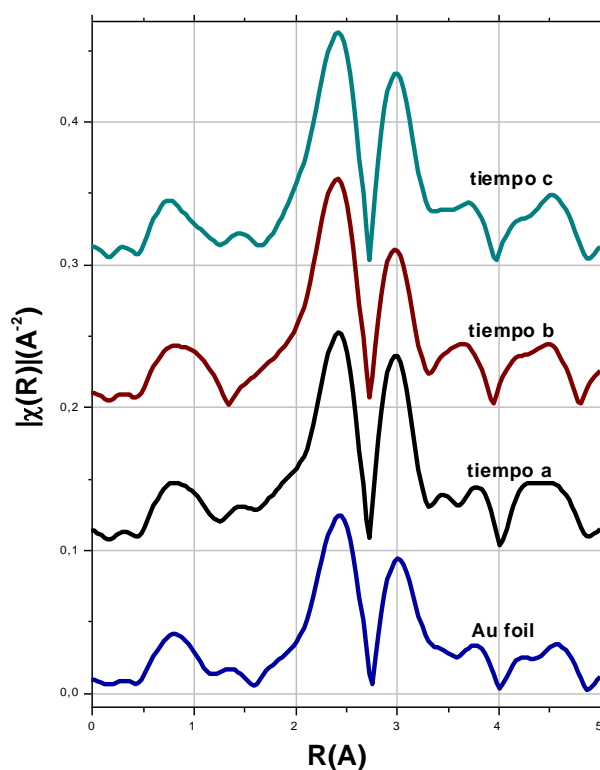


Figura 6.8. Función de distribución radial obtenida a partir de los espectros EXAFS del Au electrodepositado y del Au foil de referencia correspondientes al espectro XAS de la figura 6.5.

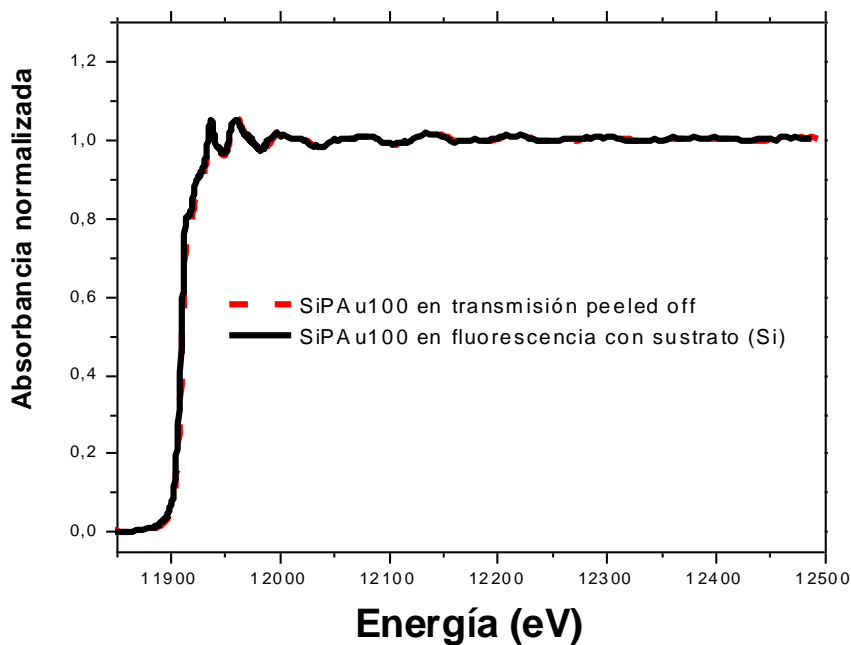


Fig. 6.9. Comparativa entre los espectros XAS en transmisión y fluorescencia de una muestra electrodepositada con Au mediante RD sobre sustrato de $100\text{mA}/\text{cm}^2$.

Examinando los espectros de las muestras con sustratos de distinta porosidad, se aprecia que presentan diferencias. También las presentan respecto al de la referencia

foil, en la misma línea que las vistas anteriormente en el estudio del tiempo de deposición. En la figura 6.9 se presentan los espectros XANES, incluyendo un detalle del borde de absorción. Nuevamente se aprecia una menor absorción en el primer pico por parte de las muestras electodepositadas respecto al Au de referencia. Los espectros de estas muestras presentan distintos grados de absorción en el primer pico de la zona XANES. Como se discutió en el apartado anterior, se puede relacionar la disminución de la absorción del primer pico con el aumento de la población del nivel *d* (disminución del número de huecos, vía re hibridación de niveles $s \rightarrow d$) y esto con el tamaño característico de las estructuras. Hay que destacar que el fenómeno es intrínsecamente de escala nanométrica ya que estructuras superiores a los 50 nm aproximadamente pasan a identificarse en XAS como un bulk. En este caso se observa que la absorción en este pico en los sustratos con porosidad creciente es progresivamente menor. Relacionando este decrecimiento de la absorción con una presencia más abundante de estructuras de Au inconexas, puede concluirse que en las matrices más porosas se favorecen depósitos nanoestructuras aislados respecto a las menos porosas.

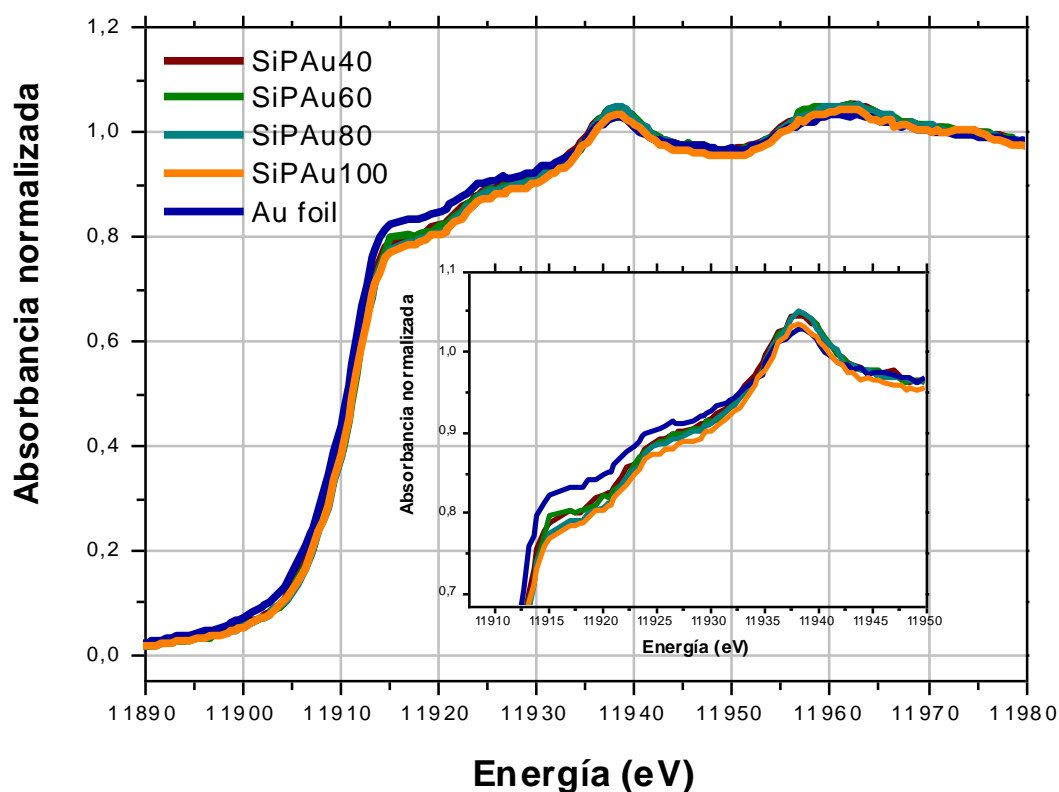


Figura 6.9. Espectro de la zona XANES de las muestras infiltradas con Au sobre sustratos de distinta porosidad y detalle de los tres picos de absorción característicos del Au en el borde de absorción L₃.

A partir de los espectros de frecuencias de la zona EXAFS se obtienen las FDR correspondientes (figura 6.10). Se observan mínimas diferencias entre ellas, indicando que la estructura de la red cristalina en las muestras es muy similar a la del Au en volumen (fcc). La tendencia general parece ser una contracción de la red para menor porosidad (observar el corrimiento del primer máximo de la FDR hacia radios más pequeños). Esta observación puede corresponderse también con la presencia de nanoestructuras de Au, en las que la nanoestructuración lleve a una contracción de la red [8, 9] y en la que el peso de los vecinos más lejanos es menor por efectos del tamaño (menor número de coordinación en los átomos de superficie y una mayor relación superficie/volumen en las estructuras nanométricas). Estas observaciones están en consonancia con los fenómenos observados en el espectro XANES y son compatibles con los datos de tamaño de los agregados de Au aportados por la microscopía MET.

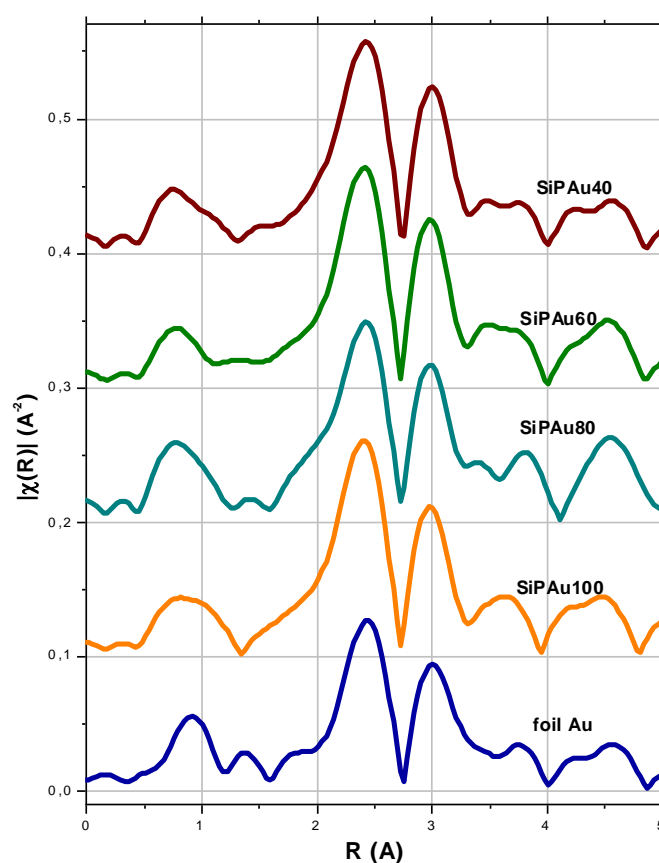


Figura 6.10. Transformada de Fourier (FDR) del espectro de frecuencias EXAFS de las muestras electrodepositadas sobre sustratos de distinta porosidad, correspondiente a los espectros XANES de la figura 6.9.

6.3 Nanoestructuras de Au en matrices de SiP. Fabricación de estructuras híbridas Au-SiP en matrices de SiP macroporoso

6.3.1 Preparación y caracterización de los sustratos

En este apartado se describe la utilización de la electrodeposición catódica como método para controlar los parámetros de la deposición de Au y con ello de la formación de estructuras matrices macroporosas. En la preparación de los sustratos y en la síntesis de estructuras mediante este método se ha recurrido a métodos desarrollados por el grupo de Y.H. Ogata [10-13] que se describen detalladamente en el Anexo I. Mediante este método se obtienen matrices de SiP con una alta ordenación de poros y una muy baja dispersión en la anchura de poros (unos 100 nm de diámetro medio, véase Anexo I). Este tipo de SiP puede ser categorizado dentro del grupo correspondiente a los materiales macroporosos [14] La profundidad de los poros es fácilmente controlable con el tiempo de ataque una vez fijados los parámetros de la disolución electrolítica. Como ejemplo, se han obtenido matrices con profundidades de 300, 600 y 900 nm aplicando pulsos de corriente continua (de 35 mA/cm²) de distinta duración, como se puede observar en la figura I.1 del Anexo I.

6.3.2 Electrodeposición de Au en matrices de SiP. Mecanismo de la electrodeposición

La utilización del complejo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ con un potencial de reducción mayor que el del complejo clorado AuCl_4^- permite un mayor control del proceso de deposición infiltrada (véase Anexo I). Así se evita también que se produzcan reacciones de desplazamiento en superficie que dificulten la fabricación de nanoestructuras [15]. El efecto de la concentración inicial de la disolución electrolítica de Au se investiga realizando deposiciones a partir de disoluciones 10 mM y 1 mM (de Au), utilizando matrices con poros de 900 nm de longitud y en electrodeposiciones de 5 h de duración. En primer lugar se observa que en el caso de soluciones 1 mM el Au deposita en forma particulada o granular en toda la superficie del SiP (paredes, fondo y superficie externa) como se presenta en la figura 6.11.a. En cambio, la disolución más concentrada, 10 mM, forma bastones o hilos de Au en la totalidad del volumen del

poro (figura 6.11.b) para un mismo tiempo de electrodeposición. Para el primer caso se observan poros que no han sido ocupados por Au. Esto se debe a inhomogeneidades en la concentración de iones de Au en la disolución. El Au deposita según el mecanismo de Volmer-Weber [16] y, como consecuencia, cuando se origina una isla de material depositado en superficie los iones de Au tienden a reducirse sobre esa misma zona en lugar de hacerlo en zonas de la superficie libres de depósitos. Este mecanismo da lugar a que una vez que el Au comienza a depositar en un poro la deposición se vea favorecida en éste, dejando al adyacente sin la suficiente concentración de iones.

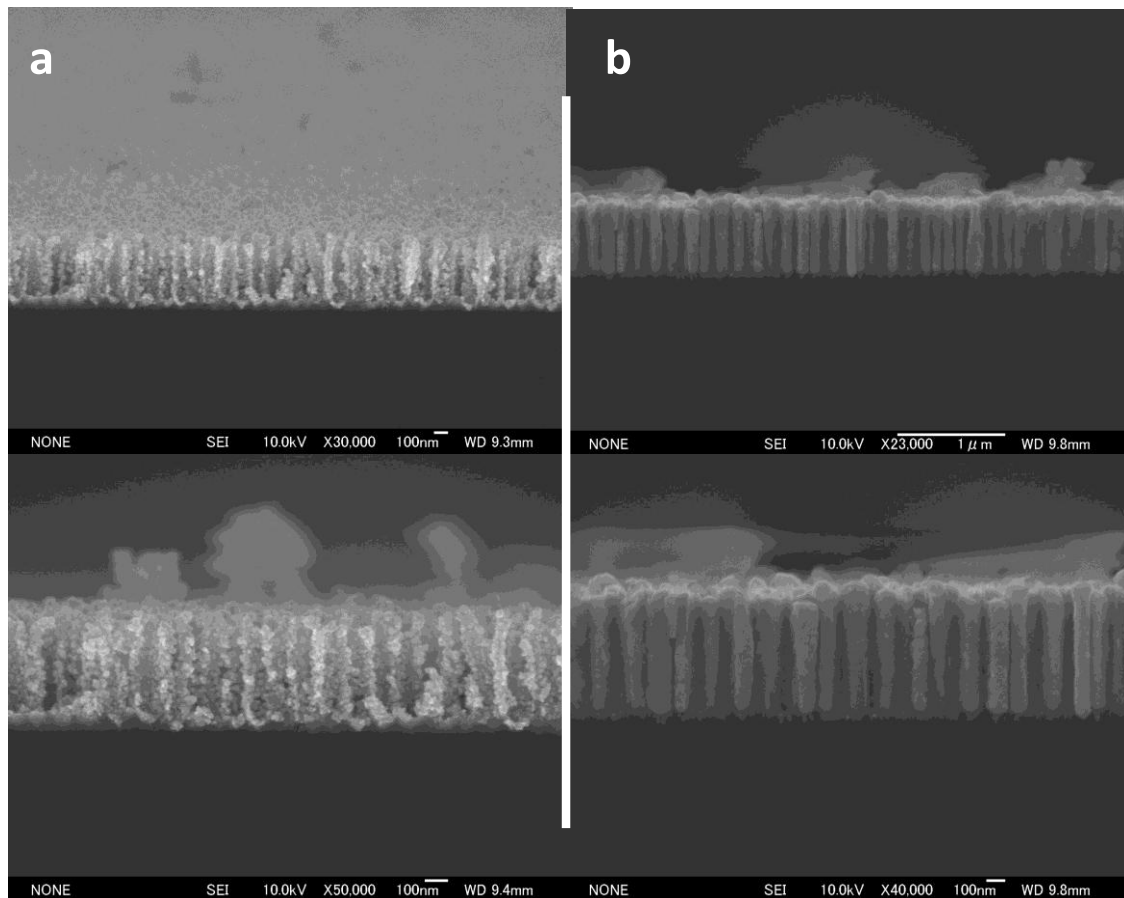


Figura 6.11. Imágenes de MEBEC de matrices de SiP con poros de aproximadamente 900 nm de longitud con Au electrodepositado mediante electrodeposición catódica en oscuridad y mediante una corriente continua de 10 mA/cm² de 5h de duración con distintas condiciones electrolíticas a) con una disolución 1 mM de Au y b) con una disolución 10 mM.

Una vez escogida la concentración adecuada para la electrodeposición se optimiza el proceso para conocer la velocidad de deposición en el interior de los sustratos, con el fin de controlar el tamaño de las estructuras formadas. La velocidad media estimada para los parámetros de electrodeposición fijados (Anexo I) es de aproximadamente 180

nm/h en el caso de este tipo de matrices de SiP. Sin embargo el crecimiento no es lineal y debe optimizarse para cada medida de los poros. Como ejemplo, la figura 6.12 ilustra este aspecto. En ella se puede observar que, pese a que en una matriz de poros de 600nm de profundidad se obtiene un llenado completo tras 3 horas de electrodeposición, si se observan los depósitos obtenidos para tiempos menores, se aprecia que el llenado no se da al mismo ritmo. Esto se debe nuevamente al mecanismo de electrodeposición del Au sobre Si descrito anteriormente (Volmer-Weber) que implica una velocidad de electrodeposición no lineal.

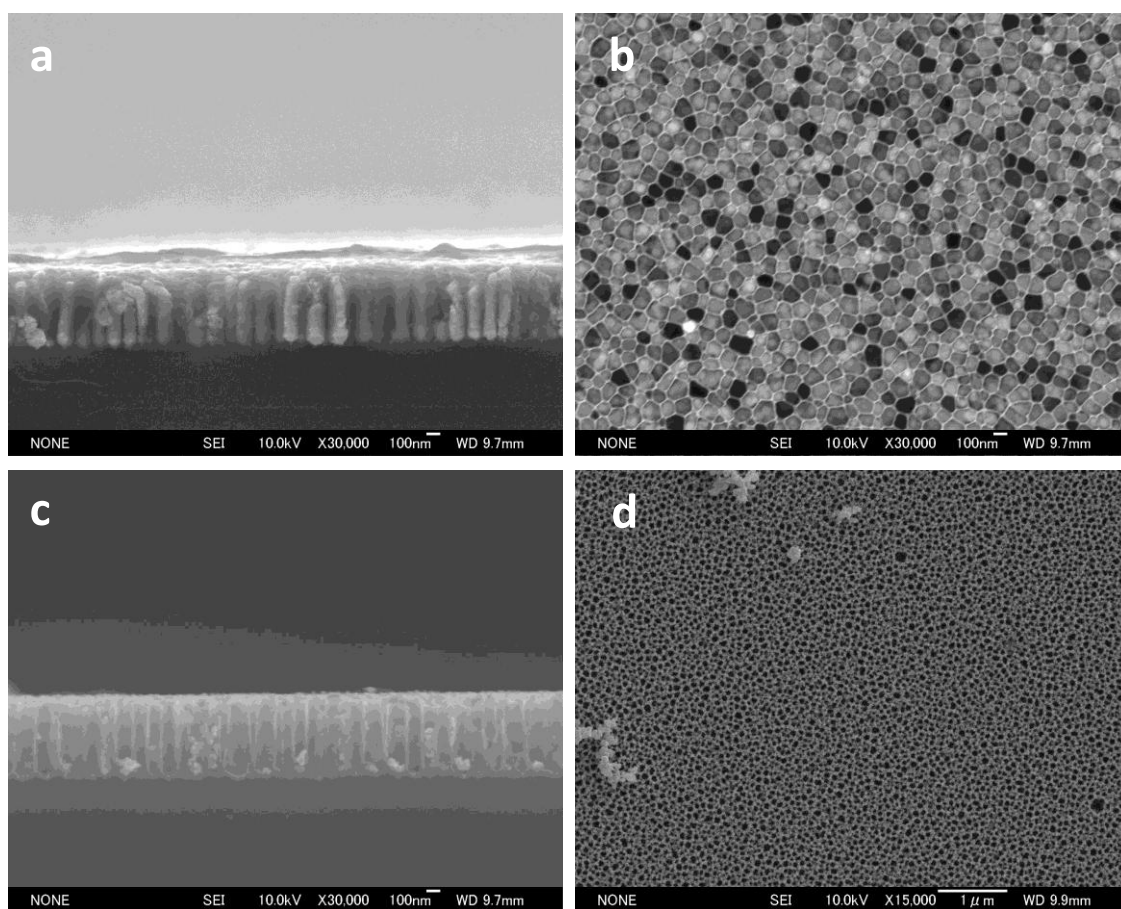


Figura 6.12. . Imágenes MEBEC de sección transversal y vista cenital de matrices de SiP con poros de aproximadamente 600 nm de longitud y Au electroinfiltrado mediante electrodeposición catódica en oscuridad a una corriente continua de 10 mA/cm² con disoluciones 10 mM de Au a-b) pulsos de 3 h c-d) pulsos de 1 h.

6.3.3 Fabricación de nanoestructuras a partir de matrices de SiP macroporosas: Propiedades ópticas.

Como se ha demostrado anteriormente, mediante el control del tiempo de deposición es posible llenar completamente los poros del SiP. Aunque el ritmo de

electrodeposición de Au sobre Au es más lento que el de Au sobre SiP, si se prolonga el tiempo de electrodeposición es posible obtener una capa uniforme de Au sobre la matriz, como se muestra en la figura 6.13 para muestras con poros de distinta longitud. Esta capa uniforme nos servirá de soporte para las nanoestructuras de Au así fabricadas una vez desprendidas de la matriz de SiP (Anexo I). Las estructuras que se obtienen de esta forma se asemejan a *alfombras* con bastones de Au uniformemente dispuestos a lo largo de la superficie. La figura 6.14 presenta un ejemplo de estas estructuras que pueden obtenerse mediante el método descrito. En ella se aprecia que las estructuras de Au están uniformemente distribuidas y dispuestas perpendicularmente a la superficie, tal y como se encontraban en la matriz.

Las estructuras en forma de *alfombra* obtenidas a partir de matrices con poros de aproximadamente 600 y 300 nm respectivamente, presentan espectros de absorción en el rango visible como los que se muestran en la figura 6.15. En todos ellos se aprecian absorciones localizadas en diversas zonas del espectro. Si bien en las estructuras de 600 nm de longitud se da una absorción mucho más intensa, también se observa en el caso de las estructuras de 300 nm. En lo que sigue, se intentará razonar este comportamiento en base a la teoría de Mie para resonancia de plasmón de superficie en nanoestructuras metálicas. Antes de continuar, es importante hacer notar que estas estructuras tienen tamaños del orden de los tamaños límites de aplicación de la teoría de Mie para la absorción [18]. El tamaño de las estructuras en su dimensión mayor es del orden de la longitud de onda visible.

Tomando en primer lugar el espectro de las muestras de 600nm, éste presenta dos zonas de absorción muy claras, centradas en el entorno de los 650 nm y los 835 nm. Una tercera absorción en apariencia más ancha puede observarse en 570 nm y solapada con la centrada en 650 nm. En este caso, el espectro de absorción se corresponde con el que presenta el Au nanoestructurado en forma de bastones (elipsoides). En este tipo de estructuras, en general, se suelen detectar dos picos de absorción: uno debido al modo de polarización transversal y otro al modo longitudinal de la estructura. La presencia del tercer pico de absorción no se corresponde con fenómenos explicables por este modelo como se verá posteriormente.

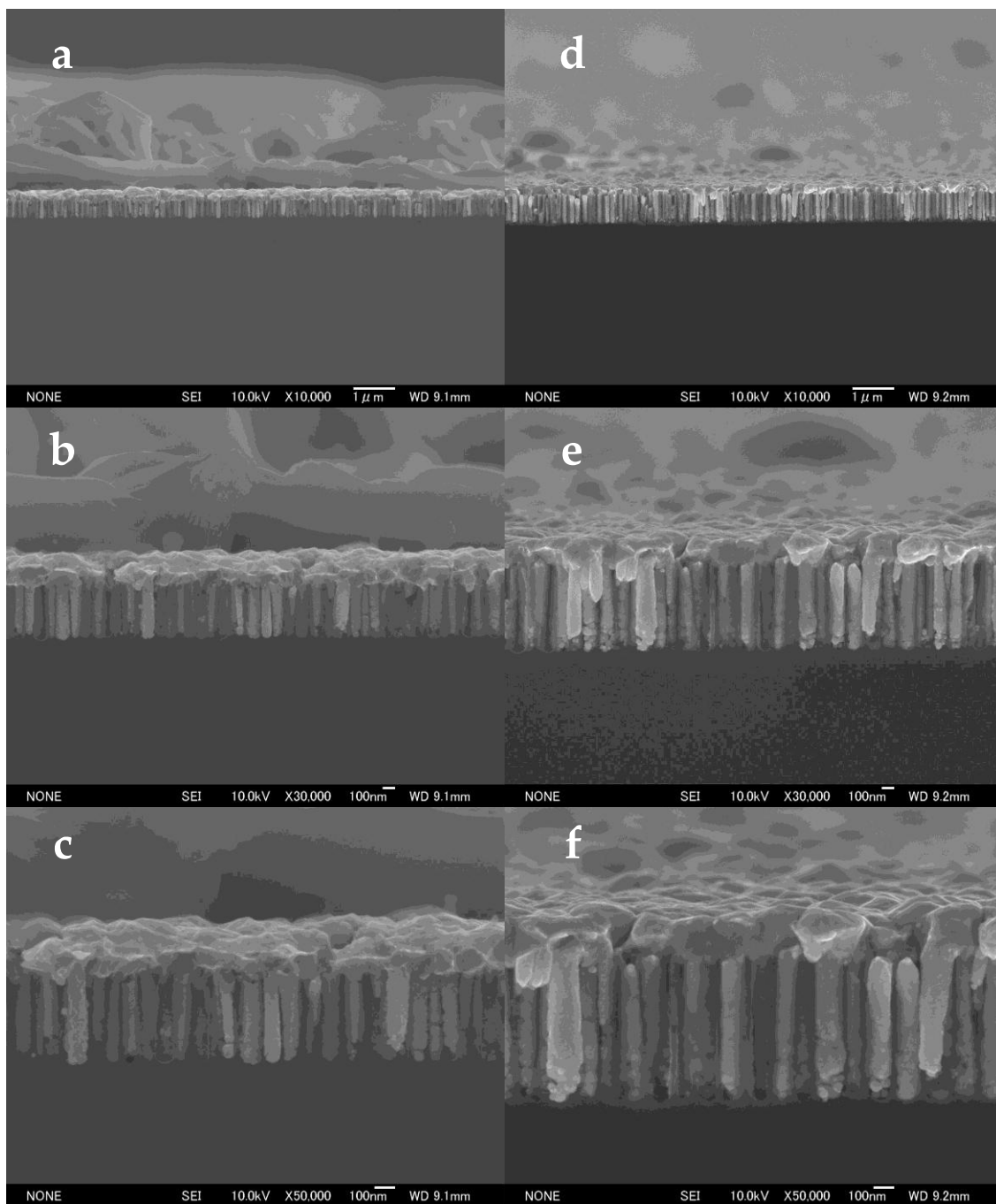


Figura 6.13. Imágenes de Au electrodepositado sobre matrices de SiP con una capa estructural de Au electrodepositado en la parte superior que sirve de soporte de los bastones al eliminar la matriz. a-c: matriz con poros de aproximadamente 600 nm de longitud. d-g: matriz con poros de unos 900 nm de longitud.

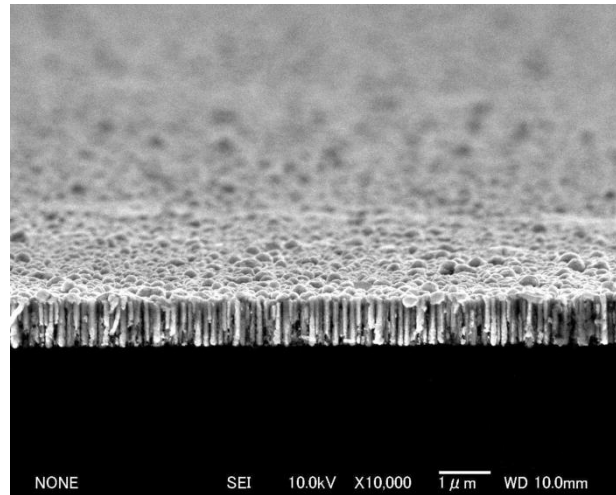


Figura 6.14. Imagen de las estructuras de Au autosoportadas obtenidas a partir de Au electrodepositado en SiP formadas por bastones de Au de aproximadamente 600 nm de longitud y 125 nm de diámetro.

En el caso de las estructuras de 300 nm se observa una única banda ancha de absorción, entre los 500 y 700 nm. El pico central parece estar centrado en los 650 nm. Esta absorción es de hecho muy débil si se compara con la observada para las estructura de 600 nm. En esta banda de absorción se intuye además una pequeña espalda en la zona de menores longitudes de onda (algo por debajo de los 600 nm).

Para realizar una aproximación que permita explicar este comportamiento en la absorción se ha desarrollado un algoritmo teórico basado en la teoría de Mie [18, 19] y en la aproximación de Gans [20, 21]. Este método ha sido utilizado anteriormente para el cálculo de la absorción de nanobastones de Au [22] y presupone una distribución de bastones orientados aleatoriamente. Las estructuras cuyo comportamiento óptico se va a modelizar no tienen una distribución aleatoria, sino que están perfectamente ordenadas. Es de esperar por tanto que existan direcciones preferenciales para la oscilación plasmónica de los electrones al interactuar con la luz. En el apartado de discusión se comentará con más detalle la validez de esta suposición. Los detalles del modelo se resumen en el Anexo II.

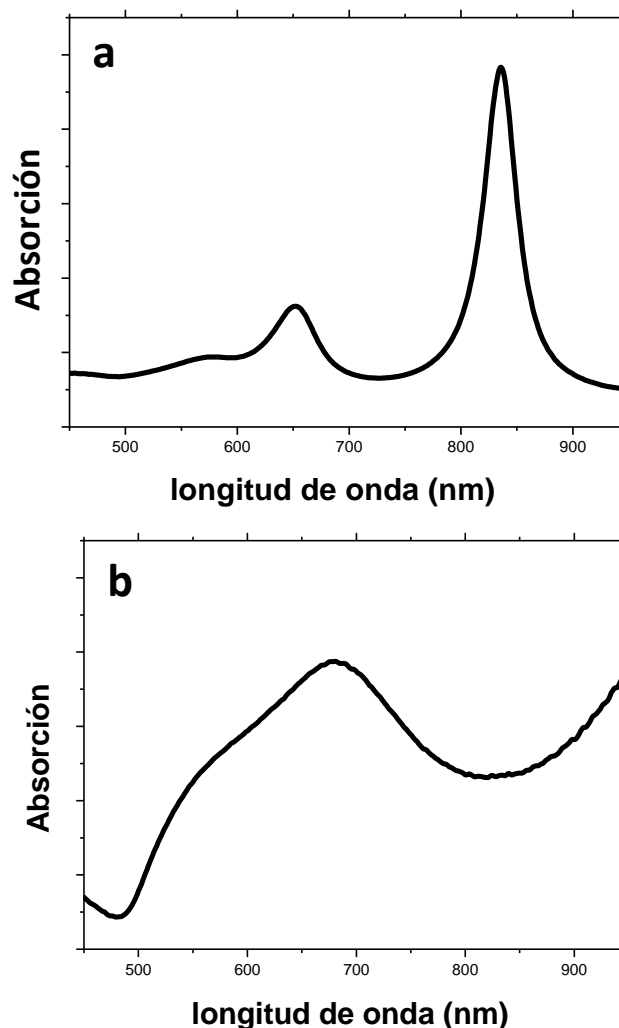


Figura 6.15. Espectros de absorción en el rango visible- IR cercano de las nanoestructuras de Au, correspondientes a a) 600 nm de longitud y b) 300 nm de longitud. En todas ellas el tamaño medio estimado se encuentra en los 100 nm.

En primer lugar se investiga el efecto de los parámetros de la simulación en el espectro de absorción simulado. En el modelo utilizado los parámetros con los que se trabaja son: 1) las constantes ópticas del material (Au, véase Anexo II), 2) la constante dieléctrica del medio circundante (ϵ) y 3) la relación de aspecto, longitud/diámetro de las estructuras (β). En la figura 6.16 se presentan una serie de espectros simulados que se corresponden con estructuras con distinta relación de aspecto β . Lo primero que se observa es que, variando la relación de aspecto (β) para valores de $\epsilon=1$ (aire) tan solo en los casos con menores valores de β (2 o inferiores) se obtiene una absorción centrada en torno a los 500 nm. Ésta estaría próxima al primer pico experimental observado. Para valores de β mayores que 3, el pico de absorción del modo longitudinal se encuentra

más desplazado al rojo y para valores β superiores a 8 desaparece del espectro visible. Se ve que para este valor de ϵ (aire) no se aprecia con suficiente intensidad la absorción del modo transversal.

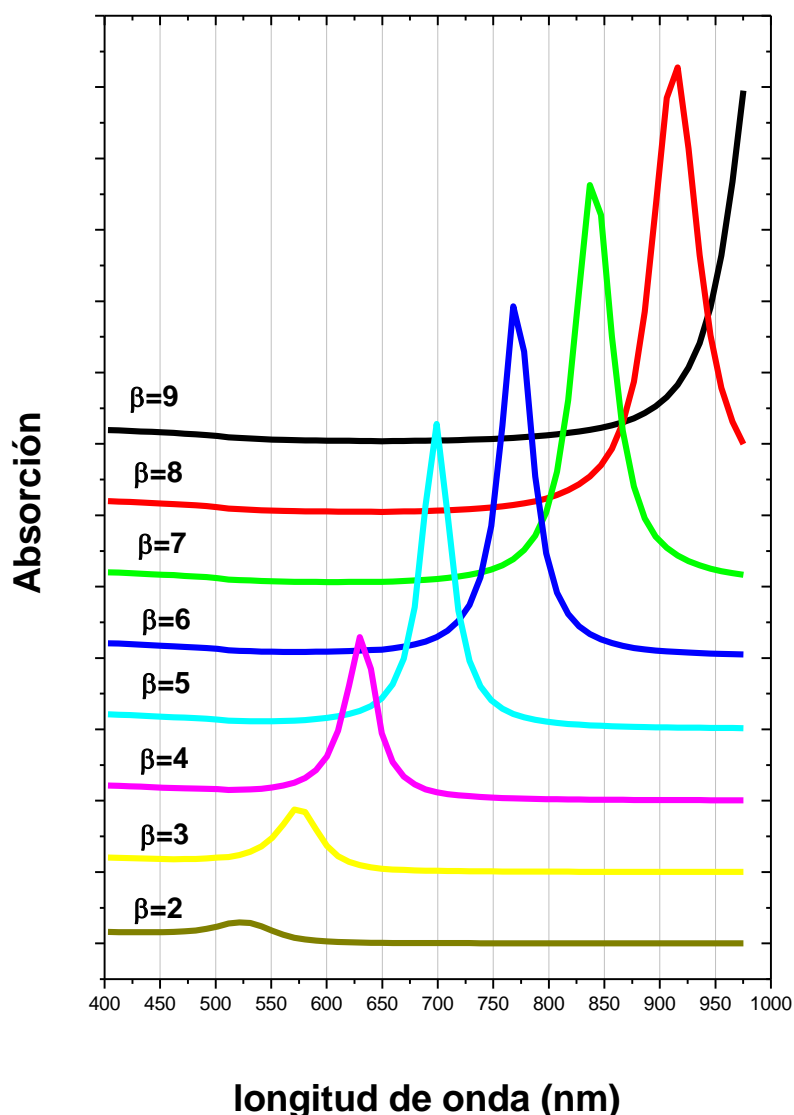


Figura 6.16 Espectros de absorción en el rango visible-IR cercano obtenidos para simulaciones en las que se han supuesto bastones de Au con una relación de aspecto entre 2 y 9 en contacto con el aire (constante dieléctrica 1).

A partir de las imágenes de microscopía se puede ajustar el valor de las dimensiones de las estructuras y se obtienen valores experimentales: longitud de 580 ± 30 nm y 130 ± 20 nm, respectivamente para las denominadas anteriormente de 600 nm. Para las denominadas de 300 nm: 340 ± 30 nm y 130 ± 20 nm de longitud y diámetro, respectivamente. Así se obtienen unas relaciones de aspecto experimentales de aproximadamente 4.5 y 2.7. En primer lugar se simula el espectro de absorción según

esta teoría en función de la constante dieléctrica del medio para las estructuras de $\beta=4.5$. Cuando se hace esto se observa que el pico de absorción del modo longitudinal está centrado en 650 nm, que se ajusta con uno de los picos observados en el espectro experimental. Al aumentar la constante dieléctrica este pico se desplaza al rojo rápidamente, de tal manera que para constantes algo mayores que 2 desaparece del espectro visible. Además se aprecia que en el caso de utilizar medios con $\epsilon>1$ la intensidad de la absorción de los modos transversales se hace visible con estas condiciones. Así se hace evidente que la absorción óptica de los bastones es muy sensible a los cambios del entorno como intenta ilustrar la figura 6.17.

Una vez identificado este pico, el tercero y más intenso se puede identificar mediante un cambio en el entorno óptico del Au. Si se consulta el Anexo I, en el método de síntesis utilizado al separar las alfombrillas de Au de la matriz de SiP se utiliza el tetrametil amonio (TMA) para disolver el SiP. Este sería el primer compuesto químico con el que tendría contacto el Au, por lo que es probable que haya quedado adherido a la superficie. Estimando las constantes dieléctricas a partir de las constantes ópticas calculadas del TMA [23], se obtiene un valor de la constante dieléctrica de aproximadamente 1.9. Calculando de nuevo el espectro teórico para este ϵ se ve que coincide con la posición del tercer pico (figura 6.18). Para esta figura además se ha ajustado el espectro experimental a los picos de absorción obtenidos mediante el modelo a partir de las intensidades relativas de ambos. El resultado es que, en este supuesto, el 80 % de la superficie de Au estaría cubierta por TMA y un 20 % en contacto con el aire.

Para explicar el origen del espectro observado en las estructuras de 300 nm se pueden utilizar argumentos similares. Por un lado, recuérdese de la figura 6.16.b que la absorción en este caso es ancha y centrada entre los 650 y 700 nm. Además el espectro presenta una espalda algo por debajo de los 600 nm. En ningún caso se llega a resolver un pico bien definido como en el caso anterior. Si de nuevo se recurre a las simulaciones y se incluye el posible efecto de la contaminación por TMA puede comprobarse que, para el valor medio de $\beta=2.7$ se vuelven a obtener absorciones dentro del rango observado (figura 6.19). Sin embargo no solapan tanto como para producir el

efecto observado en el espectro experimental. Las posibles causas se discuten también en la siguiente sección.

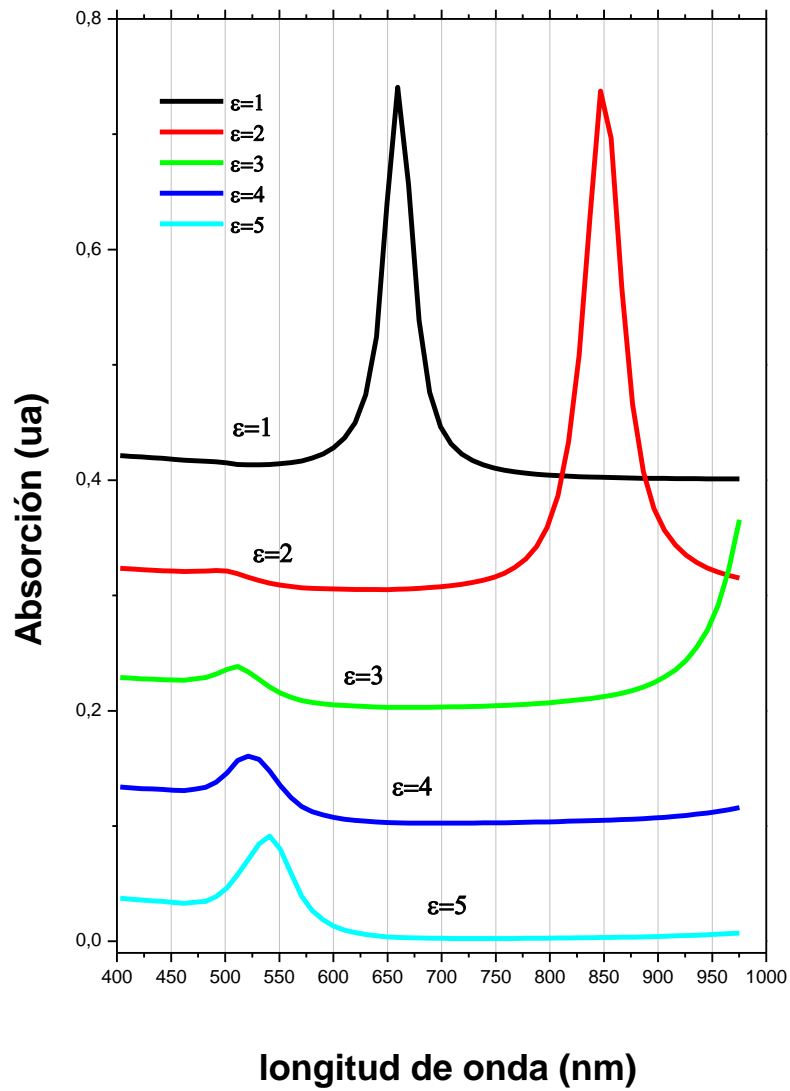


Figura 6.17. Espectros de absorción simulados para una configuración de nano bastones con una relación de tamaño $\beta=0.5$ correspondiente al valor medio determinado para los bastones obtenidos en el segundo tipo de muestras y para distintos valores de la constante dieléctrica del medio en el que se embeben.

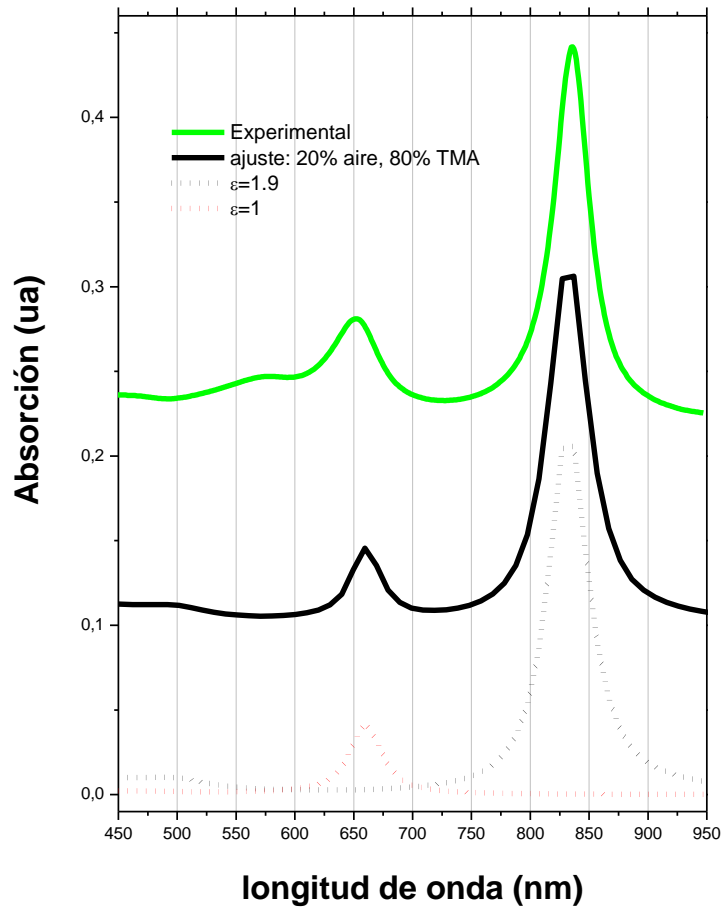


Figura 6.18. Espectro de absorción simulado para un sistema compuesto por bastones nanométricos con una $\beta=4.5$ en el caso en que estén rodeados de aire y un compuesto con constante dieléctrica 1.9 a partes iguales (valor que se ha estimado para el TMA a partir de [23]). En b) se presenta el espectro óptico de absorción experimental correspondiente a estructuras de Au en forma de "alfombras" con una relación de aspecto de aproximadamente 4.5.

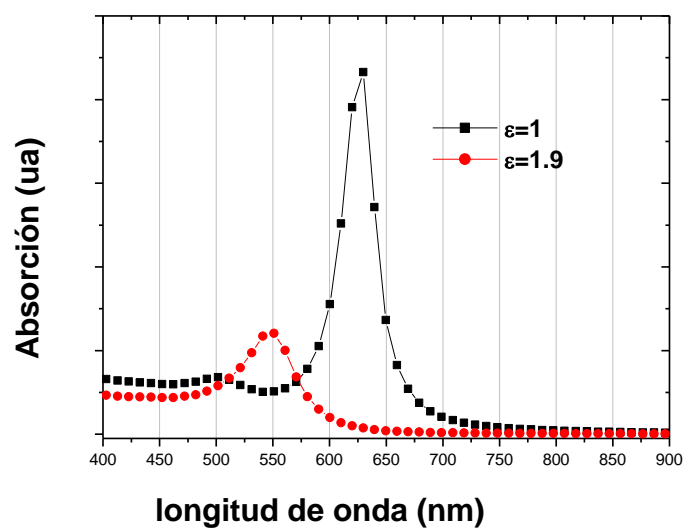


Figura 6.19. Espectro de absorción simulado para un sistema compuesto por bastones nanométricos con una $\beta=2.7$, en el caso en que estén rodeados de aire y un compuesto con constante dieléctrica 1.9 a partes iguales.

6.4. Entorno efectivo de las estructuras de Au

Una evidencia añadida a la presencia de restos de TMA tras la eliminación de la matriz de SiP se puede encontrar al intentar obtener nano bastones a partir de las matrices infiltradas (p.e. sin depositar una capa de autoaporte). En el proceso, tras la disolución, redispersión y lavado en agua y acetona, los nanobastones se depositan en superficies de silicio. Al observarlos mediante MEBEC, los bastones se agregan en forma de clústeres (figura 6.20) y se observa una capa oleaginosa que puede corresponder al TMA.



Figura 6.20. Imagen de MEBEC de bastones de Au obtenidos por disolución de la matriz inicial de SiP con TMA en la que se aprecia la agregación y la presencia de depósitos de un subproducto asociado.

En lo referente al espectro experimental de la figura 6.15.a, para la identificación del hombro centrado en 570 nm se proponen varias hipótesis. La primera es que pueda atribuirse a la presencia de otros compuestos en superficie (si se observa de nuevo la figura 6.17 se puede apreciar el efecto de la adsorción de compuestos con constantes dieléctricas altas). Su anchura podría atribuirse a la presencia de varios de estos compuestos. Aunque las simulaciones para valores de constantes dieléctricas muy altos no se acercan lo suficiente el máximo del hombro observado.

El efecto de la dirección preferencial de los bastones en el espectro de absorción no debe subestimarse. Como se ha indicado, todos los cálculos anteriores se han realizado utilizando la solución de Gans. Pero esta solución considera una distribución de elipsoides aleatoriamente orientados. En esta aproximación los tres coeficientes de polarización (correspondientes a los tres ejes de simetría) tienen el mismo peso. En el caso de las estructuras crecidas, los bastones tienen una dirección preferencial con un

ordenamiento bidimensional. En el caso ideal (despreciar efectos de dispersión de la luz) los bastones asociados a elipsoides se comportarían como esferas y el espectro observado se asemejaría al de las últimas. En un caso real la luz incidente no presenta una dirección única, excitando las estructuras en un rango de direcciones. Como consecuencia la señal del modo transversal detectada experimentalmente debería ser más intensa. Para intentar entender esta dependencia se ha modificado el modelo aplicando un coeficiente de peso a los factores de polarización. En la figura 6.21 se representan algunos espectros simulados en el caso de estructuras con una relación $\beta=4.5$ y un medio de $\epsilon=2$, en los que se ha variado progresivamente el peso de los coeficientes de polarización dando más peso al correspondiente a los modos transversales. Es ilustrativo que, pese a que se han considerado relaciones realmente altas (hasta del 95% de la luz incidente excitando los modos transversales), la absorción que se obtiene para el modo longitudinal sigue siendo mayor.

Como última hipótesis se propone que este pico de absorción esté ligado a la presencia de Au nano particulado. Estas nano partículas podrían proceder tanto de una electrodeposición imperfecta de los bastones (como se ha observado en algunos poros, en ocasiones se forman agregados de partículas más que bastones) como del efecto de forma de los poros de la propia matriz de SiP. En ambos casos esto daría lugar a la presencia de partículas en el sistema. Esta posibilidad se ha evaluado con ayuda de nuevas simulaciones con un algoritmo previamente desarrollado [19]. A la vista de los resultados de las simulaciones anteriores se tiene en cuenta la posible presencia de contaminantes en superficie. La figura 6.22 presenta espectros de absorción simulados para sistemas de nano partículas de Au de 7, 10 y 20 nm de diámetro y rodeados por medios de constantes dieléctricas ϵ 1 y 1.9, respectivamente. Como indican las simulaciones, los máximos de absorción en estos supuestos se encontrarían en el rango de la absorción observada para el hombro del espectro experimental. De nuevo se ve que el efecto de la contaminación es la posible causa de esta absorción, ya que su posición no depende tanto del tamaño como del medio circundante. El tamaño tan sólo afectaría a la intensidad relativa de la absorción. Por tanto en este supuesto una distribución aleatoria de tamaños de las partículas seguiría siendo compatible con la señal observada.

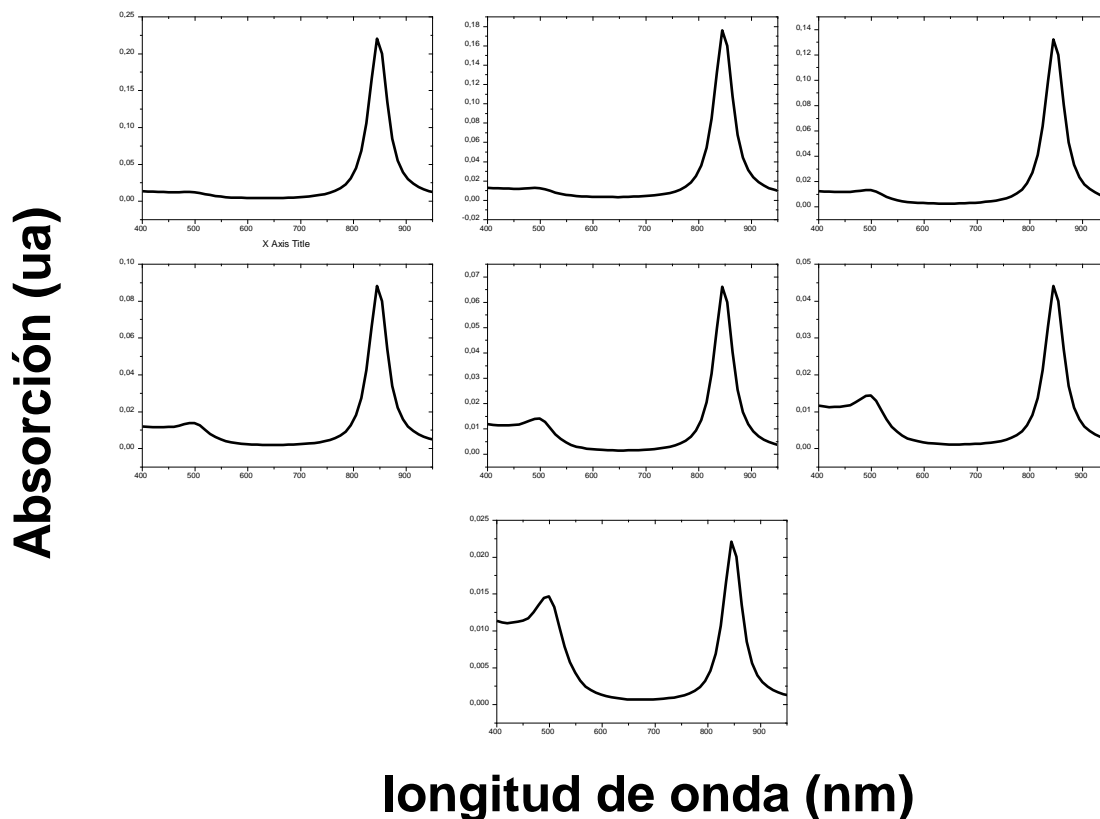


Figura 6.21. Secuencia de espectros de absorción simulados para unos bastones con una relación $\beta=4.5$ y un medio de constante dieléctrica 2. Utilizando la hipótesis de excitación preferencial de los modos transversales y utilizando un peso (α) de los factores de polarización transversales correspondientes a a) 0.5, b) 0.6, c) 0.7, d) 0.8, e) 0.85, f) 0.9 y g) 0.95 frente al del modo longitudinal que se toma $(1-\alpha)$.

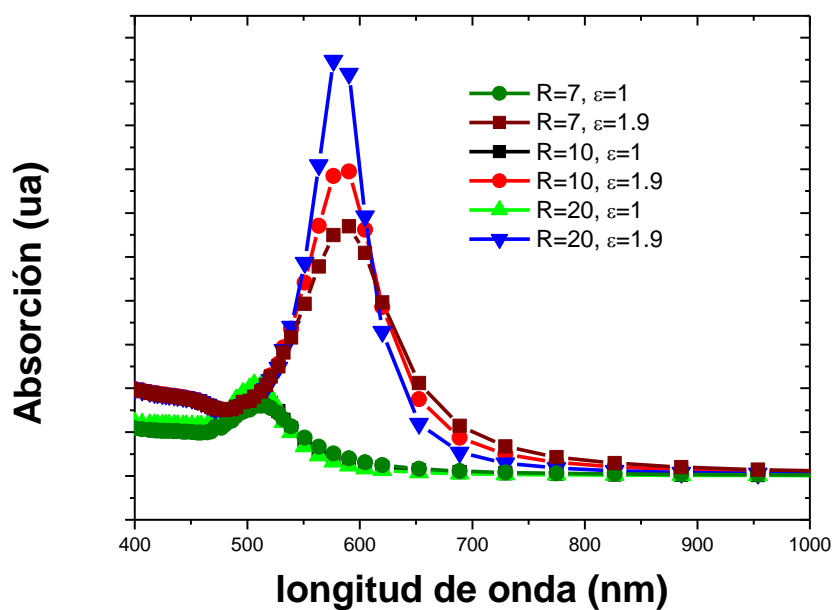


Figura 6.22. Espectros de absorción por resonancia de plasmón de nano partículas de Au simulados mediante el modelo desarrollado en [19] para partículas de diámetro 7, 10 y 20 nm y embebidas en medios de constante dieléctrica 1 y 1.9.

Un nuevo ajuste del espectro experimental teniendo en cuenta estos efectos (figura 6.23) permite comprobar que se consigue un buen acuerdo. En este ajuste se han utilizado los valores del ajuste anterior (20% de aire, 80% de TMA) y se ha añadido una componente de absorción de NPs en un entorno similar. En esta simulación la proporción de NPS corresponde a menos de un 5% del total de elementos absorbentes. Por último, como aproximación a los espectros correspondientes a los bastones con relación de aspecto menor, se ha estudiado el efecto de la dispersión de tamaños de las estructuras. Ha de tenerse en cuenta que experimentalmente los bastones no son exactamente de las mismas dimensiones, sino que están centrados en torno a unos valores promedio (para las estructuras de 300 nm $\beta = 2.7 \pm 0.5$). Por ello esta distribución de tamaños da lugar a un ensanchamiento en la absorción observable en el espectro. Para estudiar este efecto se toman las estructuras de 300 nm ya que presentan un espectro experimental con una absorción ancha. En la figura 6.24 se ilustra el efecto de una posible distribución de tamaños en la anchura del espectro experimental. Debido a que la diferencia entre longitud y diámetro en estas estructuras es menor, la dispersión en longitudes causa mayores dispersiones en β que otras estructuras de mayor longitud. Por tanto los picos de absorción pueden solaparse dando lugar a una zona ancha de absorción como la observada.

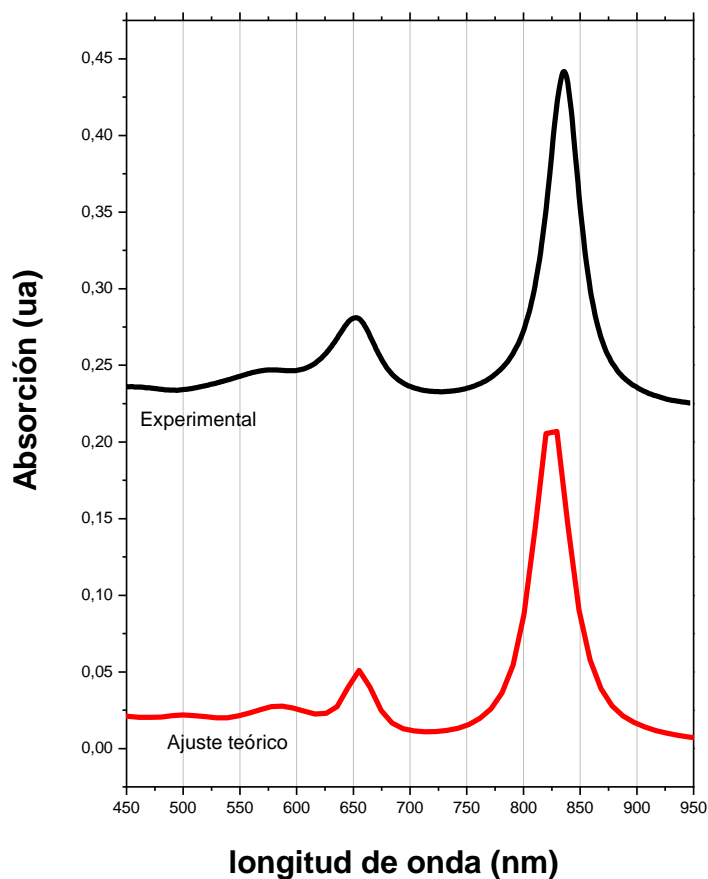


Figura 6.23. Espectro experimental y ajuste obtenido a partir de las simulaciones realizadas suponiendo un sistema compuesto por 95% de nano bastones y 5% de nano partículas, rodeadas de un 20% de aire y un 80% de TMA.

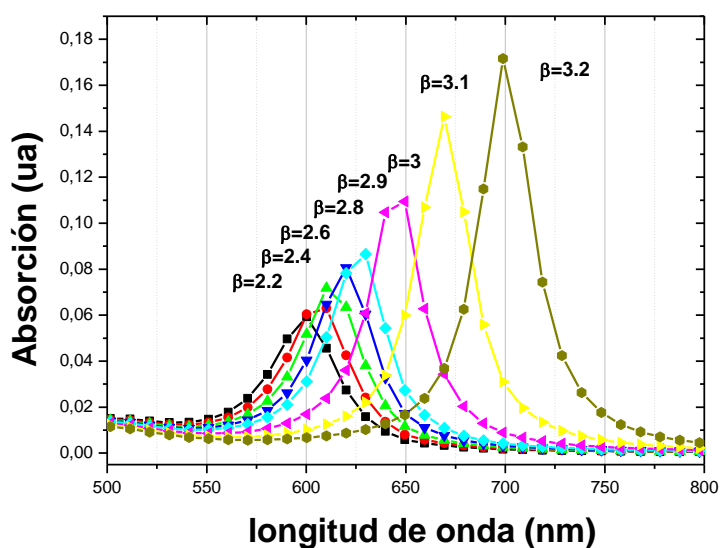


Figura 6.24. Espectros de absorción por resonancia de plasmón de nano bastones de Au simulados para el supuesto de relaciones de aspecto entre 2.2 y 3.2, correspondientes a las estructuras de Au de aproximadamente 300 nm de longitud y con una dispersión de tamaños tipo gaussiana. La simulación se ha hecho para un medio de constante dieléctrica 1.9.

6.5. Discusión y Conclusiones

En primer lugar, respecto a las estructuras híbridas SiP-Au fabricadas mediante reacciones de desplazamiento ha quedado pendiente discutir en profundidad el efecto de la nano estructuración en la estructura electrónica del Au depositado. Recuértese que se discutió que la absorción del primer pico del borde de absorción XAS, en los metales nobles, se debe a transiciones al nivel de Fermi. En el caso de estructuras de estos metales de tamaño nanométrico, la re hibridación del nivel $3d$ sería un efecto de tamaño de las estructuras [4-7]. Considerando un agregado (clúster) como un estado intermedio entre el atómico y el metálico; en la estructura electrónica del átomo la configuración tiene la forma $ns^1, (n-1)d^m$ (n varía entre 4 y 6 en los metales de transición y m es el número de electrones d) y en los metales $ns^1, (n-1)d^{m+1}$. Para el Au atómico m es nominalmente 9 [5] y para el metálico $6s^1, 5d^{10}$. La re hibridación $s-d$ modifica esta configuración haciendo que los electrones que ocupan la capa d pasen a compartir la s , de tal manera que la configuración de hibridación podría expresarse como $ns^{1+\delta}, (n-1)d^{m-\delta}$ (el ratio de hibridación δ , que es el número de electrones “compartidos” $s-d$ / número de electrones que acepta el nivel d , es del orden de 0.1). Así, para un grado de agregación creciente se espera que este ratio de hibridación se reduzca a cero [4].

La diferencia en la absorción en el primer pico XAS también puede estar relacionada con un cambio en la estructura electrónica del Au debida a los vecinos [6] o a que el Au estudiado forme un compuesto químico con un elemento muy electronegativo, como el S [7]. Esto último podría estar relacionado con la posible presencia en superficie de restos procedentes de la disolución precursora ($AuCl_4^-$). Sin embargo esta hipótesis no concuerda con lo observado al estudiar el espectro EXAFS de las muestras y obtener la función de distribución radial, mostradas en la figura 6.8. Tampoco con los análisis EDX de las muestras electrodepositadas en las que no se detectan, otros elementos que el Si, Au y el O procedente de la oxidación del SiP (figuras 6.1 y 6.2).

En cuanto a la electrodeposición catódica en SiP macroporoso, se analizan en primer lugar los resultados obtenidos al variar la concentración del Au en el electrolito. Es evidente que los mecanismos de deposición en ambos casos son diferentes. En el caso de la disolución menos concentrada, durante la reacción de reducción del Au en la que los iones proceden del electrolito y los e^- del sustrato (suministrados por la fuente de

corriente) nos encontramos con que el reactivo limitante es el Au. Los electrones, pese a la baja velocidad de difusión por el sustrato (en comparación con la velocidad de difusión de los iones en disolución) son capaces de alcanzar las zonas más cercanas a la superficie correspondientes a las zonas más altas de las paredes de los poros. En el otro extremo, para mayores concentraciones, tenemos que la concentración de Au (10 veces mayor) hace que éste no sea el reactivo limitante en la electrodeposición. Por tanto los electrones tienen menor posibilidad de llegar a zonas más superficiales de la estructura antes de reaccionar con los iones Au de la disolución. La reducción comienza así más cerca del fondo y aisladamente en las paredes, favoreciéndose en este sentido por el citado mecanismo Volmer-Webber. Este comportamiento sería análogo al que se da para corrientes catódicas mayores [17]. En este caso se consigue que los electrones lleguen a zonas más próximas a la superficie al aumentar su densidad y convirtiéndolos en el reactivo en exceso.

En cuanto a las estructuras de Au obtenidas y a sus propiedades ópticas, en primer lugar se puede concluir que el proceso de disolución de la matriz deja un adsorbato en las paredes del Au. La solución quizá sea la utilización de otra solución alcalina para la disolución, como el KOH, que no genere tanto residuo.

Para acabar, de lo observado y discutido en este capítulo pueden extraerse algunas conclusiones principales:

- Se han evaluado dos métodos de síntesis para la obtención de estructuras híbridas SiPAu: la deposición por reacciones de desplazamiento y la electrodeposición catódica. La primera sobre sustratos de SiP mesoporoso y la segunda sobre sustratos de SiP macroporoso con poros altamente ordenados.
- Se ha estudiado la posibilidad de fabricar nano estructuras de Au mediante reacciones de desplazamiento. Mediante este método los parámetros de fabricación escogidos han sido la porosidad del sustrato y el tiempo de reacción. Se ha observado la formación de nano partículas aisladas en el interior de la matriz y de agregados en superficie, este método permite la fabricación de capas de Au en superficie enraizadas en la estructura porosa.

- Mediante el cambio del compuesto electrolítico es posible reducir con mayor eficiencia el Au. La utilización de matrices de SiP altamente ordenadas permite fabricar estructuras de Au en su interior mediante electrodeposición catódica.
- Las nanoestructuras de Au pueden ser extraídas mediante la disolución de la matriz presentando una absorción selectiva de la luz visible, debida a efectos de resonancia de plasmón. Estos fenómenos son especialmente observables en las estructuras de 580 nm de longitud y 130 nm de anchura, que además presentan una estabilidad mecánica óptima.
- Se han analizado distintos aspectos que explican la absorción de la luz por parte de estas estructuras. La absorción de la luz visible procede de la existencia de una orientación preferencial de los bastones de Au así como de una doble estructura bastón-nanopartícula de Au. Ambos aspectos se ven influenciados por un medio óptico con contaminantes y la propia dispersión de tamaños de los bastones.

6.6. Referencias

1. JGA Brito-Neto, K Kondo, M Hayase. "Porous gold structures templated by porous silicon". *J Electrochem. Soc.* 155 (2008) 78
2. Referencias 69 y 70 del Capítulo 1.
3. L Armelao, D Barreca, G Bottaro A Gasparotto, S Gross, C Maragno, E Tondello. "Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look". *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 1294.
4. I Coulthard, S Degen, YJ Zhu, TK Sham. "Gold nanocluster reductively deposited on porous silicon: morphology and electronic structures". *Canadian J. Chem.* 76 (1998) 1707.
5. RE Watson ML Perlman. "XPS application to metals and alloys" *Struct. Bond.* 24 (1975) 83.
6. M Kuhn TK Sham, "Charge redistribution and electronic behavior in a series of Au-Cu alloys" *Phys Rev B: Condensed Matter* 49 (1994) 1647.
7. P Crespo, R Litrán, TC Rojas, M Multigner, JM de la Fuente, JC Sánchez-López, MA García, A Hernando, S Penadés, A Fernandez. "Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles". *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 87204
8. P Zhang, TK Sham. "XRay Studies of the Structure and electronic Behavior of Alkanethiolate-Capped Gold Nanoparticles: The Interplay of Size and Surface Effects". *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003)245502;
9. Referencia 57 del Capítulo 2.
10. T. Tsuboi, T. Sakka, and Y. H. Ogata, "Polarization behavior during porous silicon formation: effect of surfactant" *Electrochim. Acta*, 46, 1013 (2001).
11. F. A. Harraz, J. Sasano, T. Sakka and Y. H. Ogata, "Different Behavior in Immersion Plating of Nickel on Porous Silicon from Acidic and Alkaline Fluoride Media" *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) C277.
12. M. L. Chourou, K. Fukami, T. Sakka and Y. H. Ogata, *Phys. Status Solidi C.* (2011) en imprenta.
13. Referencia 7, Capítulo 5.
14. BD Zdravskov, JJ Cermak, M Sefara, J Janku. "Pore classification in the characterization of porous materials- a perspective" *Cent. Europ. J. Chem.* 5 (2007) 385.
15. M. Gamero and C. Alonso. "Deposition of nanostructured gold on n-doped silicon substrate by different electrochemical methods". *J Appl. Electrochem.* 40 (2010) 175.
16. Referencias 67-69 del Capítulo 1.
17. "Pore filling of porous silicon with noble metals and application of the composite structure". Mohamed Lashaad Chourou. Tesis Doctoral. Kyoto University, Kyoto (2011).

18. G Mie. *Ann Physik* 25 (1908) 377
19. *“Aplicación de espectroscopías ópticas al estudio de recubrimientos sol-gel y cerámicas tenaces”*. Miguel Ángel García García-Tuñón. Tesis Doctoral. UCM, Madrid (2000).
20. R Gans, *Ann Physik* 47 (1915) 270.
21. GC Papavassiliou. *“Optical properties of small inorganic and organic metal particles”*. *Prog. Solid State Chem.* 12 (1980) 185.
22. S Link, MB Mohamed, MA El-Sayed. *“Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of their Aspect Ratio and the effect of the Medium Dielectric Constant”*. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3073.
23. H Tosaka, K Minami, M Esashi, *“Optical in situ monitoring of silicon diaphragm thickness during wet etching”*. *J. Micromech. Microeng.* 5 (1995) 41.

Capítulo 7

Desarrollo de partículas multifuncionales para aplicaciones biomédicas.

7.1 Introducción

En el presente capítulo se describen y caracterizan las partículas funcionales fabricadas a partir de estructuras híbridas de silicio poroso y metal/óxido de metal (SiP-Me/O) obtenidas a partir de matrices electroinfiltradas con Co. Se presentan tanto los resultados de la caracterización física y química, como de los ensayos de carácter biológico llevados a cabo con éstas.

7.2 Partículas multifuncionales

7.2.1. Fabricación de partículas multifuncionales

El proceso de fabricación de partículas multifuncionales ha sido descrito en el capítulo 2 (sección 2.1.3). Para la obtención de partículas se parte de estructuras SiPCo-40-20-40 (ver Capítulo 5). El resultado de este proceso son partículas de tamaño submicrométrico de forma aproximadamente esférica (figura 7.1.a). La aglomeración observada en la imagen, correspondiente a partículas funcionalizadas con Polientilenglicol (PEG), se debe al propio PEG que las recubre. El rango de tamaños se encuentra entre los 500 nm y las 3 micras. Dichas partículas, como sucede en la matriz de la que proceden, tienen una carga de estructuras Me/O, como se puede observar en la figura 7.1.b. Los depósitos Me/O del Co toman formas esféricas o semiesféricas en el interior de la estructura porosa del SiP (ver Capítulo 5).

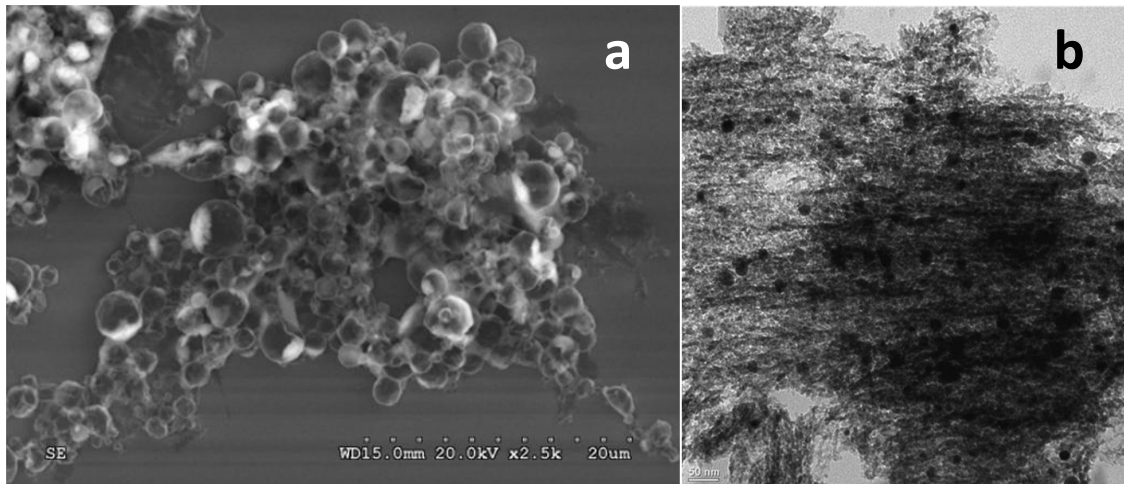


Figura 7.1. a) Imagen de MEB de partículas de SiP infiltradas con Co y funcionalizadas con PEG-600. b) Imagen MET de un detalle de una partícula de SiP infiltrada con Co, en la que pueden apreciarse los depósitos esféricos de Co (inferiores a 50 nm) en su interior.

7.2.2. Caracterización de las partículas

Tras su síntesis las pSiPCo obtenidas se someten a una completa caracterización. En primer lugar se estudia la luminiscencia fotoexcitada. La luminiscencia propia de las partículas recién obtenidas es observada por microscopía óptica bajo luz ultravioleta (350 nm de longitud de onda de excitación). Los resultado experimentales muestran que las partículas presentan luminiscencia visible de color rojo-anaranjado (figura 7.2.a) que coincide con el rango de emisión propio del SiP sintetizado mediante el método descrito [1]. El espectro de luminiscencia que presentan las partículas tras su síntesis, excitadas con luz de 400 nm de longitud de onda (figura 7.2.b), es el característico tanto del SiP sintetizado mediante el método utilizado [1] como el que corresponde a las partículas de SiP de similares características [2]. Como se mostró en el capítulo 4, esta luminiscencia no es estable en medios que favorecen la oxidación, como es el caso del tolueno, el etanol o en contacto con el aire. La estabilidad de la luminiscencia de las partículas se evalúa para periodos progresivos de inmersión en la solución de tolueno. Para tiempos superiores a 72 horas la intensidad de la emisión se ve reducida a la mitad, además de desplazarse el máximo de intensidad hacia longitudes de onda más largas (figura 7.2.b). Esto sucede debido a la estabilización de los centros emisores tras la síntesis, siendo un proceso que se completa tras varias horas en contacto con el aire o un medio acuoso [3]. Para periodos superiores a 96 horas se observa que la luminiscencia desaparece completamente del rango visible bajo

estas condiciones de excitación. La comparación de la estabilidad de la luminiscencia de estos sistemas respecto a otros similares [2] hace pensar que el proceso de electroinfiltración de Co ha podido inducir una oxidación adicional a las partículas respecto a las no infiltradas, aumentando la tasa de degradación.

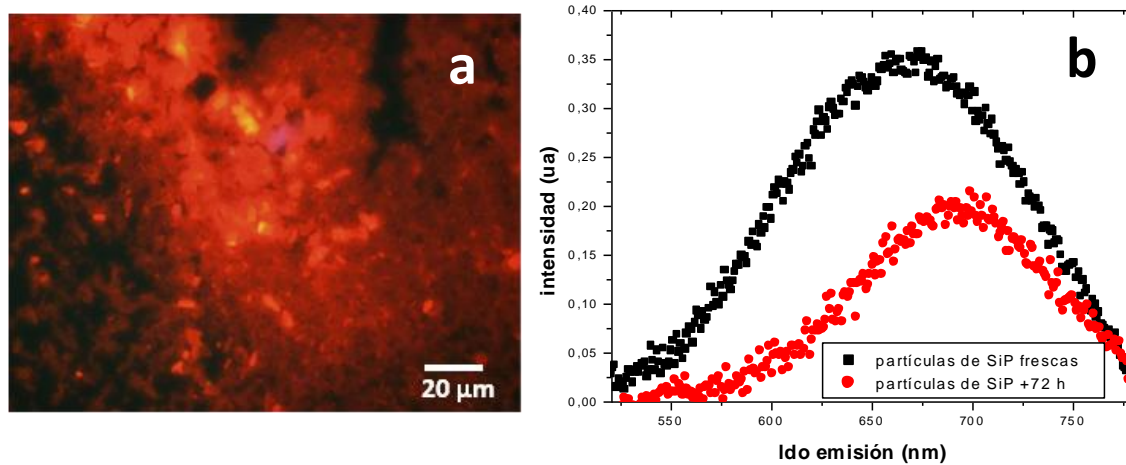


Figura 7.2.a) Imagen de microscopía óptica de las partículas magnéticas de SiPCo observadas bajo excitación con una lámpara ultravioleta (350 nm de longitud de onda) en las que se observa la emisión luminiscente característica. b) Espectro de luminiscencia fotoexcitada de una disolución coloidal de partículas magnéticas de SiPCo como las mostradas en a), sometidas a excitación con luz de 400 nm.

Las propiedades magnéticas de las partículas se estudian mediante magnetometría AGFM. La respuesta magnética de las partículas obtenidas a partir de matrices mixtas SiP-Me/O infiltradas con Co se presenta en la figura 7.3. La señal magnética de las partículas ha sido normalizada en peso a partir de disoluciones de partículas de 25 g/l concentración. Las partículas infiltradas con Co presentan una alta magnetización de saturación, presuntamente debida a la mayor cantidad de material infiltrado (ver capítulo 5) y a que este material, como se vio, sería principalmente Co metálico. También se puede observar que la histéresis indica que las partículas no tienen carácter súper paramagnético. En buen acuerdo con lo observado hasta el momento, las partículas se componen de agregados de forma esférica de material Me/O, embebidos en la matriz porosa, por lo que es de esperar que de tener propiedades magnéticas sean como material para-, dia- o ferromagnético. En este caso el ciclo corresponde a un material ferromagnético. El valor de la magnetización de saturación (m_s), si se compara con el de otras partículas magnéticas similares en composición [4], se encuentra en el límite inferior del rango medido en éstas (en torno a $6.6 \cdot 10^{-3} \text{ Am}^2/\text{g}$). El valor de

saturación depende directamente de la cantidad de material magnético, por lo que se explica por la relativamente menor cantidad de Co en estas estructuras. La coercitividad medida en estas partículas es del orden de 500 A/m, algo menor que la medida en los sistemas SiPCo originales (700 A/m). La respuesta magnética del coloide de partículas de SiP es observable visualmente, como demuestran las figuras 7.4 a y b. En las imágenes puede verse cómo la dispersión de partículas es atraída por efecto del campo magnético de un imán permanente.

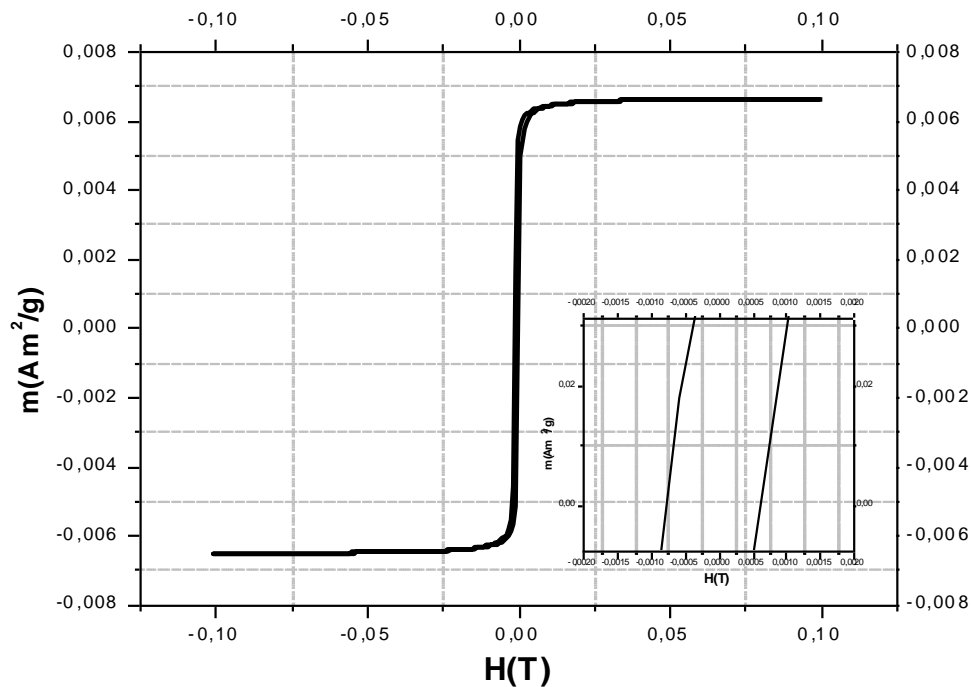


Fig. 7.3. Ciclo de histéresis de las partículas obtenidos por AGFM de partículas de SiPCo magnéticas y detalle del eje en el que se aprecia la coercitividad de las partículas por proceder de los depósitos inmersos en una matriz sólida de SiP.

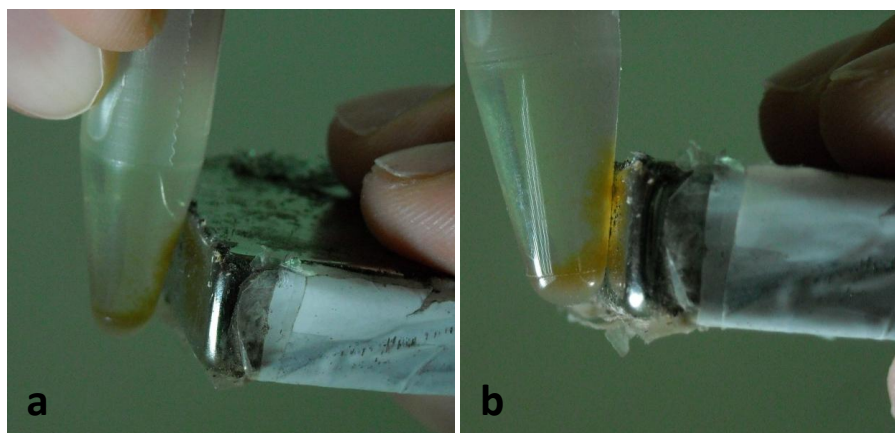


Figura 7.4. a) y b) Fotografías de una disolución coloidal de partículas de SiP infiltradas con Fe en las que se observa la atracción del coloide por el campo magnético de un imán permanente.

Para evaluar la biocompatibilidad de las partículas se lleva a cabo el test de citotoxicidad MTT (véase Capítulo 2), a la vez que se realiza un cultivo de células mesenquimáticas humanas procedentes de médula osea, en presencia de las partículas. Los resultados del test de citotoxicidad realizados en concreto con partículas de SiPCo se han llevado a cabo para tiempos de cultivo de 4 horas y 72 horas, que son tiempos estándar utilizados en este protocolo. En primer lugar, la absorbancia espectral relativa (590nm-620nm), que es proporcional a la cantidad de células viables, se muestra en la figura 7.5.a. Se observa que no existe evidencia de una citotoxicidad a corto plazo producida por las partículas. El resultado de la viabilidad de las células cultivadas con las partículas se presenta en la figura 7.5.b. Los resultados experimentales indican que las partículas presentan una alta viabilidad [5-8] en los rangos de tiempo analizados.

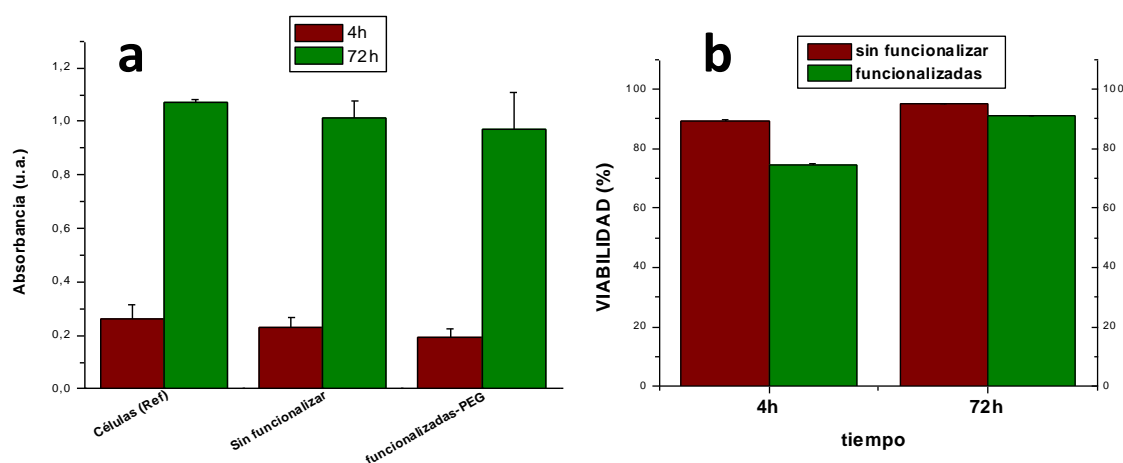


Figura 7.5. a) Magnitud de la absorbancia relativa de las muestras con células mesenquimáticas utilizadas en el ensayo junto con el reactivo MTT. En el primer bloque se presentan las células de control, en la central las células cultivadas con las partículas sin funcionalizar y en el derecho las cultivadas con las partículas funcionalizadas con PEG-600. Las barras rojas corresponden a los ensayos hechos a las 4 horas del cultivo y las verdes a las 72 horas. b) Viabilidad de las células cultivadas en presencia de las partículas magnéticas de SiPCo calculada a partir de las absorbancias de a). En el bloque izquierdo se representan los resultados a las 2 horas y en el derecho a las 72 horas de cultivo. En rojo se presentan los resultados para las partículas no funcionalizadas y en verde los resultados para las partículas funcionalizadas con PEG-600.

La respuesta citomorfológica se evalúa mediante inspección visual de las células. Éstas al ser cultivadas en presencia de las partículas en el medio de cultivo (300 μ l de volumen a partir de disoluciones de 25 g/l de concentración de pSiPCo no

Capítulo 7

funcionalizadas) son observadas mediante microscopía óptica e iluminadas con lámpara UV (350nm) tras 4h y tras 72 h de correspondientes cultivo y fijación. En primer lugar destaca que la posición de las células es perfectamente localizable gracias a la emisión de luz visible (azul) de las partículas internalizadas por las células (figura 7.9). La emisión luminiscente azul puede deberse a la oxidación de los centros emisores, que habría generado un ensanchamiento del gap [3] debida tanto a la oxidación normal, como a la de los silanoles, discutida en el Capítulo 4. La internalización de las partículas se observa distribuida a lo largo del citosol y rodeando el núcleo celular sin penetrar en el mismo. Las células no presentan una morfología anómala ni se observan efectos apoptóticos ni en las células cultivadas 4 horas (figura 7.9.a) ni en las que han sido cultivadas 72 horas (figura 7.9.b).

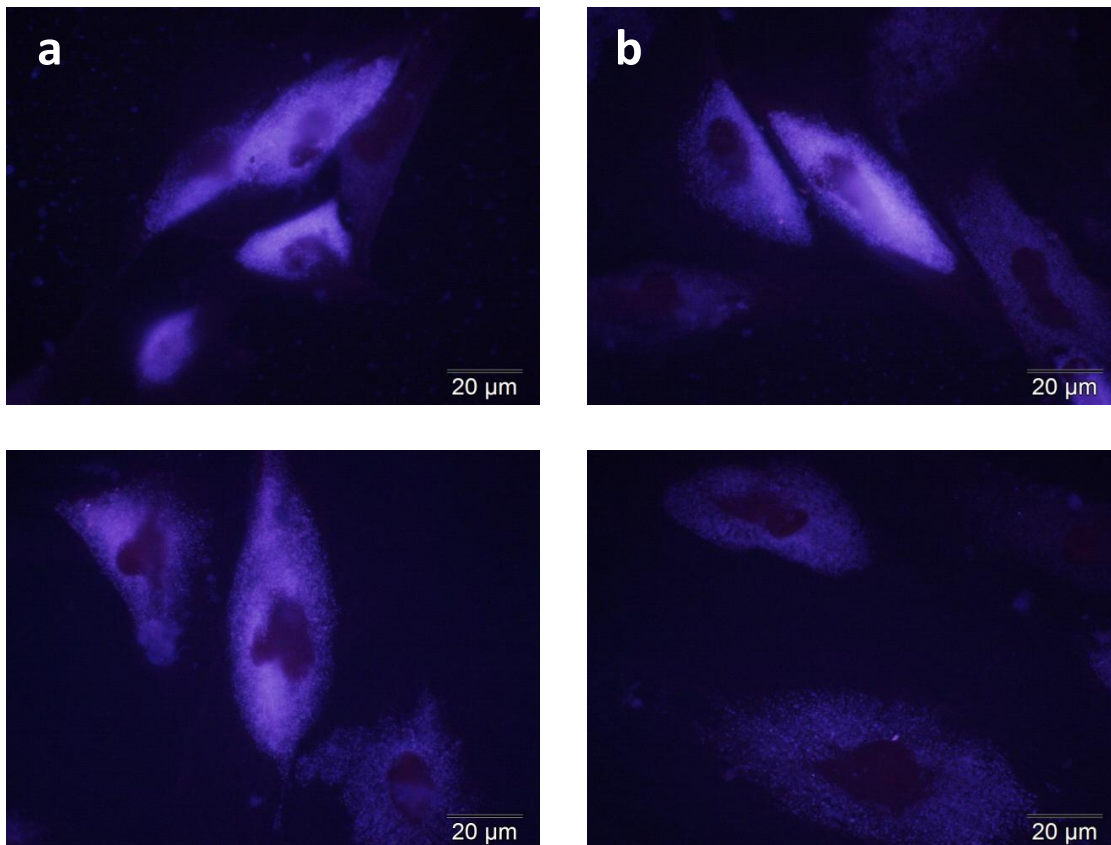


Figura 7.9. Imagen de microscopía óptica de las células mesenquimáticas cultivadas en presencia de las partículas magnéticas de SiPCo no funcionalizadas bajo iluminación con luz UV de 350 nm, en las que se observa la internalización de las mismas y en las que es posible la localización de las células gracias a la emisión luminiscente en el rango visible de las partículas. a) Células cultivadas durante 4 horas en presencia de la partículas y b) células cultivadas durante 72 horas en presencia de las partículas.

7.3 Discusión y Conclusiones

En este capítulo se ha descrito la caracterización de partículas de SiP con Co infiltrado en su estructura porosa, obtenidas a partir de matrices híbridas previamente descritas en el Capítulo 5. El resultado es que estas partículas poseen varias de las propiedades intrínsecas del SiP (luminiscencia, alta reactividad y fácil funcionalización, además de biocompatibilidad) y del Co como material ferromagnético. A pesar de que el Co no es un material biocompatible [5], se ha conseguido obtener un híbrido totalmente compatible en ensayos a corto plazo con células mesenquimáticas humanas en sistemas *in vitro*. Mediante la funcionalización de las partículas con PEG se ha dotado a las mismas de un recubrimiento electrostáticamente neutro que reduce la interacción con la membrana celular. La menor interacción ha permitido la internalización por mecanismos inespecíficos [9]. Además el recubrimiento reduce la adsorción de proteínas que produjesen agregación [9] y con ello los efectos citotóxicos. Aunque los resultados con partículas no funcionalizadas han mostrado una menor toxicidad que las recubiertas con PEG, se necesitan realizar análisis adicionales para evaluar adecuadamente la pertinencia de la funcionalización con PEG para futuros desarrollos. Las conclusiones finales en este punto del desarrollo son:

- Se ha desarrollado un método de obtención de partículas magnéticas y luminiscentes a partir de matrices de SiP electroinfiltradas con Co.
- Se ha caracterizado tanto su morfología, como sus propiedades químicas y luminiscentes. Las partículas presentan una respuesta magnética comparable a la de otros estudios con sistemas similares. Además presentan luminiscencia visible durante más de 72 horas tras ser sintetizadas debido a la emisión propia del SiP. Tras la extinción de la luminiscencia intrínseca aparece una nueva emisión luminiscente en el borde azul del espectro visible, originada por la oxidación del SiP en el medio de cultivo celular altamente salino, como se estudió en el Capítulo 4 de la presente tesis.
- Gracias a las células mesenquimáticas humanas se ha podido evaluar la citotoxicidad de las partículas SiPCo. Las partículas han demostrado ser no citotóxicas en los ensayos MTT y de citomorfología hasta las 72h. La luminiscencia secundaria que se observa tras la oxidación de las partículas

permite trazar la posición exacta de las mismas en el interior de las células mesenquimáticas humanas.

7.4 Referencias

1. S Banerjee, KL Narasimhan, A Sardesai. "Role of Hydrogen and Oxygen-terminated surfaces in the luminescence of porous silicon". *Phys. Rev. B* 49 (1994) 2915.
2. Referencia 28 del Capítulo 1. Referencia 42 del Capítulo 2.
3. MT Kelly, AB Bocarsy. "Mechanisms of photoluminescent quenching of oxidized porous silicon Applications to chemical sensing". *Coord. Chem. Rev.* 171 (1998) 251.
4. ML Vadala MA Zalich, DB Fulks, TG St Pierre, JP Dailey, JS Riffle. "Cobalt Silica Magnetic Particles with functional surfaces". *J. Magn. Magn. Mat.* 293 (2005) 162.
5. YM Kwon, Z Xia, S Glyn-Jones, D Beard, HS Gill and DW Murray. "Dose-dependent cytotoxicity of clinically relevant cobalt nanoparticles and ions on macrophages in vitro". *Biomed. Mater.* 4 (2009) 25018.
6. AG Roca, MP Morales, KO Grady, CJ Serna. "Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors". *Nanotechnology* 17 (2006)2783.
7. B. Fenga, R.Y. Honga, L.S.Wanga, L. Guoc, H.Z. Li, J. Dingd, Y. Zhenge, D.G.Wei. "Synthesis of Fe₃O₄/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging". *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 328 (2008) 52.
8. Z Maa,b, Y Guana, H Liua "Superparamagnetic silica nanoparticles with immobilized metal affinity ligands for protein adsorption". *J. Magn. Magn. Mat.* 301 (2006) 469.
9. A Verma, F Stellacci "Effects of Surface properties on Nanoparticle Cell interactions". *Small* 6 (2010) 12.

Capítulo 8

Conclusiones finales y perspectivas

En este trabajo de tesis se ha avanzado en la obtención de biomateriales basados en SiP. Se ha partido de la premisa de fabricar sistemas híbridos SiP y metal/óxido de metal mediante técnicas electroquímicas. El objetivo de obtener sistemas híbridos ha sido el de dotar al SiP de funcionalidades extra, o bien de aprovechar las propiedades propias del SiP para la fabricación de nano estructuras con aplicaciones biomédicas. Para llevar adelante este estudio ha sido necesario caracterizar no sólo físicamente el material de partida (SiP), sino hacerlo de manera química en un medio semejante al biológico. También ha sido necesario buscar los parámetros de optimización del proceso de electro-infiltración. Finalmente se han estudiado exhaustivamente estos materiales resultantes tanto desde un punto de vista físico y químico además de hacerse estudios preliminares en medios biológicos.

8.1 Conclusiones generales

- Para el desarrollo de dispositivos o aplicaciones basadas en SiP es precisa la pre caracterización de los parámetros de fabricación del SiP. Cada morfología de SiP requiere unos parámetros adecuados de fabricación y un tipo específico de silicio cristalino de partida.
- Existe una correlación entre la nano estructuración de la superficie del SiP con su *mojado de la superficie*. La alta interacción entre líquido y superficie del SiP produce que el régimen de mojado que se da a lugar sea el, comúnmente denominado, de Wenzel. A partir del análisis topográfico de las nano

estructuras presentes en la superficie ha sido posible calcular el parámetro de rugosidad Wenzel, en buen acuerdo con el calculado a partir de la medida del ángulo de contacto.

El estudio de este aspecto ha permitido correlacionar la nano estructura y la química superficiales del SiP con un fenómeno macroscópico como es el *mojado de la superficie* a partir de modelos bien establecidos

- El SiP tiene propiedades que dependen fuertemente de su estado químico. El entorno en el que se encuentra el SiP es determinante en la tasa de oxidación y en cómo se modifican dichas propiedades. Un incremento de la oxidación induce un incremento considerable del mojado de la superficie, debido principalmente a la formación de grupos superficiales hidroxilo y a la desaparición de grupos Si-H. La formación de los grupos hidroxilo observada genera la aparición de una emisión luminiscente fotoexcitada.
- El estudio de la degradación del SiP en diversos entornos líquidos ha permitido conocer más profundamente la respuesta de este material a diversos tratamientos y bajo diversos entornos de interés en biomedicina. La caracterización de la cinética de oxidación del SiP en un medio fisiológico de cultivo celular ha permitido conocer la estabilidad química superficial de este material en el mismo. También se ha estudiado la aparición y evolución de luminiscencia fotoexcitada en el rango visible derivada de la oxidación del SiP en estas condiciones.
- Se han estudiado los parámetros que permiten optimizar el proceso de electrodeposición de Co y Fe en el interior de la estructura del SiP. También se han caracterizado exhaustivamente los sistemas híbridos obtenidos por estos procedimientos.
- El Co ha demostrado ser un metal relativamente sencillo de infiltrar y que mantiene gran parte de su carácter metálico y de sus propiedades magnéticas en el proceso.

Las estructuras híbridas SiPCo obtenidas presentan magnetismo intenso. La cantidad de material y por tanto la imanación de estas estructuras puede ser controlada mediante la adición de Co. Además la matriz de SiP puede darle a

la estructura un efecto protector frente a la oxidación del Co en contacto con la atmósfera y a una eventual pérdida del magnetismo.

- El Fe por otro lado ha demostrado ser más difícil de infiltrar, además de hacerlo en una estructura y estado de oxidación indefinidos. El Fe de la estructura híbrida puede formar parcialmente agregados Fe-Si amorfos con el Si de la matriz.

Las estructuras híbridas SiPFe no presentan un magnetismo relevante, debido a que el Fe de la estructura forma agregados amorfos con un estado de coordinación indefinido. Esto genera que no aparezca un orden magnético apreciable en estas estructuras. Mediante tratamiento térmico el Fe presente en el material híbrido adquiere estructura y pasa a formar fases más estables de óxidos de Fe (maghemita/ hematita).

- La fabricación de estructuras híbridas SiPAu mediante reacciones de desplazamiento permite fabricar capas de Au enraizadas en la estructura del SiP mesoporoso. El control del tiempo de reacción permite la obtención de Au nano estructurado sobre la superficie del SiP.

Tanto la formación de complejos de Au como la electrodeposición catódica permiten un control preciso en la fabricación de estructuras híbridas. Mediante la hibridación de SiP macroporoso y Au es posible obtener nano estructuras ordenadas de Au con propiedades plasmónicas. Se han estudiado las dimensiones óptimas para estas nano estructuras, de tal manera que presenten una absorción clara y localizada de la luz en el rango visible. Se ha probado que la absorción localizada de la luz observada es sensible a cambios químicos en el entorno físico de las estructuras.

- A partir de Sistemas híbridos SiPCo se han obtenido partículas multifuncionales que presentan una alta viabilidad en cultivo con células mesenquimáticas humanas. Las partículas poseen luminiscencia fotoexcitada visible a corto y medio plazo, así como propiedades magnéticas.

8.2 Perspectivas y líneas futuras

En el presente trabajo se ha avanzado en la comprensión de la interacción del SiP con el agua y en los mecanismos que permiten su mojado. Este estudio puede servir de base para profundizar en los mecanismos de interacción entre este material y los tejidos biológicos. De la misma manera se espera que la cinética de su degradación *in vitro* sea de utilidad para futuros estudios sobre la degradación *in vivo*. La comprensión de la forma en que este material es degradado y metabolizado es esencial para una mejor disposición a la hora de desarrollar nuevas aplicaciones en biomedicina. En este sentido sería importante caracterizar químicamente no sólo el SiP como se ha hecho, sino el medio líquido en contacto con el substrato. Esto conduciría a conocer mejor el proceso global entre el substrato y el entorno y las reacciones químicas implicadas.

Por otro lado, el método utilizado en este trabajo para la electrodeposición de los metales estudiados, bien puede aplicarse a la electrodeposición de otro tipo de metales o elementos sobre SiP. En el caso de sistemas de lámina delgada, la electrodeposición además permitiría un control preciso del grosor de las láminas. Variando el tipo de SiP de base y controlando la morfología y tamaño de los poros sería posible crear nanoestructuras metálicas/metal óxido, similares a las obtenidas con Au para otros materiales. En el caso concreto del Co podrían ser utilizadas en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de memoria.

El estudio de los sistemas SiPFe merece, en particular, una atención más profunda para entender la ausencia de magnetismo en las muestras obtenidas; debido a que está en aparente contradicción con observaciones estructurales. La aplicación de tratamientos posteriores podrían ayudar en este sentido y nuevos análisis físicos y estructurales son necesarios. En el caso del Fe se puede esperar que si los tratamientos térmicos favorecieron la cristalización de fases con orden magnético, éstos puedan ser la clave para desarrollar partículas magnéticas de SiPFe. Este tipo de partículas tendría más opciones, en principio, de ser candidatas para desarrollar aplicaciones *in vivo*, debido a la mayor biocompatibilidad de los óxidos de Fe (en concreto de la maghemita y hematita) con respecto a las estructuras de otros metales.

La fabricación de estructuras de Au mediante electrodeposición en plantillas de SiP es un método prometedor para el desarrollo de dispositivos plasmónicos de estado

sólido. Debido al control en la fabricación, este método permitiría optimizar las dimensiones de las estructuras para la fabricación de un sensor basado en la absorción de la luz por la resonancia de plasmón. Sin embargo, es necesario optimizar los métodos de limpieza de las estructuras, con el fin de evitar la agregación de sustancias procedentes de la síntesis, que interfieran con los tratamientos posteriores de biofuncionalización. De hecho, los fenómenos de absorción por plasmones en este tipo de estructuras han permitido ya observar fenómenos de efecto Raman resonante (SERS) (figura 8.1). Es de esperar que la simulación de las propiedades ópticas a partir de las estructurales sea una herramienta útil en el desarrollo de estructuras optimizadas. Otra ventaja que tienen estos sistemas, es que combinan las propiedades plasmónicas con una alta superficie específica y con un soporte sólido. Todo ello hace de estos sistemas buenos candidatos para desarrollar sensores de estado sólido, con la posibilidad de realizar adaptaciones *multiarray*. Por otro lado, las propiedades plasmónicas del Au, junto con las semiconducturas del Si, podrían convertir estos sistemas híbridos en una plataforma ideal para el desarrollo de células solares o de dispositivos catalizadores activados por radiación visible.

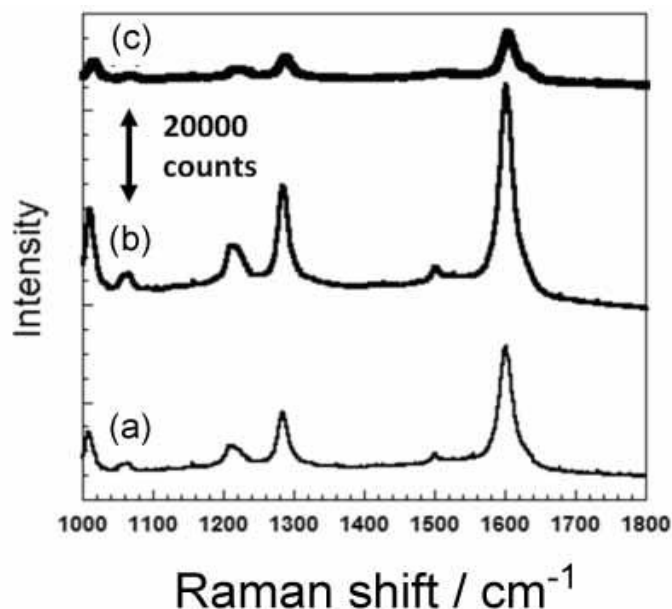


Figura 8.1. Espectro Raman resonante de 4-4' biperidina adsorbido sobre nano estructuras de Au de a) 900, b) 600 y c) 300 nm de longitud como las estudiadas en el Capítulo 6. Imagen cedida por el Dr.

Kazuhiro Fukami (Universidad de Kyoto).

En lo que respecta a las partículas de SiPCo, puede decirse que se tienen elementos suficientes como para diseñar una herramienta útil en la investigación biomédica, que

permita tanto un seguimiento óptico como la manipulación directa de las partículas mediante campos magnéticos (Figura 8.2). La funcionalización de estas partículas, ensayada en un principio tan sólo mediante PEG (dotación de *hidrofilicidad*), permitiría añadir funcionalidades extra a estas partículas mediante conjugación selectiva, o la carga de los poros con distintos fármacos. Es de suponer que en ensayos a largo plazo, el efecto protector de la matriz no sea suficiente para contrarrestar la citotoxicidad del Co. Por ello, se hace necesario seguir investigando en el proceso de infiltración de Fe y en la obtención de los sistemas híbridos, magnéticos y multifuncionales de SiP-Me/O.

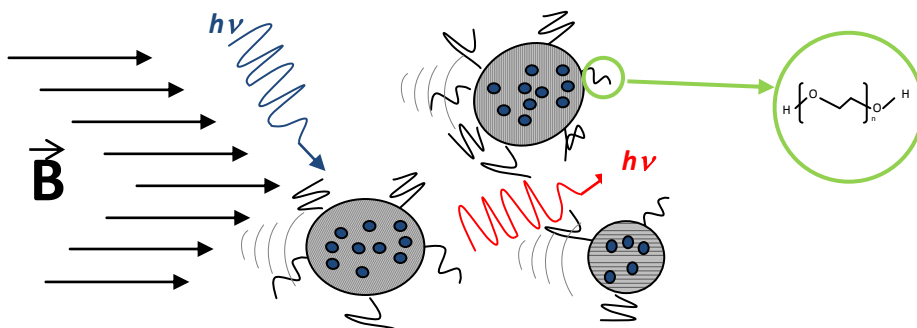


Figura 8.2. Representación figurativa de la multifuncionalidad de las partículas de SiP sintetizadas.

ANEXO I. Procedimiento experimental para la fabricación de matrices mesoporosas de SiP para la electrodeposición de estructuras de Au.

Condiciones para la obtención de matrices [1]

El silicio utilizado para la fabricación es Si (100), tipo n altamente dopado (resistividad 0.01-0.02 Ωcm). Los sustratos se someten a lavados en agua ultrapura y acetona bajo ultrasonidos durante 5 minutos cada uno. A continuación son sumergidos 10 min en HF al 5% vol. en agua para eliminar la capa de óxido pasivante.

La anodización se lleva a cabo con un electrolito al 6% de HF en agua, 3000 ppm del surfactante NCW-1001 (Waco Chemicals Japan) y un agente oxidante, (KMnO_4 8mM). La condiciones de corriente son 35 mA/cm² y el tiempo depende de la profundidad de poro deseada. Se ha estimado que la velocidad de formación de los poros en estas condiciones es 1.3 $\mu\text{m}/\text{min}$. En la figura I.1 se muestran matrices de SiP macroporoso obtenidas por este procedimiento para distintos tiempos de anodización.

Obtención del electrolito de Au [1]

El electrolito se obtiene a partir de HAuCl_4 en concentración 10 mM (la disolución óptima) junto a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y Na_2SO_3 , ambos en concentración 42 mM respectivamente. Esta disolución genera complejos tiolados $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ con un mayor potencial de reducción que los complejos clorados AuCl_4^- .

Condiciones de la electrodeposición de Au y proceso de obtención [1]

La electrodeposición se lleva a cabo en condiciones de oscuridad, a temperatura ambiente y con una densidad de corriente de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tratamientos posteriores

Para la obtención de las plantillas de Au, las matrices son disueltas en una disolución básica al 25% en peso de hidróxido de tetrametilamonio a 90°C para acelerar la disolución.

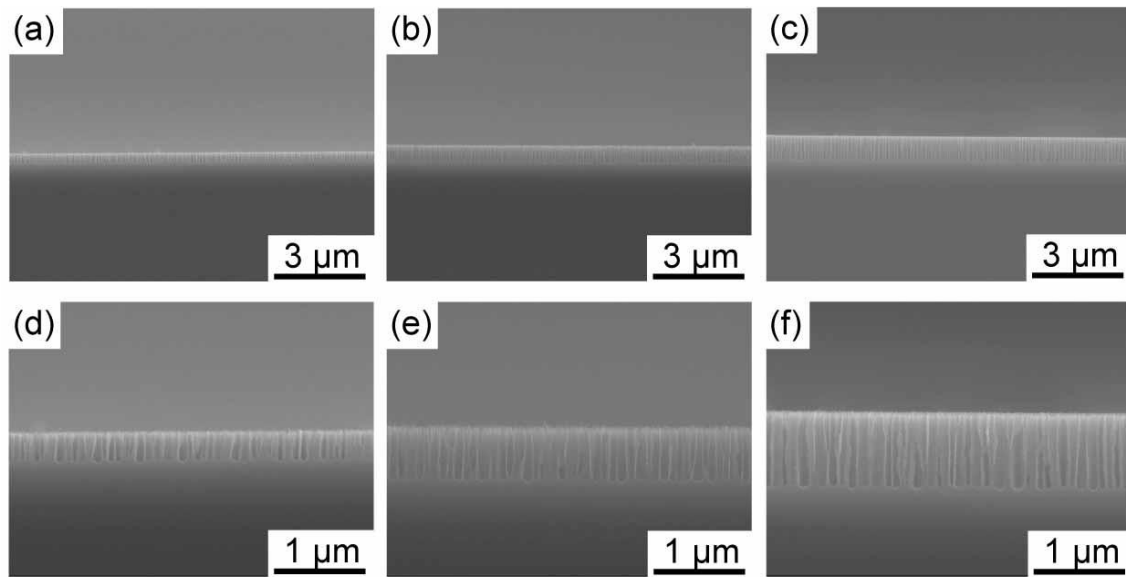


Figura I.1. Sustratos de SiP macroporoso utilizados para la electrodeposición de Au. Las imágenes corresponden a un ejemplo de una matriz obtenida a 35 mA/cm^2 , en la disolución específica (ANEXO III) y a partir de Silicio tipo n altamente dopado. Las imágenes corresponden en orden a tiempos de anodización de 15, 30 y 45 segundos . Imágenes cedidas por el Prof. K Fukami (Univ. Kyoto).

ANEXO II. Simulaciones de los espectros de Resonancia de Plasmón de Superficie en estructuras de Au

Se ha partido de la teoría de Mie para el cálculo de la absorción de radiación por nano partículas metálicas. Se ha tenido igualmente en cuenta la ampliación de ésta realizada por Gans para el caso particular de esferoides (bastones) aleatoriamente dispuestos respecto a la dirección de la radiación incidente (ver Capítulo 6). El coeficiente de extinción en la aproximación dipolar se puede calcular mediante:

$$\gamma = \frac{2\pi NV \varepsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_i \frac{\left(\varepsilon_C / P_i^2\right)}{\left(\varepsilon_R + \frac{1 - P_i}{P_i} \varepsilon_m\right)^2 + \varepsilon_C^2}$$

Siendo N la densidad de partículas por unidad de volumen, V el volumen de cada partícula, λ la longitud de onda de la luz incidente; ε_m , ε_R y ε_C las constantes dieléctricas del medio circundante y las constantes real y compleja del metal que compone las partículas, respectivamente. Los coeficientes P_i son los factores de despolarización que dependen de los parámetros espaciales de los elipsoides en función de los tres ejes. En el caso de bastones con simetría cilíndrica los parámetros para los ejes X-Y son iguales ($B=C$) y para relaciones de aspecto importantes mucho menores que el longitudinal ($B=C < A$). En estas condiciones los factores de despolarización se expresan en función de la elipticidad, e ($e = (1 - (B/A)^2)^{1/2}$), mediante:

$$P_A = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right]$$

$$P_B = P_C = \frac{1 - P_A}{2}$$

La función dieléctrica del Au se ha obtenido en el rango óptico interpolando a partir de valores obtenidos por [2]. Los valores utilizados se muestran en la figura 1. Las constantes dieléctricas del medio se han obtenido a partir de las relaciones con las constantes ópticas:

$$\varepsilon_R = n^2 - \kappa^2$$

$$\varepsilon_C = 2n\kappa$$

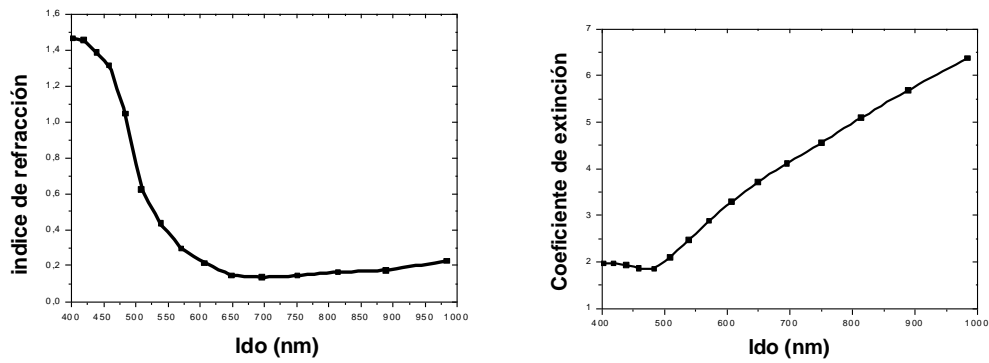


Figura 1. Índice de refracción y coeficiente de absorción del Au obtenido a partir de [2] e interpolado para el cálculo de la absorción.

Cuando se evalúa el efecto de la polarización preferencial de los modos, se ha utilizado una pequeña modificación del modelo. Se ha aplicado un factor de peso (α) a cada uno de los coeficientes de polarización. Este coeficiente varía entre 0 y 1. Debido a la simetría tomaremos el mismo valor para los transversales y al longitudinal se le multiplica por el factor $1-\alpha$:

$$P'_A = (1 - \alpha)P_A$$

$$P'_{B-C} = \alpha P_{B-C}$$

1. K Fukami, ML Chourou, R Miyagawa, A Muñoz-Noval, T Sakka, M Manso-Silván, RJ Martín-Palma, YH. Ogata. "Gold nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy, prepared by electrodeposition in porous silicon". *Materials*. 4 (2011) pendiente de publicacion.
2. PB Johnson, RW Christy. "Optical constants of noble metals". *Phys Rev B* 6 (1972) 4370.