



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”

Estudio de ondas longitudinales en medios porosos

Tesis presentada por

Ing. Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda

para obtener el grado de

Maestría en Ciencias

(en la especialidad de Ciencia de Materiales)

Dirigida por

Dr. Luis Octavio Meza Espinoza

Dr. J. Jesús Arriaga Rodríguez

Puebla, México
Mayo 2016

©2016 - Ing. Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda

Derechos Reservados

Agradecimientos

Agradezco los Doctores Jesús Arriaga y Octavio Meza, que como asesores me orientaron, supervisaron y dieron seguimiento a este trabajo. También agradezco su amistad y confianza brindada.

Agradezco al Instituto de Física Luis Rivera Terrazas por las facilidades que he recibido durante mi estancia de maestría y el apoyo que han brindado para el término de esta tesis, también a los Doctores Rutilo Silva, Miguel Gracia, María Eugenia Mendoza por las facilidades, apoyo y acceso a los equipos de medición.

De la misma forma agradezco a los Doctores Alfredo Díaz de Anda, Julio Villanueva Cab y Felipe Pérez Rodríguez por el seguimiento y tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

Un agradecimiento muy especial a mis padres y hermanos, ya que sin su apoyo, comprensión, paciencia y ánimo no podría haber culminado esta etapa tan importante.

A mis amigos y compañeros les agradezco el apoyo que me han brindado durante este tiempo, su comprensión y sobre todo su compañía en los buenos y malos momentos. Gracias Iván, Maritza, Javier, Jacob, Prihel y Marcela.

El desarrollo de este trabajo fue posible gracias al apoyo económico de CONACyT otorgada mediante la beca de maestría; a la Vicerrectoría de Investigación de Estudios y Posgrado de la Benémerita Universidad Autónoma de Puebla por el apoyo recibido a través del proyecto “Estudio de ondas acústicas longitudinales en medios porosos saturados”.

Para finalizar gracias a todas las personas que conocí durante el transcurso de esta etapa.

*Dedicado a mis padres,
a mis hermanos,
y a mis amigos incondicionales.*

Estudio de ondas longitudinales en medios porosos

Resumen

El estudio de la propagación de ondas elásticas en materiales porosos infiltrados con fluidos es de gran interés debido a que las propiedades elásticas de este tipo de sistemas incluyen un conjunto de problemas físicos como, difusión de un fluido a través de una matriz elástica, dispersión y atenuación de la velocidad acústica y quizás lo más importante: la observación de dos modos longitudinales. La teoría de poroelasticidad fue desarrollada por Biot en 1956, la cual predice la propagación de una segunda onda longitudinal o también llamada onda lenta, considerando las propiedades físicas del sólido que forma la estructura porosa y el fluido infiltrado en ella. Cabe señalar que este segundo modo longitudinal se ha observado en muy pocos reportes experimentales. En este trabajo se estudia la propagación de ondas elásticas en monocapas de silicio poroso (SiP) infiltradas con fluidos. Con este propósito, se fabricaron tres diferentes muestras de SiP mediante el método de anodización electroquímica. Las muestras tienen la misma porosidad, solo el espesor difiere entre ellas. Mediante la caracterización óptica se pudo determinar el índice de refracción y la porosidad haciendo uso del modelo de Bruggeman. Los estudios acústicos se realizaron con un par de transductores cuyo rango de operación está alrededor de 1GH y un Analizador de Redes Vectorial, por sus siglas en inglés VNA (Vector Network Analyzer). Con ello se determinó la dependencia de la velocidad longitudinal con la porosidad cuando los poros están llenos de aire, infiltrados con etanol y con etilenglicol. La respuesta acústica de las monocapas de SiP infiltradas con etanol y con etilenglicol presenta una dependencia de la velocidad longitudinal con la densidad del fluido infiltrado. El análisis teórico se realizó mediante el método de la matriz de transferencia (MMT) y al comparar los resultados con la ecuación que describe a la onda rápida de la teoría de Biot y los resultados experimentales, estos están en muy buen acuerdo.

Study of longitudinal waves in porous media

Abstract

The study of the elastic waves propagation in fluid-filled porous media is of great interest because the properties of these systems involve a set of physical problems such as fluid diffusion, dispersion and attenuation of the wave velocity, and perhaps the most important: the observation of two longitudinal modes. The theory of poroelasticity developed by Biot in 1956, predicts another longitudinal wave whose velocity is lower than the classical longitudinal wave. According to this model, the velocity of this slow wave depends on the pore shape and on the velocity of sound in the fluid. It is important to highlight that the second longitudinal mode has been observed in a very few experimental reports. In this work, we study the propagation of elastic waves in porous silicon monolayers (SiP) infiltrated with three different fluids (air, ethanol and ethylene glycol). For this purpose, three different samples were synthesized by electrochemical anodization method. These samples have the same porosity but different thicknesses. We use optical characterization to determine the refractive index, as well as the porosity with the help of Bruggeman's model. The acoustic characterization was performed with a pair of transducers whose operating range is around 1GHz, using a vector network analyzer (VNA). The acoustic response of SiP infiltrated with air, ethanol and ethylene glycol exhibit a dependence on the longitudinal velocity and fluid density. The acoustic response was analyzed theoretically using the matrix transfer method with the Biot model. The numerical solutions of both models coincide extremely well with the experimental results.

Participación en eventos

- Estudio de ondas longitudinales en medios porosos, S. J. Gutiérrez , J. Arriaga, O. Meza, Z. Lazcano, LVIII Congreso Nacional de Física y Congreso Latinoamericano de Física, Mérida Yucatán, México (del 5 al 9 de Octubre de 2015).
- Estudio de ondas longitudinales en medios porosos, S. J. Gutiérrez , J. Arriaga, O. Meza, Z. Lazcano, Seminario de estudiantes del IFUAP, Puebla Puebla, México (1 de Marzo de 2016).

Índice general

1. Introducción	1
2. Poroelasticidad: Teoría de Biot	5
2.1. Características de la Teoría de Biot para un medio poroso	5
2.2. Esfuerzo y deformación en medios porosos	6
2.3. Formulación y solución de las ecuaciones de movimiento	11
3. Silicio Poroso	17
3.1. Antecedentes del Silicio Poroso	17
3.2. Formación del Silicio Poroso	18
3.3. Morfología del Silicio Poroso	21
3.4. Parámetros de la formación del Silicio Poroso	21
3.5. Arreglo experimental para la fabricación de Monocapas de Silicio Poroso . .	22
4. Caracterización de las monocapas	25
4.1. Espesor y porosidad	25
4.2. Índice de refracción del SiP y Si cristalino	29
4.3. Teoría de medio efectivo en monocapas de SiP	31
4.4. Caracterización acústica	33
4.5. Transmisión acústica dependiente de la porosidad	35
5. Resultados, análisis y discusión	39
5.1. Transmisión Acústica	40
6. Conclusiones	49
Bibliografía	51

Capítulo 1

Introducción

Las ondas acústicas son ondas mecánicas, las cuales necesitan de un medio material para propagarse, y lo hacen debido a las vibraciones de los átomos en el medio. En un fluido estas ondas son del tipo longitudinal ya que la dirección de las variaciones de presión está en la dirección en la que se propaga la onda, mientras que en un sólido existen además de un modo longitudinal, dos modos transversales, en la que la dirección de las vibraciones son perpendiculares a la dirección de propagación de la onda.

La física de la propagación de ondas acústicas en medios porosos saturados ha generado gran interés en muchos investigadores, pues se han observado propiedades acústicas totalmente diferentes en este tipo de medios porosos saturados con líquidos y con gases. Se han propuesto diversas teorías para relacionar la velocidad acústica de propagación y la atenuación de las ondas en medios porosos, con las propiedades físicas del sólido que forma la estructura porosa y el líquido infiltrado en ella [1–6].

La propagación de ondas ultrasónicas a través de materiales porosos cuando la longitud de onda es mucho mayor que el tamaño de las in-homogeneidades, puede estudiarse en términos de la teoría de Biot [4,5]. La predicción fundamental de esta teoría es la existencia de una segunda onda longitudinal (o de compresión) que se propaga a una velocidad mucho menor que la velocidad de propagación de la onda en el fluido, por lo que suele llamarse onda “lenta”. En esta teoría se derivan expresiones para la velocidad de propagación, tanto de la onda transversal como de la onda longitudinal en términos de las constantes elásticas del sólido y del fluido.

La teoría de poroelasticidad fue propuesta primero por Biot en 1935, y en 1941 [6, 7]; después retomada por Gassmann en 1951 [8]. El mismo Biot reformuló su teoría

en varias ocasiones [4–7, 9, 10], pero no fue sino hasta 1980 que se consiguió la primera evidencia experimental del aspecto más importante de esta teoría, cuando Plona reportó la observación de la segunda onda longitudinal u onda lenta al estudiar un sistema de perlas de vidrio sinterizadas a las que se les infiltró agua [11]. La identificación experimental de la onda lenta por Plona están en buen acuerdo con los resultados obtenidos de la predicción teórica hecha por Berrymann en el mismo año utilizando la teoría de Biot [12].

Desde entonces, y debido al interés generalizado en los materiales de este tipo, se han publicado varios trabajos en relación a la propagación de ondas acústicas en diferentes tipos de materiales porosos (materiales compuestos con interés arquitectónico, sedimentos marinos, rocas sedimentarias, arenas, huesos, etc.). Sin embargo, esta segunda onda longitudinal se ha observado experimentalmente en muy pocos casos [11, 16, 70].

En 1988 Klimentos y McCann concluyeron que era poco probable que la onda lenta predicha por la teoría de Biot pudiera observarse en medios naturales, como lo son las rocas formadas de granos de arena sedimentados, ya que la onda según ellos se atenúa rápidamente debido a que los poros contienen partículas de arcilla [13]. Sin embargo, en 1997 Kelder y Smeulders observaron esta onda en rocas sedimentadas saturadas con agua [14]. Por otro lado, Gurevich *et al.* reportaron en 1999 un estudio experimental que confirmó que la teoría de Biot describe adecuadamente el comportamiento de los materiales porosos a frecuencias ultrasónicas [15]. Incluso se ha estudiado la aplicación de esta teoría a la propagación de ondas ultrasónicas en huesos esponjosos o trabeculares, mostrando que la onda rápida predicha por la teoría de Biot corresponde a la onda que penetra en las trabéculas, mientras que la onda lenta se determina por la interacción entre las trabéculas y el fluido [16].

Un material poroso que ha sido utilizado ampliamente en diversos campos de investigación es el silicio poroso (SiP). El SiP fue descubierto accidentalmente por Arthur Uhlir en los Laboratorios Bell a mediados de 1956 cuando intentaba desarrollar medios electroquímicos para moldear obleas de silicio usadas en circuitos micro-electrónicos [17]. Arthur Uhlir encontró que bajo condiciones apropiadas de corriente aplicada y composición de la solución en la que se encontraba el silicio, en vez de disolverse uniformemente, aparecían pequeños poros. Este resultado fue ignorado hasta la década de 1980 cuando Leigh Canham en Inglaterra descubrió la fotoluminiscencia del SiP [18, 19], lo que detonó el desarrollo de switches opto-electrónicos, displays [20] y espejos láser [21] basados en este material.

Las características únicas del material, como son: su gran área superficial específica

($> 220m^2/cm^3$), el tamaño controlado de los poros, la compatibilidad con las tecnologías convencionales de micro-fabricación con silicio, e incluso la facilidad para fabricarlo, han inspirado la investigación en diversas aplicaciones, que incluyen la fabricación de sensores químicos y biológicos [22, 23, 25, 26] .

El método para preparar multicapas de SiP es la anodización electroquímica, la cual consiste en la aplicación de una corriente eléctrica a una oblea de silicio cristalino tipo p o n dentro de una solución de HF y etanol. La porosidad está en función de la densidad de corriente mientras que el tiempo de aplicación de la corriente nos dicta el espesor de la capa obtenida. La concentración y composición del electrolito, la temperatura del proceso de anodización electroquímica, la corriente aplicada y el tiempo de anodización, son parámetros que determinan el tamaño de los poros que puede ir desde unos cuantos hasta decenas de nanómetros [27]. Un control adecuado de los parámetros durante el proceso de crecimiento permite obtener capas de espesor, porosidad (o densidad de masa) y tamaño de poro específicos.

La posibilidad de controlar la porosidad y el tamaño de los poros ha dado lugar a la investigación del SiP infiltrado con líquidos. Por ejemplo, en el campo de la óptica desde 1995 se ha buscado la manera de reducir la pérdida en las guías de onda infiltrando acetona, metanol y propanol [28]. También se han investigado aplicaciones en el campo de la medicina como biosensor, e incluso como sistema para la liberación controlada de fármacos [29]. Por estas razones, en la presente tesis se estudiará la propagación de las ondas acústicas en monocapas de silicio poroso infiltradas con fluidos.

Objetivos

El Objetivo General de la presente tesis es el estudio de la propagación de ondas acústicas en monocapas de silicio poroso infiltradas con fluidos.

A lo largo del presente trabajo de tesis abordaremos los siguientes objetivos particulares:

1. Analizar teóricamente la propagación de las ondas acústicas en monocapas de silicio poroso.
2. Fabricar monocapas de silicio poroso con espesores y porosidades específicas.

3. Caracterizar mediante diferentes técnicas experimentales las monocapas de silicio poroso para obtener sus parámetros más importantes: grosor, porosidad e índice de refracción.
4. Infiltrar diferentes fluidos en los poros de las capas.
5. Caracterizar las capas de silicio poroso mediante la medición de la transmisión acústica.
6. Determinar la dependencia de la velocidad del sonido, tanto lenta como rápida, en función de la porosidad de las muestras y las propiedades de los fluidos infiltrados.
7. Analizar los resultados en el dominio temporal con el fin de observar la presencia de la segunda onda longitudinal, característica de estos sistemas.

El motivo por el cual se realizó este trabajo de tesis es la importancia que desde el punto de vista de la ciencia básica tiene el realizar estudios de propagación de ondas ultrasónicas en medios porosos. La tesis se encuentra estructurada de la siguiente manera: en el Capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos y la deducción de las ecuaciones de Biot para la onda rápida y lenta. En el Capítulo 3 se describe el material de estudio de esta tesis: el SiP; sus propiedades físicas, morfología y condiciones de fabricación, etc. En el Capítulo 4 se mencionan las técnicas de caracterización óptica y acústica, así como los métodos utilizados para medir los espesores y determinar la porosidad de las capas de SiP. También se describe el arreglo experimental utilizado para medir la transmisión acústica en las capas de SiP, se determina la dependencia de la velocidad longitudinal del sonido con la porosidad con los poros llenos de aire. En el Capítulo 5 se presentan los resultados experimentales y teóricos obtenidos de las capas de SiP infiltradas con los tres fluidos considerados en esta tesis, aire, etanol y etilenglicol. De estos resultados se identifica la velocidad rápida dependiente de la densidad del fluido infiltrado, y mediante el uso del método de la Matriz de Transferencia se hace un ajuste para determinar el valor de la tortuosidad, término que define a la velocidad lenta. Finalmente se dan las conclusiones generales de este trabajo.

Capítulo 2

Poroeelasticidad: Teoría de Biot

2.1. Características de la Teoría de Biot para un medio poroso

Hasta el momento existen diferentes teorías para describir las propiedades físicas de un sólido isótropo y para fluidos como medios independientes. Sin embargo, cuando se tienen medios porosos, en los que la fase porosa puede ser una estructura rígida o que solo consista en agregados de granos, y estos están infiltrados por algún fluido que sea compresible, como los fluidos Newtonianos, el análisis se vuelve más complicado; ya que hay que considerar la fase sólida y la fluida como si fueran un solo medio y no independientes. En la teoría de Biot se hace esa consideración y se propone la relación de esfuerzo-deformación [4]. Partiendo del Lagrangiano o de la Ley de Hook se obtienen las ecuaciones de movimiento que más adelante se tratarán. Esta teoría fue desarrollada en un inicio para describir el fenómeno macroscópico desde un punto de vista fenomenológico. Este enfoque significa que para dimensiones microscópicas el medio poroso puede ser considerado como un continuo; sin embargo, en recientes estudios de densidad ósea se han obtenido buenos resultados entre lo calculado y lo obtenido experimentalmente [41]. Las características que se han considerado para describir a un medio poroso microscópico o macroscópico son las siguientes [37]:

1. El medio poroso debe estar estructurado de tal forma que permita que todo el fluido infiltrado esté interconectado. Cualquier espacio vacío que esté sellado es considerado como parte del sólido.
2. Se define un elemento de volumen, el cual es pequeño en comparación con la longitud

de onda pero de magnitud mucho mayor que los poros del sistema. El elemento de volumen se describe como el promedio de los desplazamientos de la parte sólida $u(x, t)$, y del fluido $U(x, t)$.

3. El régimen en el que se trabaja es el linealmente elástico, esto significa que los desplazamientos son pequeños.
4. Para el sólido se tiene el módulo de compresibilidad y de corte mientras que para los fluidos solo se tienen el módulo de compresibilidad considerando que se comporta como un fluido Newtoniano, en los que no se presenta ninguna oposición al aplicar una fuerza de corte.
5. El sólido y el fluido son homogéneos e isótropos.

Si consideramos un medio elástico poroso infiltrado por un fluido en donde sus poros están interconectados estadísticamente y homogéneamente distribuidos, la porosidad se define como la razón entre el volumen de los poros V_f contenidos dentro del volumen del sólido V_b ,

$$\phi = \frac{V_f}{V_b}. \quad (2.1)$$

La transmisión de la onda acústica a través del medio poroso provoca que el fluido y el sólido se muevan simultáneamente, esto es considerado en la teoría de Biot [5].

2.2. Esfuerzo y deformación en medios porosos

El esfuerzo generado en un sólido elástico o en un fluido es debido a una fuerza tangencial o normal por unidad de área de material. Esta definición se puede aplicar a medios porosos, así que el esfuerzo es una fuerza que actúa sobre la estructura porosa o el fluido por unidad de área del medio poroso. Por consecuencia las componentes del tensor de esfuerzos para el fluido σ_{ij}^f , dependen de la porosidad ϕ y la presión p de la siguiente manera,

$$\sigma_{ij}^f = -\phi p \delta_{ij}, \quad (2.2)$$

donde la delta de Kronecker denota que en los fluidos no hay fuerzas de corte. Un caso similar aparece en los sólidos σ_{ij}^s , donde las componentes del tensor de esfuerzos debidos a

una compresión hidrostática están dados por,

$$\sigma_{ij}^s = -p\delta_{ij}. \quad (2.3)$$

El tratar de describir la trayectoria que pueden tener las partículas del fluido dentro de la estructura porosa no resulta trivial, aún más cuando se pretende describir desplazamientos microscópicos. Por ello, se consideraran los desplazamientos macroscópicos y las deformaciones promedios en un elemento de volumen mucho mayor que el tamaño medio de poro, pero mucho menor que la longitud de onda acústica, cuya propagación se desea estudiar. Los vectores de desplazamiento del sólido y el fluido se denotadan por u y U , cuyas componentes son u_1, u_2, u_3 y U_1, U_2, U_3 , respectivamente; mientras que las componentes del tensor de deformación se representan por e_{ij}^s y e_{ij}^f .

Se ha definido anteriormente la relación de esfuerzo-deformación para un sólido; sin embargo, para un medio poroso infiltrado por un fluido esta relación incluye las constantes elásticas de ambos medios. Adicionalmente consideramos el argumento termodinámico de la existencia de una función de energía interna por unidad de volumen. La existencia de esta función podría establecerse a partir de la primera ley de la termodinámica, que relaciona el cambio de la energía interna de un cuerpo (ya sea cinética o de deformación), con el trabajo hecho sobre él (mecánico o de calentamiento). Para el caso de procesos adiabáticos o isotérmicos Biot define la función de energía de deformación, para medios porosos como,

$$2W = \sigma_{11}e_{11}^s + \sigma_{22}e_{22}^s + \sigma_{33}e_{33}^s + 2\sigma_{12}e_{12}^s + 2\sigma_{13}e_{13}^s + 2\sigma_{23}e_{23}^s + \sigma_{ii}e^f, \quad (2.4)$$

donde $e^f = e_{kk}^f$. Por simetría, la deformación y el esfuerzo cumplen la igualdad $e_{ij} = e_{ji}$ y $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ respectivamente. Generalizando la ley de Hooke el número de coeficientes de elasticidad independientes en un medio anisótropo son 28; sin embargo, estos coeficientes se reducen cuando se trata de un medio isótropo. En este caso no importa en que dirección se aplique la fuerza, la deformación y el esfuerzo serán los mismos, no hay una dirección preferencial y como resultado se tienen solo tres coeficientes elásticos. En la teoría de Biot se introducen los coeficientes de elasticidad en la relación de esfuerzo-deformación para un medio poroso que son equivalentes a [4],

$$\sigma_{ij}^s = \left[(P - 2N)\theta^s + Q\theta^f \right] \delta_{ij} + 2Ne_{ij}^s, \quad (2.5)$$

$$\sigma_{ii}^f = (-\phi p) = Q\theta^s + R\theta^f. \quad (2.6)$$

En estas ecuaciones θ^s y θ^f son la dilatación de la estructura y del fluido, respectivamente. Los dos términos $Q\theta^f$ y $Q\theta^s$ son la dilatación del fluido debido al esfuerzo de la estructura porosa y la dilatación de la estructura debido a la variación de presión del fluido dentro del material poroso. El coeficiente Q es un coeficiente de acoplamiento y el coeficiente $P = A + 2N$, donde A y N son los coeficientes de Lamé.

Para evaluar y describir los coeficientes P , K , Q , y R , Biot propone los experimentos mentales, también llamados *gendaken experiments*, los cuales consisten en establecer una condición teórica para cada uno sin realizar observaciones, solo considerando su posible comportamiento con la finalidad de ayudar a comprender el fenómeno físico [39].

El primer experimento consiste en suponer que el material está sujeto a fuerzas de corte ($\theta^s = \theta^f = 0$). Así que se tiene,

$$\sigma_{ij}^s = 2Ne_{ij}^s, \quad (2.7)$$

$$\sigma_{ij}^f = 0.$$

Es claro que N es el módulo de corte del material y por consiguiente el módulo de corte de la estructura porosa; el fluido por naturaleza no presenta oposición a las fuerzas de corte.

En el segundo experimento se considera que la estructura está dentro de una envolvente flexible, a la cual se le aplica una presión hidrostática p_1 . La presión del fluido dentro de la envolvente es constante (p_0), como se muestra en la Figura 2.1. Con esta condición el experimento define al módulo de bulto o módulo de compresibilidad K_b de la estructura a una presión constante del fluido de la siguiente manera,

$$K_b = -p_1/\theta_1^s, \quad (2.8)$$

θ_1^s es la dilatación de la estructura, y la presión $-p$ es igual a los esfuerzos normales $\sigma_{11}^s, \sigma_{22}^s, \sigma_{33}^s$. En esta notación el módulo de compresibilidad para la estructura en vacío es K_b . Reescribiendo las ecuaciones (2.5) y (2.6) en términos de estas condiciones se tiene,

$$-p_1 = \left(P - \frac{4}{3}N \right) \theta_1^s + Q\theta_1^f, \quad (2.9)$$

$$Q\theta_1^s + R\theta_1^f = 0, \quad (2.10)$$

donde θ_1^f es la dilatación del aire en el material, la cual generalmente es desconocida.

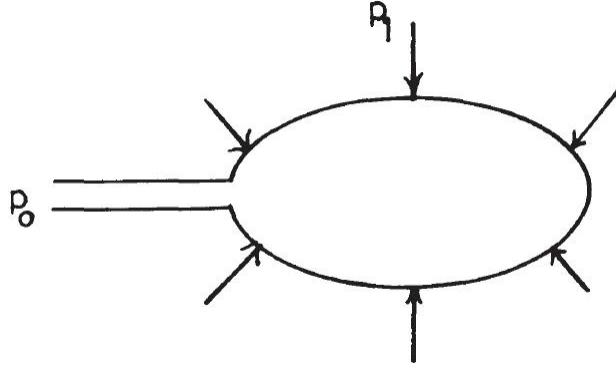


Figura 2.1: Representación esquemática de una estructura porosa la cual se encuentra dentro de una envoltura a la que se le aplica una presión hidrostática p_1 , mientras que la presión en el fluido que está dentro de la envoltura es p_0 [38].

En el tercer experimento, el material no está rodeado por una envoltura pero el medio es sometido a un incremento en la presión del fluido p_f . En la Figura 2.2 se muestra el esquema de la estructura deformada. El incremento en la presión se transmite a la estructura porosa como un esfuerzo, las componentes del tensor de esfuerzos para la estructura porosa dependen de la porosidad y de la presión que se está aplicando al fluido, esto se puede escribir mediante la siguiente expresión,

$$\tau_{ij}^s = -p_f(1 - \phi)\delta_{ij}. \quad (2.11)$$

Sustituyendo esta ecuación en la relación de esfuerzo-deformación del punto anterior se obtiene,

$$-p_f(1 - \phi) = \left(P - \frac{4}{3}N\right)\theta_2^s + Q\theta_2^f, \quad (2.12)$$

$$-\phi p_f = Q\theta_2^s + R\theta_2^f, \quad (2.13)$$

θ_2^s y θ_2^f son las dilataciones de la estructura porosa y del fluido respectivamente. El módulo de compresibilidad del sólido que conforma la estructura porosa lo podemos expresar como la razón de la presión que se ejerce al fluido y la dilatación que sufre la estructura de acuerdo con,

$$K_s = -p_f/\theta_2^s. \quad (2.14)$$

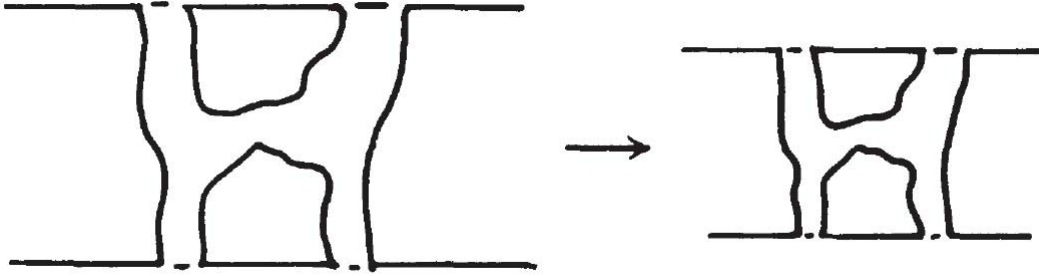


Figura 2.2: Representación esquemática del material sin envoltorio sometida a un incremento de presión [38].

En este experimento no hay variación en la porosidad, la deformación de la estructura es la misma, comportándose como si el material no tuviera poros, es decir, solo presenta un cambio de escala. El módulo de compresibilidad del fluido K_f es similar al de la estructura solo que en este caso se relacionan la presión y la dilatación del fluido de acuerdo con,

$$K_f = -p_f/\theta_2^f. \quad (2.15)$$

Relacionando las ecuaciones (2.8), (2.9) y (2.10) se obtiene,

$$1 = \frac{\left[\left(P - \frac{4}{3}N \right) - \frac{Q^2}{R} \right]}{K_b}, \quad (2.16)$$

si sustituimos las ecuaciones (2.14) y (2.15) en (2.12), obtenemos

$$(1 - \phi) = \left(P - \frac{4}{3}N \right) \frac{1}{K_s} + \frac{Q}{K_f}, \quad (2.17)$$

y al sustituir (2.14) y (2.15) en (2.13)

$$\phi = \frac{Q}{K_s} + \frac{R}{K_f}. \quad (2.18)$$

Los coeficientes elásticos P, Q y R se calculan a partir de las ecuaciones (2.16), (2.17) y (2.18). Estos coeficientes relacionan las propiedades físicas como la porosidad ϕ , el módulo de compresibilidad del fluido K_f , y el módulo de compresibilidad de la estructura porosa en el vacío K_b y de la fase sólida del medio K_s . Al igual que Biot determinó el sentido físico de estos coeficientes de elasticidad, también lo hicieron Gassman en 1951 [8], Stoll en 1974 [32], y Berryman en 1980 [12]; partiendo de los *gendaken experiments* con y sin

envolvente alrededor de la estructura. Las expresiones finales de estos coeficientes son las siguientes:

$$P = \frac{(1 - \phi) \left[1 - \phi - \frac{K_b}{K_s} \right] K_s + \phi \left(\frac{K_s}{K_f} \right) K_b}{1 - \phi - \left(\frac{K_b}{K_s} \right) + \phi \left(\frac{K_s}{K_f} \right)} + \frac{4}{3} N, \quad (2.19)$$

$$Q = \frac{\left[1 - \phi - \left(\frac{K_b}{K_s} \right) \right] \phi K_s}{1 - \phi - \left(\frac{K_b}{K_s} \right) + \phi \left(\frac{K_s}{K_f} \right)}, \quad (2.20)$$

y

$$R = \frac{\phi^2 K_s}{1 - \phi - \left(\frac{K_b}{K_s} \right) + \phi \left(\frac{K_s}{K_f} \right)}. \quad (2.21)$$

2.3. Formulación y solución de las ecuaciones de movimiento

En 1956 Biot obtuvo las ecuaciones de movimiento para un medio poroso a partir de las ecuaciones de Lagrange y de la relación esfuerzo-deformación [4]. El desarrollo se lleva a cabo empezando por la linearización de las ecuaciones de Navier-Stokes junto con las ecuaciones de la elasticidad. La teoría considera un elemento de volumen el cual debe ser mayor a las dimensiones de los poros, pero de menor dimensión que la longitud de onda con la que se hará el análisis. Al considerar la relación entre las dimensiones características del medio y la propagación, una consecuencia importante es que el campo de velocidades es el mismo que si el fluido fuese incompresible, así que se considerará que el flujo del fluido a través de los poros será del tipo Poiseuille o Newtoniano. En las ecuaciones de Lagrange se introduce el término de disipación tanto para la ecuación de la fase sólida como la fluida. La forma general de estas ecuaciones,

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial E_k}{\partial \dot{u}} \right] + \frac{dE_d}{d\dot{u}} = T_{s,i} + F_{s,i} = q_i^s, \quad (2.22)$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial E_k}{\partial \dot{U}} \right] + \frac{dE_d}{d\dot{U}} = T_{f,i} + F_{f,i} = q_i^f, \quad (2.23)$$

donde E_k es la densidad de energía cinética del medio poroso, E_d es la función de disipación, $T_{s,i}$ es la fuerza de inercia de un medio elástico o fuerza de elasticidad que actúa sobre el sólido por unidad de volumen, $T_{f,i}$ es la fuerza de elasticidad que actúa sobre el fluido por unidad de volumen, y $F_{s,i}$ y $F_{f,i}$ son las fuerzas externas que actúan sobre la fase sólida y del fluido, respectivamente. Se podría describir la energía cinética del medio poroso infiltrado por el fluido como la suma de las velocidades de la fase sólida como la del fluido

por separado; sin embargo, no estaríamos describiendo correctamente la energía del medio. Para describir correctamente el sistema, Biot expresa la energía cinética como una forma cuadrática de las seis velocidades generalizadas,

$$2T = \rho_{11} [\dot{u}_x^2 + \dot{u}_y^2 + \dot{u}_z^2] + 2\rho_{12} [\dot{u}_x\dot{U}_x + \dot{u}_y\dot{U}_y + \dot{u}_z\dot{U}_z] + \rho_{22} [\dot{U}_x^2 + \dot{U}_y^2 + \dot{U}_z^2]. \quad (2.24)$$

Los términos ρ_{11} , ρ_{22} y ρ_{12} están relacionados con la densidad del sólido ρ_s y la densidad del fluido ρ_f mediante las siguientes relaciones,

$$\rho_{11} = (1 - \phi)\rho_s - \rho_{12}, \quad (2.25)$$

$$\rho_{22} = \phi\rho_f - \rho_{12}, \quad (2.26)$$

$$\rho_{12} = -(\alpha - 1)\phi\rho_f, \quad (2.27)$$

estos parámetros dependen de la naturaleza y de la geometría del medio poroso y del fluido. Si suponemos que no hay movimiento relativo entre el fluido y el sólido, entonces,

$$u_x = U_x, \quad (2.28)$$

de tal forma que la energía cinética resulta ser,

$$2T = (\rho_{11} + 2\rho_{12} + \rho_{22})\dot{u}_x^2, \quad (2.29)$$

donde la masa total por unidad de volumen del sólido-fluido es igual a la suma de las densidades de masa correspondientes de cada medio, es decir,

$$\rho = \rho_{11} + 2\rho_{12} + \rho_{22}, \quad (2.30)$$

ρ_{11} y ρ_{22} representan la densidad masa total efectiva del sólido y del fluido respectivamente; mientras que ρ_{12} representa la densidad masa de acoplamiento entre el sólido y el fluido.

La función de disipación E_d depende del movimiento relativo entre la fase sólida y fluida, la cual está expresada en términos de las seis componentes de la velocidad. Para el caso de un medio isótropo, tenemos,

$$2E_d = b \left[(\dot{u}_x + \dot{U}_x)^2 + (\dot{u}_y + \dot{U}_y)^2 + (\dot{u}_z + \dot{U}_z)^2 \right], \quad (2.31)$$

donde el factor b se conoce como la resistencia al flujo, y este está relacionado con la permeabilidad ς , y con la porosidad ϕ mediante,

$$b = \frac{\mu_f \phi^2}{\varsigma} F(w), \quad (2.32)$$

μ_f es la viscosidad dinámica del fluido y $F(w)$ permite que el efecto de atenuación llegue ser más débil cuando el efecto pelicular de la viscosidad (*skin depth*) sea menor que el tamaño de poro cuando la frecuencia aumenta.

Sustituyendo los valores de la función de disipación E_d y la energía cinética T en las ecuaciones de Lagrange (2.22) y (2.23) se obtiene,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\rho_{11}u_x + \rho_{12}U_x) + b \frac{\partial}{\partial t} (u_x - U_x) = q_i^s, \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\rho_{12}u_x + \rho_{22}U_x) - b \frac{\partial}{\partial t} (u_x - U_x) = q_i^f. \quad (2.34)$$

Empleando las relaciones de esfuerzo-deformación (2.5) y (2.6), las ecuaciones dinámicas del movimiento, ecuaciones (2.33) y (2.34), en notación vectorial son:

$$N\nabla^2 \mathbf{u} + \nabla [(A + N)e + Q\epsilon] = \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\rho_{11}\mathbf{u} + \rho_{12}\mathbf{U}) + b \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{u} - \mathbf{U}), \quad (2.35)$$

$$\nabla [Qe + R\epsilon] = \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\rho_{12}\mathbf{u} + \rho_{22}\mathbf{U}) - b \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{u} - \mathbf{U}). \quad (2.36)$$

La solución de estas ecuaciones proporciona las propiedades de propagación de una onda acústica a través de un material poroso.

Para la solución del sistema se aplica el teorema de Helmholtz a los campos de desplazamiento \mathbf{u} y \mathbf{U} , de tal forma que la deformación elástica queda dividida en dos partes, una describe el cambio de volumen sin distorsión y la otra, la distorsión a volumen constante.

$$\tilde{u} = \nabla e + \nabla \times \omega, \quad (2.37)$$

$$\tilde{U} = \nabla \epsilon + \nabla \times \Omega.$$

De esta forma, aplicando el operador divergencia a las ecuaciones (2.35) y (2.36), se obtienen las expresiones que gobiernan la propagación de una onda longitudinal,

$$\nabla^2 (Pe + Q\epsilon) = \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\rho_{11}e + \rho_{12}\epsilon) + b \frac{\partial}{\partial t} (e - \epsilon), \quad (2.38)$$

$$\nabla^2 (Qe + R\epsilon) = \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\rho_{12}e + \rho_{22}\epsilon) - b \frac{\partial}{\partial t} (e - \epsilon).$$

Análogamente, aplicando el operador rotacional a ambas ecuaciones se obtienen las expresiones que gobiernan la propagación de una onda transversal,

$$N\nabla^2 \omega = \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\rho_{11}\omega + \rho_{12}\Omega) + b \frac{\partial}{\partial t} (\omega - \Omega), \quad (2.39)$$

$$0 = \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\rho_{12}\omega + \rho_{22}\Omega) - b \frac{\partial}{\partial t} (\omega - \Omega).$$

Las ecuaciones (2.38) y (2.39) se resuelven suponiendo que e, ϵ, ω y Ω toman la forma de onda plana,

$$e = C_1^l \exp[i(kx - wt)], \quad (2.40)$$

$$\epsilon = C_2^l \exp[i(kx - wt)],$$

$$\omega = C_1^r \exp[i(\kappa x - wt)], \quad (2.41)$$

$$\Omega = C_2^r \exp[i(\kappa x - wt)],$$

donde w es la frecuencia angular, κ y k son los vectores de onda transversal y longitudinal, respectivamente. Sustituyendo las soluciones en las ecuaciones (2.38) y (2.39) se obtienen los valores de κ y k que satisfacen las ecuaciones de movimiento. En el caso del modo longitudinal, sustituyendo los valores de e y ϵ en las ecuaciones de propagación (2.38) se obtiene una ecuación para w^4 ,

$$w^4 (\rho_{11}\rho_{22} - \rho_{12}^2) - w^2 k^2 (P\rho_{22} + R\rho_{11} - 2Q\rho_{12}) + \quad (2.42)$$

$$+ k^4 (RP + Q^2) + ibwk^2 (R + P + 2Q) - ibw^3 (\rho_{22} + \rho_{11} + 2\rho_{12}) = 0.$$

D.L. Johnson [31] supone que si se tiene un fluido no viscoso, el término $bF(w)$ es igual a cero. En el límite de altas y bajas frecuencias la atenuación puede incrementar o disminuir debido al efecto pelicular de la viscosidad (skin depth), si este llega a ser del orden del tamaño de los poros, a . Para ello se ha determinado una frecuencia crítica que está en función de las propiedades del fluido, la viscosidad μ_f y de la densidad ρ_f . Por debajo de esta frecuencia la onda lenta se atenuará rápidamente, y a frecuencias mayores la onda se propagará. La frecuencia crítica a la cual se da este cambio de comportamiento es,

$$w_c = 2\mu_f / \rho_f a^2. \quad (2.43)$$

En nuestro caso el tamaño de los poros es de $\sim 20nm$. Considerando la expresión anterior y las propiedades de los fluidos, el tamaño de los poros calculado resulta ser mayor que el valor antes mencionado; sin embargo, el análisis se realiza en el rango de ondas ultrasónicas, así que este efecto es despreciable como se ve a continuación.

A altas frecuencias ($w \gg w_c$) el efecto pelicular es mucho menor que el tamaño de poro, así que la atenuación tendrá poco efecto sobre las velocidades de los modos normales;

por lo que la ecuación (2.42) se reduce a,

$$w^4 (\rho_{11}\rho_{22} - \rho_{12}^2) - w^2 [k^2 (P\rho_{22} + R\rho_{11} - 2Q\rho_{12})] + k^4 (RP + Q^2) = 0. \quad (2.44)$$

La solución de la ecuación (2.44) proporciona dos soluciones distintas para w^2 , lo que presenta la propagación de dos modos distintos; es decir, la energía acústica se puede propagar con dos velocidades distintas dadas por,

$$V_{fast,slow}^2 = \left[\Delta \pm [\Delta^2 - 4(\rho_{11}\rho_{22} - \rho_{12}^2)(PR - Q^2)]^{1/2} \right] / 2(\rho_{11}\rho_{22} - \rho_{12}^2), \quad (2.45)$$

donde $\Delta = P\rho_{22} + R\rho_{11} - 2\rho_{12}Q$. Para dar un sentido físico a estos modos tomamos la consideración que hizo D. L. Johnson [42], la cual consiste en las siguientes aproximaciones:

viscosidad del fluido $\rightarrow 0$, lo cual nos lleva

$$K_f \ll K_s, K_b, N.$$

Tomando esto en consideración la ecuación (2.45) se simplifica, obteniendo las siguientes expresiones para el modo rápido (*onda rápida*) y el modo lento (*onda lenta*) [42],

$$V_{fast} = \left[\frac{K_b + \frac{4}{3}N}{(1 - \phi)\rho_s + (1 - 1/\alpha)\phi\rho_f} \right]^{1/2}, \quad (2.46)$$

$$V_{slow} = V_f / \sqrt{\alpha}, \quad (2.47)$$

siendo K_b el módulo de compresibilidad de la estructura porosa, N el módulo de corte de la estructura porosa, V_f la velocidad acústica en el fluido, ϕ la porosidad y α un término geométrico denominado tortuosidad. Este término refiere al recorrido total que tiene que hacer la onda a través de los poros del medio poroso, comúnmente se atribuye a la microarquitectura de la estructura porosa; siendo este término mayor a uno.

De la ecuación (2.47) se puede ver que la onda lenta se propaga a una velocidad menor que en el fluido. Teóricamente se puede predecir la existencia de este segundo modo longitudinal; sin embargo, en reportes experimentales se asegura que no es fácil observarlo debido a su baja intensidad y su rápida disipación.

El interés de este fenómeno nos ha llevado a estudiarlo en un medio que se pueda fabricar en el laboratorio, tal es el caso del SiP. En el siguiente capítulo se describen las características del material a trabajar (SiP) y su formación, también se describirán los parámetros que modulan el tamaño de poro, porosidad y espesor de las monocapas.

Capítulo 3

Silicio Poroso

3.1. Antecedentes del Silicio Poroso

Uno de los materiales que se pueden sintetizar en el laboratorio controlando sus propiedades morfológicas es el Silicio Poroso, el cual presenta propiedades ópticas y acústicas diferentes a las del silicio cristalino o amorfo. El silicio poroso fue descubierto en 1956 por Arthur Uhlir en Bell Telephone Laboratories. Al realizar ataque electroquímico de silicio con soluciones de ácido fluorhídrico observó la formación de una película delgada insoluble de color rojo [43]. En 1958 Dennis R. Turner investigó esta capa y observó que por encima de densidades de corriente críticas podía ocurrir un electropulido del silicio y que dicha densidad de corriente crítica, para un tipo específico de silicio, dependía de la temperatura y la concentración del ácido fluorhídrico [44]. El término Silicio Poroso (SiP) se empleó a principios de los 70's; sin embargo, su investigación y aplicación eran escasas debido a la rápida oxidación que sufre éste al estar a la intemperie convirtiéndolo en aislante [45]. Fue hasta principios los 90's cuando Canham reportó en estructuras de SiP de alta porosidad, fotoluminiscencia a temperatura ambiente, lo que despertó un amplio interés en la comunidad científica [18]. El incremento en los trabajos de investigación sobre el SiP permitieron determinar propiedades interesantes tales como el confinamiento cuántico que explica la fotoluminiscencia en la región visible [47] y la dependencia del índice de refracción con la porosidad. Posteriormente se reportó la electroluminiscencia en el SiP, por lo que se intentaron fabricar LEDs basados en SiP en diferentes longitudes de onda [48]. A partir del conocimiento de las propiedades ópticas como la absorción, reflexión y transmisión realizados antes de 1990 [49], se pudieron fabricar estructuras multicapas de

SiP que funcionan como filtros ópticos [50]. Las propiedades ópticas que presenta el SiP han generado un gran interés por investigar otras propiedades y usos de este material; por ejemplo, detector debido a la sensibilidad y rápida respuesta en tiempo real a la variación de la capacitancia al ser infiltrado por solventes polares [51]. Se han fabricado estructuras de SiP como los espejos de Bragg, películas de Fabry-Perot y microcavidades mediante la periodicidad de capas con diferente índice de refracción, las cuales han sido empleadas en biología y química como sensores [46].

Debido a la flexibilidad y relativa facilidad con que se pueden fabricar los sistemas multicapas en SiP, se han investigado gran diversidad de estructuras con solo tener un control en el voltaje y en la corriente aplicada. Sin embargo, la alta reactividad de la superficie del SiP al medio ambiente lo hace susceptible a la oxidación. Los enlaces Si-H son altamente reactivos al ambiente y fácilmente son sustituidos por los enlaces Si-O, por lo que se produce oxidación en la superficie de las paredes de los poros, induciendo a un cambio en el índice de refracción. Para evitar la oxidación generada por el medio ambiente, se opta por la oxidación térmica o la oxidación química, las cuales producen una oxidación controlada evitando que haya un cambio en el índice de refracción con el paso del tiempo. La primera técnica consiste en aumentar la temperatura a más de $600^{\circ}C$ dentro de una atmósfera de oxígeno controlada; y la segunda es a partir de oxidantes químicos suaves como el dimetil sulfóxido, benzoquinone o piridina en los que se sumerge la muestra de SiP [52]. En este trabajo las muestras no se sometieron a algún tratamiento de oxidación, ya que para la caracterización acústica la longitud de onda es mucho más grande que la utilizada para la caracterización óptica, siendo imperceptible este efecto.

3.2. Formación del Silicio Poroso

La forma y el tamaño de los poros pueden variar dependiendo de las condiciones iniciales de la oblea de Si a partir de la cual se obtiene el SiP. El Si es un material anisótropo, lo que permite variar la estructura y morfología de las capas porosas. Dado que la porosidad, profundidad y morfología pueden ser controladas mediante el tipo de oblea, corriente, y concentración del electrolito, este material es altamente sintonizable. Las obleas de Silicio se clasifican de acuerdo al tipo y concentración de dopaje:

Tipo p : muestras dopadas con impurezas trivalentes, cuya resistividad es del orden de $1\Omega cm$.

Tipo $p+$: muestras altamente dopadas con impurezas trivalentes con una resistividad del

orden de los $10^{-3}\Omega cm$.

Tipo n : muestras dopadas con impurezas pentavalentes, cuya resistividad es del orden de $1\Omega cm$.

Tipo $n+$: muestras altamente dopadas con impurezas pentavalentes, cuya resistividad es del orden de $10^{-3}\Omega cm$.

El método para fabricar el SiP consiste de una reacción electroquímica en la cual se coloca la oblea de Si cristalino dopada en un electrolito basado en ácido Fluorhídrico (HF), mientras se aplica una corriente externa. La reacción de formación depende de la disponibilidad de huecos en la interfaz electrolito-Si. Para realizar la reacción el sistema está conformado por la oblea de Silicio que tiene polarización positiva (ánodo), esta se pone en contacto con el electrolito basado en HF; dentro de este electrolito se tiene suspendido el electrodo de Platino (Pt) con polarización negativa (cátodo). Actualmente se pueden controlar perfectamente todos los elementos del sistema permitiendo que los resultados sean reproducibles. Esto permite que se puedan construir estructuras complejas de SiP. Sin embargo, los parámetros de formación se conocen con base empírica, mientras que el mecanismo de formación del silicio poroso después de años de debate todavía no es comprendido completamente.

La teoría más aceptada hasta ahora que describe la formación del SiP es la propuesta por Lehmann y Gösele [19]. De acuerdo a esta teoría, la disolución de los átomos en la superficie del Si involucra al enlace entre el silicio (Si) y el hidrógeno (H) en la superficie de la oblea, permitiendo que se formen enlaces covalentes Si-H en la solución electrolítica. Cuando un hueco alcanza la superficie saturada de hidrógeno, ver Figura 3.1-1, puede ocurrir el ataque a los enlaces Si-H por iones de fluoruro y formarse un enlace Si-F. Si este enlace es formado, debido al efecto de polarización, otro ión F puede incorporarse con mayor probabilidad, generando en el proceso una molécula H_2 y liberando un electrón dentro del electrolito. Este proceso se representa esquemáticamente en la Figura 3.1-2. La alta polarización inducida por los enlaces Si-F debilita los enlaces Si-Si que son fácilmente sustituidos debido a la gran electronegatividad del fluoruro; por lo tanto los átomos de Si son removidos de la superficie lo cual produce el crecimiento del poro. En la Figura 3.1-(3-4) se esquematiza la reacción mencionada. Los átomos restantes son nuevamente hidrogenados, como se muestra en reacción final en la Figura 3.1-5 y se repite el ciclo. Cuando un átomo de silicio es eliminado de la superficie deja un espacio que causa un cambio en la geometría de

la superficie. La distribución del campo eléctrico aplicado provoca un punto de nucleación, continuando con el ataque en estos puntos ya que las líneas del campo eléctrico se concentran ahí y son más intensas. Como consecuencia se produce una transferencia preferencial de huecos, amplificando la homogeneidad de la superficie que causa la formación gradual de la estructura porosa [53].

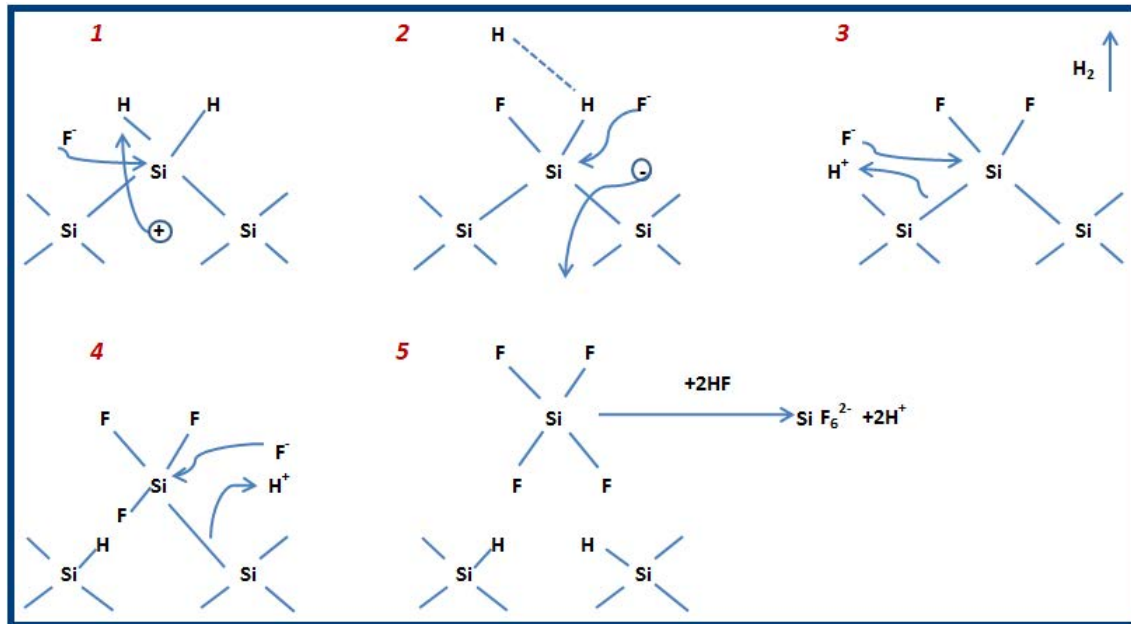
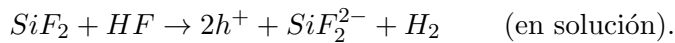
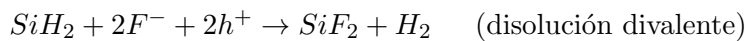


Figura 3.1: Reacción química para la formación del Silicio Poroso [19].

La reacción principal durante la formación del SiP es,



Existen modelos que describen la formación del SiP, podemos mencionar entre ellos el de Beale, el de confinamiento cuántico y el de la difusión limitada. El modelo de Beale considera que la capa de agotamiento del semiconductor es el parámetro que determina la distribución del campo eléctrico, y por ende la propagación de la formación del poro. Para ello, la presencia de huecos es indispensable y la propagación de los poros ocurre solo donde haya huecos disponibles [54]. El dopaje del silicio tipo *p* o *n* proporciona los huecos, y el tamaño de los poros será determinado por la concentración del dopaje en cada tipo de oblea.

3.3. Morfología del Silicio Poroso

El resultado de la anodización electroquímica es una estructura porosa, en donde las paredes de los poros mantienen la misma forma después del ataque, debido a que las reacciones electroquímicas tienen lugar en el fondo de los poros. Sin embargo, el tamaño del poro puede modificarse conforme se varía el tipo de oblea, la concentración del electrolito y la densidad de corriente. De acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC (por sus siglas en inglés International Union of Pure and Applied Chemistry) para la caracterización de los sólidos porosos de acuerdo al tamaño del poro, estos se clasifican en tres regímenes. Materiales microporosos son aquellos cuyo tamaño de poro es menor a los $2nm$; los mesoporosos tienen tamaño de poro entre los $2nm$ y $50nm$; y los materiales macroporosos contienen poros con tamaños mayores a los $50nm$.

3.4. Parámetros de la formación del Silicio Poroso

El proceso de la formación del silicio poroso es una mezcla complicada de factores químicos y electrónicos. La composición del electrolito, el tipo de dopante y concentración, el voltaje aplicado, la temperatura y la intensidad de la luz influyen en la fabricación de este material. Sin embargo, se ha notado que existen características generales, como el que los poros nuclean uniformemente y no con un orden particular sobre la superficie del silicio; a menos que la oblea tenga un patrón determinado. El flujo de la corriente es preferencial cerca de las partes inferiores de los poros; es decir, una vez formados los poros estos no se redistribuyen o reconstruyen.

Con el método electroquímico es posible obtener un amplio rango de tamaño de poros de SiP [23]. El dopaje de las obleas de Silicio cristalino tipo p (Si- p) determina el tamaño de los poros; cuanto menor sea la resistividad del Si- p se obtendrán poros más grandes [55], y mayores resistividades darán lugar a poros más pequeños [24]. Para este trabajo se utilizaron obleas de Si- p , cuya resistividad está entre $0 - 0,005\Omega cm$ y su espesor es de $500 - 550\mu m$. Debido a estas características se espera que el tamaño de poro de nuestras muestras se encuentre entre $14 - 20nm$.

La densidad de corriente aplicada determina la porosidad de la capa de SiP. A densidades de corriente baja se obtienen porosidades bajas, mientras que a densidades de corriente altas dan lugar a altas porosidades. La concentración del HF influye en la porosidad

de la muestra; a menores concentraciones mayor será la porosidad; a grandes tiempos de aplicación de corriente habrá un aumento en la porosidad en la superficie de la muestra, debido al tiempo de exposición al electrolito [56]. El tiempo de ataque influye en el espesor de las capas de SiP. Para obtener monocapas de gran espesor (del orden de micras) se deben tener largos tiempos de ataque electroquímico. Sin embargo, la concentración del electrolito puede variar haciendo que la porosidad cambie, para evitar esto, algunos autores han propuesto la variación de corriente conforme se realiza el ataque [56,65] o realizar pausas de corriente para dar tiempo a que se regenere el electrolito y así garantizar una porosidad homogénea en toda la capa [67].

3.5. Arreglo experimental para la fabricación de Monocapas de Silicio Poroso

Para la fabricación de las muestras se utilizaron obleas de Silicio cristalino tipo $p+$ impurificadas con Boro con las siguientes características: resistividad de $0-0.005 \Omega cm$, espesor de $500 - 550 \mu m$ y orientación cristalográfica [100]. Las obleas se cortaron y se sometieron a un riguroso procedimiento de limpieza que consistió en lo siguiente: las obleas se sumergen en una solución de etanol-agua desionizada a una proporción volumétrica 1 : 1 la cual se somete a un baño ultrasónico por 10 minutos; las muestras se sacan de la solución, se enjuagan con etanol y se dejan secar sobre una toalla de papel Kimtech poniendo en contacto la cara corrugada de la oblea. Posteriormente las obleas se someten a un baño para quitar el óxido de la superficie. Este consiste en sumergir las obleas en una solución de Ácido Fluorhídrico y agua desionizada con una concentración del HF del 10 % por 5 minutos y se enjuagan con suficiente etanol para retirar los residuos del HF de la superficie donde se realizará el ataque electroquímico.

Método de anodización electroquímica

La anodización electroquímica en un régimen galvanostático consiste en pasar una corriente eléctrica a través de un sistema, que contiene un electrolito formado por ácido fluorhídrico (HF, Merk KGA 40 %) y etanol con alta pureza (C_2H_5OH , J.T. Baker (99.98 %) en proporciones volumétricas 1 : 1.

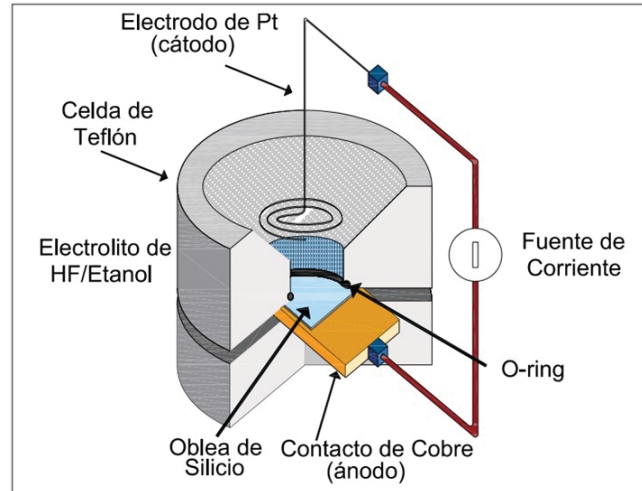


Figura 3.2: Esquema de la configuración de la celda de ataque electroquímico.

Para la fabricación de las monocapas utilizamos una celda fabricada de Politetrafluoroetileno (PTFE o teflón) que es resistente al HF. Entre el teflón y la oblea de Silicio se coloca un O-ring que hace presión entre ellos y evita que el electrolito se escape mientras la muestra es expuesta al HF. Una placa de cobre hace contacto con la oblea de silicio, siendo este el ánodo; el cátodo es un alambre de platino de diámetro $0,5\text{mm}$ en forma de espiral. En la Figura 3.2 se muestra un esquema de la celda utilizada, donde se puede ver el ánodo, el cátodo y la oblea de Si. Las terminales que provienen del cobre y del platino son conectadas a la fuente de corriente marca KEYTHLEY serie 2400C, la cual suministra la corriente deseada. Las obleas fueron sometidas a una corriente de 50mA variando el tiempo de exposición al ataque electroquímico, de entre 30 a 50 minutos, esto para obtener muestras de diferente espesor y misma porosidad. Todas las muestras fueron fabricadas a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se fabricaron tres muestras denotadas como A, B y C. La muestra A se sometió a 30 minutos de ataque electroquímico; la muestra B a 40 minutos de ataque y la muestra C a 50 minutos. De esta forma se obtuvieron espesores de $51.66\mu\text{m}$, $80.22\mu\text{m}$ y $100\mu\text{m}$, para las muestras A, B y C respectivamente. En el siguiente capítulo se explica la caracterización de las monocapas obtenidas con el procedimiento mencionado.

Capítulo 4

Caracterización de las monocapas

4.1. Espesor y porosidad

La porosidad de una monocapa se puede determinar a partir de mediciones de gravimetría o utilizando técnicas de caracterización óptica, mediante su espectro de reflectancia. En ambos métodos es necesario conocer el espesor de la capa porosa. El método de gravimetría es simple pero poco preciso, ya que se basa en una relación de masas de la oblea de silicio cristalino antes de someterse al ataque (m_1) y después (m_2) del ataque electroquímico, además de que se necesita conocer el volumen total de la región atacada. La porosidad P de una capa porosa se define como la relación de volumen de aire contenido en un volumen total, es decir,

$$P = \frac{V_{aire}}{V_{total}}. \quad (4.1)$$

De forma alternativa se puede definir,

$$1 - P = \frac{V_{Si}}{V_{total}}, \quad (4.2)$$

donde V_{Si} es el volumen del Si. La porosidad gravimétrica P_{grav} se calcula mediante la siguiente relación,

$$P_{grav} = \frac{m_1 - m_2}{V_{total} \cdot \rho_0}, \quad (4.3)$$

donde ρ_0 es la densidad de masa del Si cristalino, cuyo valor es de 2330 kg/m^3 . El volumen de la región atacada se puede aproximar al volumen de un cilindro $V_{total} = A \cdot d$, donde A es el área de la región atacada y d es el espesor de la capa. Si se retira la capa porosa y se

mide la masa del sustrato (m_3), el volumen total se puede expresar como,

$$V_{total} \cdot \rho_0 = m_1 - m_3, \quad (4.4)$$

por lo tanto si sustituimos esta expresión en la ecuación (4.3) se obtiene,

$$P_{grav} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}. \quad (4.5)$$

Considerado que el volumen de región atacada es equivalente a la forma de un cilindro se puede calcular el espesor de la capa porosa mediante

$$d = \frac{m_1 - m_2}{A \cdot \rho_0}. \quad (4.6)$$

Con este método se obtiene una porosidad estimada ya que las variaciones de masa son muy pequeñas, por lo que la medición que se haga dependerá de la precisión de la balanza que se utilice. En la Figura 4.1 se muestra esquemáticamente la oblea de Si cristalino antes del ataque, después del ataque y una vez que se ha removido la capa porosa. El método de gravimetría es destructivo, por lo que una vez removida la capa porosa ya no es posible caracterizarla mediante otra técnica. Otra manera de determinar la porosidad consiste en la caracterización óptica a partir del espectro de reflectancia. En este caso la porosidad se determina a partir del patrón de interferencia.

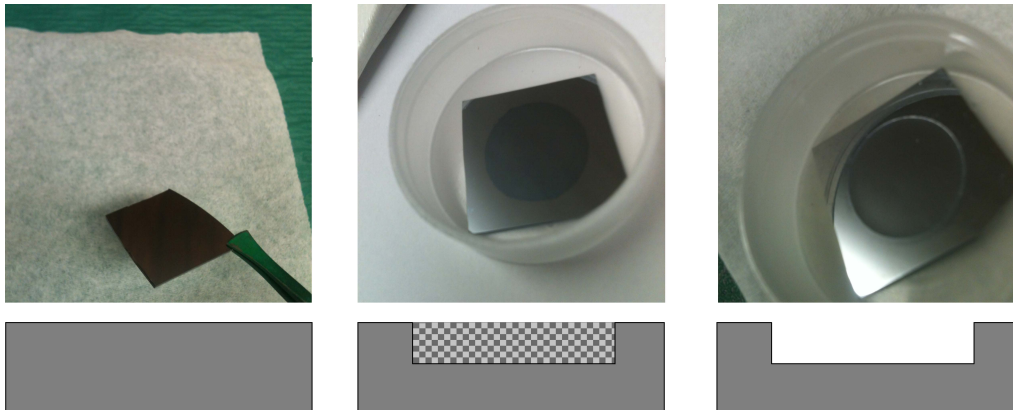


Figura 4.1: Imagen de la izquierda, oblea de Silicio cristalino antes del ataque; imagen central, monocapa de SiP sobre el sustrato de Si; e imagen derecha, sustrato de Si cristalino sin la monocapa.

El espesor de las muestras se puede obtener a partir de la técnica de perfilometría, o bien mediante imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM). La microscopia

electrónica SEM es una técnica parcialmente destructiva, ya que se debe fraccionar la muestra para poder observar la sección transversal. Las imágenes obtenidas de nuestras muestras utilizando esta técnica se ven en la Figura 4.2; en esta figura se aprecian zonas claras y oscuras, esto es debido a que existen relieves en la capa porosa generados al momento de realizar el clivaje. Comparando estas imágenes, se observa que las tres tienen la misma morfología, tanto en tamaño de poro como en porosidad. El tamaño de poro de las muestras es de $14\text{nm} - 20\text{nm}$. En la Figura 4.3 se muestra una imagen de la superficie de una de las muestras, se puede apreciar que el tamaño de poro está entre los $14 - 20\text{nm}$.

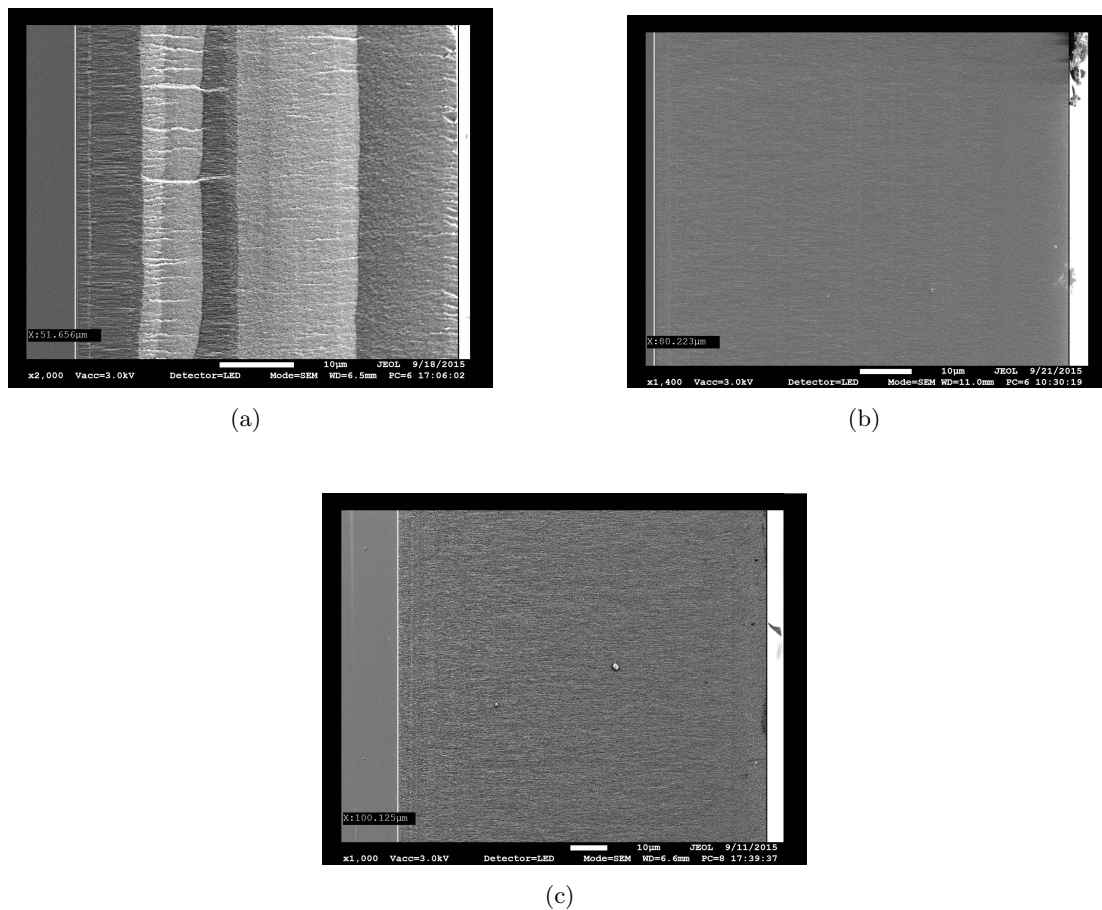


Figura 4.2: Imágenes SEM de la vista transversal de las monocapas de SiP. La imagen (a) es de la muestra A con espesor de $51,65\mu\text{m}$, la imagen (b) es de la muestra B con espesor de $80,22\mu\text{m}$ y la imagen (c) es de la muestra C con espesor de $100,12\mu\text{m}$.

Debido al grosor de nuestras capas, y a los largos tiempos de ataque electroquímico no es posible obtener capas homogéneas.

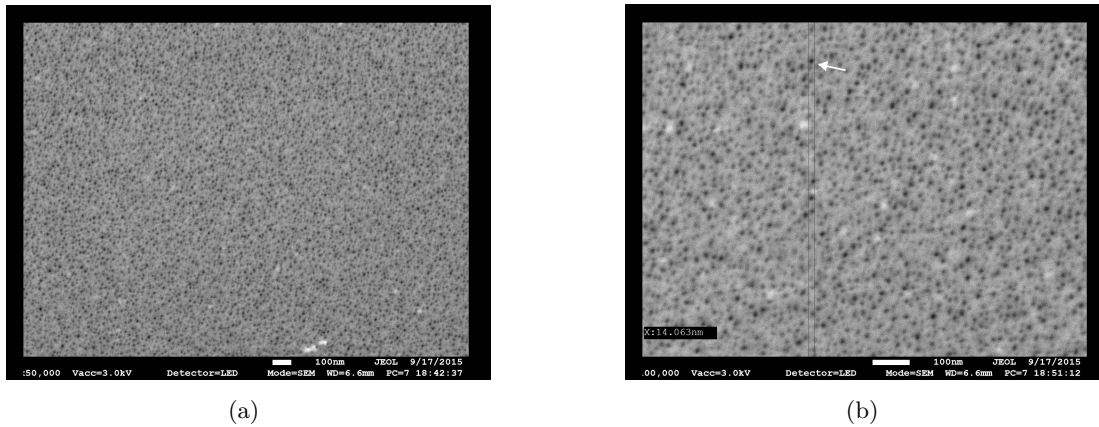


Figura 4.3: Imagen SEM de la superficie de la muestra C, tomada a 50000 y 100000X, respectivamente. Se puede observar en la imagen de la derecha que el tamaño del poro es de 14nm.

La técnica de perfilometría permite determinar el espesor de la capa de SiP de forma indirecta, ya que para ello se debe retirar la capa porosa mediante una solución de $NaOH$ de concentración 1M. Una vez retirada la capa porosa se hace un barrido en el hueco que ha quedado en la oblea de Silicio.

El perfilómetro analiza la topografía de la superficie y con él se puede determinar la rugosidad. El equipo consta de una punta de diamante que va sujeta a un brazo que realiza movimientos verticales y laterales, con el cual escanea el área de interés. El análisis se realizó con un perfilómetro de la marca Veeco modelo Dektak 150, cuya máxima resolución vertical es de 1\AA y puede hacer barridos horizontales de hasta 55mm.

En la Figura 4.4 se muestra el perfil de las muestras A y C. En él se puede observar que la profundidad medida de la capa es muy similar a lo medido por SEM, y que existen relieves del sustrato generados por la rugosidad que hay en la interfaz SiP-sustrato. La mayoría de los resultados obtenidos por el perfilómetro tienen la forma de lo mostrado en la muestras C de la Figura 4.4; es decir rugosidades de algunas decenas de nanómetros.

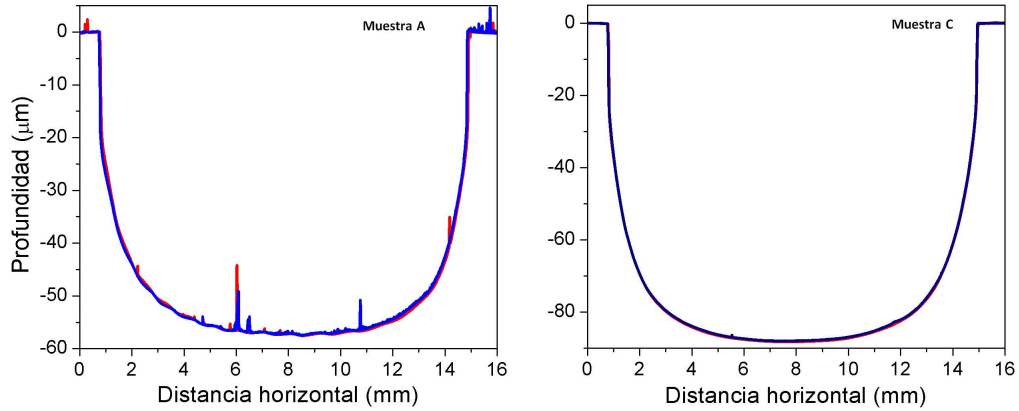


Figura 4.4: Perfiles de las muestras A y C, medido en direcciones perpendiculares.

4.2. Índice de refracción del SiP y Si cristalino

Un método que nos permite evaluar el índice de refracción de una capa o película delgada, es el análisis de su espectro de reflectancia como el que aparece en la Figura 4.5 [50]. Este espectro presenta máximos y mínimos resultantes de la interferencia por las reflexiones múltiples de la radiación incidente al propagarse a través de la película a diferentes longitudes de onda [60]. Del análisis de este espectro es posible conocer su espesor óptico.

Cuando el haz incidente interactúa con la película parte de él se transmitirá y parte será reflejado; esto sucede porque la luz que viaja de un medio con índice de refracción n_0 se encuentra con una película delgada con índice de refracción n . En el caso de la capa de SiP la luz viaja a través del aire ($n_0 = 1$), posteriormente entra en contacto con la superficie de la capa de SiP, la cual actúa como un interferómetro de Faby-Perot con la luz reflejada desde las interfaces aire/SiP y SiP/Sustrato. De la separación que hay entre los máximos o mínimos se puede determinar el espesor óptico nd , donde n es el índice de refracción efectivo de la capa porosa y d el espesor de ésta. La Figura 4.6 es un esquema de la propagación de la luz a través de la capa de SiP.

Los máximos y mínimos son resultado de la interferencia constructiva y destructiva; esta interferencia satisface la siguiente ecuación,

$$m\lambda_m = 2nd \cos \theta \quad \text{donde } m = 1, 2, 3, \dots \quad (4.7)$$

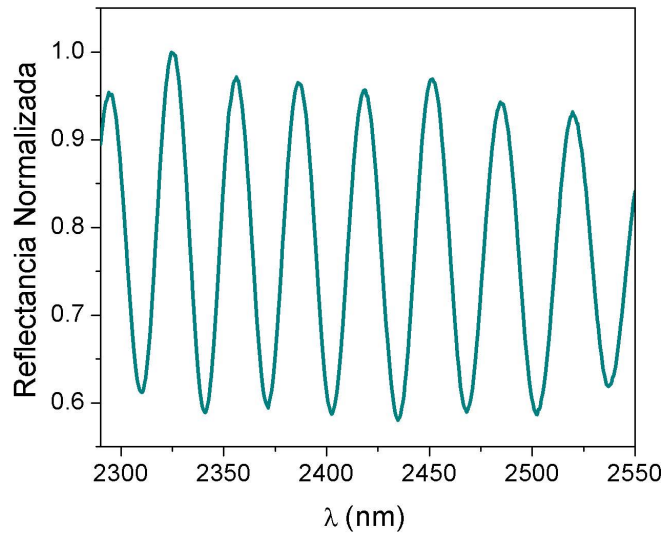


Figura 4.5: Espectro de reflectancia para la monocapa de SiP de la muestra A.

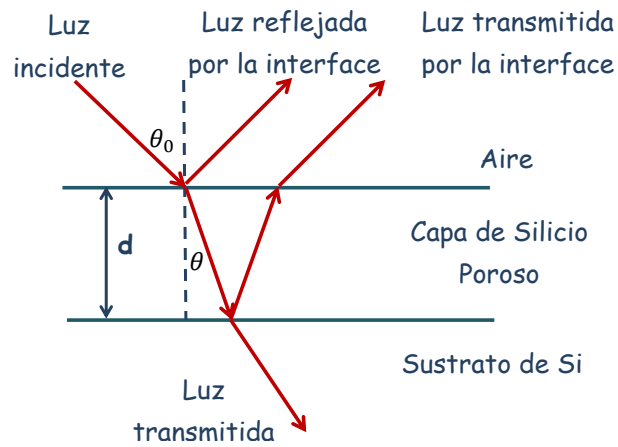


Figura 4.6: Diagrama esquemático de la reflexión de un haz de luz incidiendo a un ángulo θ_0 sobre una monocapa de SiP con índice de refracción n y espesor d .

Las expresiones para los máximos consecutivos son:

$$m = \frac{2nd \cos \theta}{\lambda_m}, \quad (4.8)$$

$$m + 1 = \frac{2nd \cos \theta}{\lambda_{m+1}},$$

de estas dos expresiones se obtiene,

$$n \cos \theta = \frac{1}{2d} \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{\lambda_{m+1} - \lambda_m}, \quad (4.9)$$

tomando en cuenta el ángulo de incidencia θ_0 , aplicando la ley de Snell,

$$n \sqrt{1 - \text{sen}^2 \theta} = n \sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 \theta_0}{n^2}} = \frac{1}{2d} \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{\lambda_{m+1} - \lambda_m}, \quad (4.10)$$

y resolviendo, se obtiene la expresión para el índice de refracción para cualquier ángulo de incidencia (θ_0)

$$n = \sqrt{\left(\frac{1}{2d} \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{\lambda_{m+1} - \lambda_m} \right)^2 + \text{sen}^2 \theta_0}, \quad (4.11)$$

donde λ_m es la longitud de onda del m -ésimo máximo del espectro de reflectividad y d es el espesor de la monocapa.

4.3. Teoría de medio efectivo en monocapas de SiP

Debido a las diversas aplicaciones que tiene el silicio poroso y la simplicidad de fabricación resulta ser un material muy atractivo. Por ejemplo, el índice de refracción de la capa de SiP se puede controlar con alta precisión. Las variaciones en el índice de refracción dependen de la porosidad del material por medio de la densidad de corriente aplicada. Si el tamaño de los poros es mucho menor que la longitud de onda del campo electromagnético incidente, el campo se propaga en un medio con una función dieléctrica efectiva. Esta función dieléctrica efectiva depende de las funciones dieléctricas del material en bulto y del material dentro de los poros, en una proporción controlada por la porosidad.

En el caso del Silicio, al aumentar la porosidad el volumen de silicio cristalino ($n_{Si} = 3,5$) disminuye, y el volumen del aire introducido aumenta ($n_{aire} = 1$); por lo que el medio poroso n_{SiP} tendrá un índice de refracción (n_{SiP}) cercano a 1. Un valor bajo de porosidad tiene el efecto contrario, es decir, el índice de refracción tiende al del silicio cristalino.

Existen diversos modelos de aproximación de medio efectivo para determinar el índice de refracción del SiP en función de la porosidad. De los modelos que más destacan se puede mencionar el de Maxwell-Garnett, el modelo de Looyenga y el modelo de Bruggeman [59]. La principal diferencia entre estos formalismos consiste en cómo se toma cuenta la microtopología de los poros. El modelo de Bruggeman describe la constante dieléctrica de un sistema de dos o más compuestos.

En este trabajo determinamos la porosidad de las muestras fabricadas mediante el modelo de Bruggeman debido a que la estimación para el índice de refracción parte de la consideración de la distribución homogénea de una mezcla de dos o más compuestos, como resultado de un estrecho rango de topologías debido a que el intervalo de resistividades del sustrato es reducido y las concentraciones de HF con el que se fabricaron son las mismas. El modelo de Bruggeman ha mostrado ser una muy buena aproximación para el ajuste del índice de refracción del SiP [60, 61].

Utilizando el modelo de Bruggeman es posible deducir la siguiente expresión:

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{eff}} = 0, \quad (4.12)$$

donde f_i es la fracción de volumen del material i dentro del medio poroso, ε_i es la función dieléctrica del material infiltrado y ε_{eff} la función dieléctrica efectiva. Para el caso del silicio poroso donde sus poros están llenos de aire se tiene,

$$P \frac{\varepsilon_{aire} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{aire} + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - P) \frac{\varepsilon_{Si} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{Si} + 2\varepsilon_{eff}} = 0, \quad (4.13)$$

donde P es la porosidad del material, ε_{aire} , ε_{Si} y ε_{eff} son las funciones dieléctricas del aire, del Si cristalino y del medio efectivo respectivamente.

La función dieléctrica en medios dispersivos se define como $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ y su relación con el índice de refracción complejo $N = n_r + ik$, es a través de $N = \sqrt{\varepsilon}$. Considerando solo la parte real, ya que en la región de interés no hay absorción, es decir, $k \ll n$ se obtiene que $n = \sqrt{\varepsilon}$.

La función dieléctrica del silicio cristalino depende de la longitud de onda de la radiación incidente, y esta puede representarse mediante la ecuación de Cauchy. La ecuación de Cauchy es una relación empírica entre el índice de refracción complejo y la longitud de onda de la luz, en particular, para materiales transparentes [58]. La forma más general de la ecuación de Cauchy para la parte real (n) y la parte imaginaria (k) del índice de refracción

es:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (4.14)$$

y

$$k = De^{E/\lambda}, \quad (4.15)$$

donde A, B, C y E son coeficientes constantes que pueden obtenerse ajustando datos experimentales de los índices de refracción medidos en cada longitud de onda. Las constantes para el Si cristalino son: $A=3.432$, $B=1.003 \times 10^5 nm^2$, $C=3.257 \times 10^{10} nm^4$, $D = 0.0001156$ y $E = 3216 nm$, para λ dada en nanómetros, y sólo es aplicable a longitudes de onda por encima de $\sim 400 nm$, debido al alto nivel de absorción óptica del Si en la region UV [57,58].

4.4. Caracterización acústica

La caracterización acústica de las muestras de SiP se realizó mediante un arreglo conformado por un analizador de redes vectorial (VNA) R&SZVL3, un par de transductores piezoeléctricos, un arreglo de posicionadores micrométricos y dos microscopios ópticos ortogonales. Para poder medir la transmisión acústica de una muestra, ésta se colocó entre los transductores piezoeléctricos, uno de los cuales emite la señal y el otro la recibe haciendo la función de detector. La frecuencia central en la que operan estos transductores es de 1.1 GHz con un ancho de banda de 400MHz. Los transductores están recubiertos por una capa piezoeléctrica de ZnO que permite convertir el impulso eléctrico en un impulso mecánico que posteriormente será transmitido a una pila de Si cristalino con espesor de $520 \mu m$, la cual a su vez tiene un revestimiento antirreflejante de SiO_2 . Las ondas ultrasónicas generadas por los transductores se transmiten a través de una sección transversal cuadrada de $200 \mu m^2$.

Para poder asegurar que la incidencia de las ondas acústicas sea normal a las capas de SiP, la superficie frontal de cada transductor es alineada paralelamente a la superficie de la muestra mediante el uso de los microscopios ortogonales, evitando así el tener ondas transversales que exciten al SiP. Debido a la gran diferencia de impedancia que hay entre el Si cristalino y el aire, se utiliza una sustancia líquida entre el transductor y la muestra, que sirve como medio de acoplamiento, además de garantizar que se propaguen sólo ondas longitudinales. Este líquido puede ser agua o una mezcla de In-Ga eutéctica; entre mayor sea la densidad del líquido habrá menos pérdida en intensidad de la señal. No se detectó pe-

netración del In-Galio eutéctica, ni del agua dentro de los poros; ya que al comparar las velocidades del medio al cambiar de un líquido a otro ésta no presenta cambios. Sin embargo, si se usa algún solvente como líquido de acoplamiento es posible que cambie la velocidad en la capa de SiP, debido a la infiltración del líquido dentro de los poros. Entre los transductores y la muestra debe haber una pequeña separación de unos cuantos micrómetros para evitar dañar a la muestra de SiP o a la pila de Si cristalino del transductor. Mediante unos posicionadores micrométricos se controla la distancia entre los transductores y la muestra.

Los transductores están conectados a dos puertos del VNA. Una vez que se ha montado la muestra para ser medida, se enviará una señal eléctrica a uno de los transductores piezoeléctricos, el cual convertirá la señal eléctrica en un impulso mecánico. Cuando éste impulso haya recorrido la muestra llegará al segundo transductor, el cual convertirá al impulso mecánico transmitido a una señal eléctrica que posteriormente el VNA comparará con la señal emitida.

El VNA es capaz de detectar tanto la amplitud como la fase de la señal transmitida en un intervalo de frecuencias desde los 9KHz hasta 3GHz . Las longitudes de onda acústicas excitadas a través del SiP, a una frecuencia de 1GHz son del orden $3-7\mu\text{m}$, dependiendo de la porosidad. Con un VNA se pueden medir los parámetros de transmisión y reflexión como función de la frecuencia. Este consta de dos puertos, uno que transmite la señal eléctrica (puerto 1) y otro que la recibe (puerto 2). El parámetro de transmisión S_{21} se mide en el puerto 2 mediante la recepción de la señal transmitida desde el puerto 1. De modo inverso se mide el parámetro S_{12} . La transmisión acústica medida por el VNA está en función de la frecuencia y al mismo tiempo el equipo realiza la Transformada de Fourier Inversa para dar la respuesta en el dominio del tiempo. De esta forma es fácil poder ver las interacciones de la onda acústica a través del medio.

Para compensar los efectos de dispersión debido a desajustes de impedancia, se llevó a cabo una calibración completa del sistema usando el *kit* de calibración proporcionado por el mismo fabricante. En la Figura 4.7 se muestra el espectro acústico en el dominio de la frecuencia y la respuesta equivalente en el dominio del tiempo del parámetro de transmisión S_{21} para los transductores colocados uno frente al otro, y acoplados a través de una delgada capa de líquido (agua). Esta medición se llevó a cabo utilizando un ancho de banda de 600Hz y una potencia en la fuente de 10dBm .

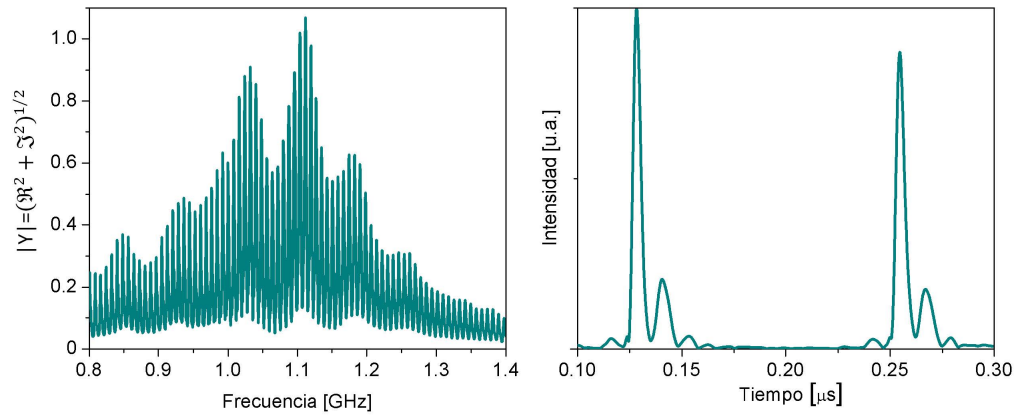


Figura 4.7: Espectro acústico en el dominio de las frecuencias y del tiempo de los transductores solo con el líquido de acoplamiento.

4.5. Transmisión acústica dependiente de la porosidad

La dependencia de la velocidad de propagación con la porosidad se determina por un proceso similar al utilizado para determinar la porosidad por mediciones ópticas: utilizando múltiples reflexiones en monocapas de SiP de ondas acústicas. Las múltiples reflexiones surgen debido a los contrastes de impedancia en las interfaces dentro de la muestra con el medio circundante. Cuando una onda elástica se propaga por un medio y encuentra una interfaz, parte de la onda incidente se transmite y parte de ella se refleja como resultado del cambio de impedancia de los medios, por lo que la onda se someterá a múltiples reflexiones dentro de la capa. Esto hace que la señal transmitida se vea disminuida en amplitud. En un inicio la onda se propagará en el líquido de acoplamiento, parte de la onda será reflejada y parte será transmitida. Posteriormente pasará a la capa de SiP, al sustrato de Si y de nuevo al líquido de acoplamiento.

Todas las muestras consideradas en este trabajo son monocapas y las mediciones acústicas de ellas son similares a lo mostrado en la Figura 4.8. Cada pico que aparece en el espectro de transmisión corresponde a las múltiples reflexiones dentro del sistema que se está midiendo. Mediante la identificación del origen de cada pico y calculando la diferencia de tiempo entre el pico principal y los consecutivos, se pueden determinar la velocidad de la onda longitudinal a través de cada capa. En el caso de la Figura 4.8a, el pico más intenso corresponde al tiempo que le toma a la señal transmitirse directamente a través del sistema,

este corresponde a t_0 $190ns$. Los picos posteriores se retrasan debido a una o más reflexiones, dentro de la capa de líquido de acoplamiento, en la capa de SiP, el sustrato de Si o en las capas de los transductores.

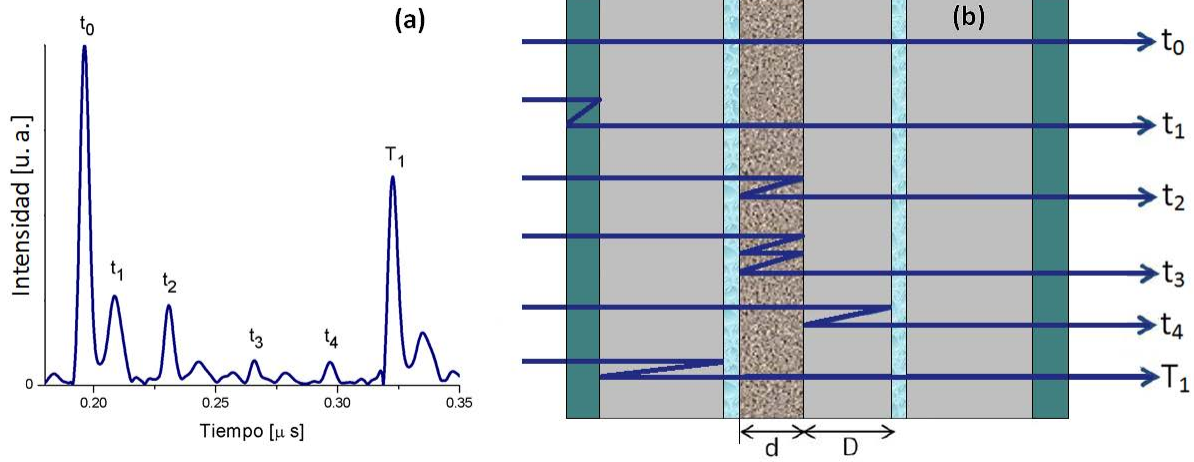


Figura 4.8: (a) Amplitud de la señal transmitida en el dominio del tiempo, los tiempos indicados en (a) corresponden a las trayectorias representadas esquemáticamente en (b).

En la Figura 4.8a se muestran los picos asociados a la reflexiones que se dan en la capa de recubrimiento de los transductores de ZnO (t_1), en la capa porosa (t_2 , t_3), en el sustrato de Si cristalino (t_4) y en las pilas de Si de los transductores (T_1). En la figura 4.8b se marcan los recorridos a través del sistema y se etiquetan los tiempos de llegada de las ondas después de llevar a cabo dicho recorrido. La intensidad de los picos se ve disminuida conforme la onda recorre el sistema debido a las reflexiones y las diferentes impedancias de cada interfaz. La velocidad de las ondas longitudinales a través de la capa porosa v_L , se puede encontrar usando el *tiempo de retardo* Δt (o tiempo de ida y vuelta para una reflexión en una capa) a través de:

$$v_L = \frac{2d}{\Delta t} = \frac{2d}{t_2 - t_0}, \quad (4.16)$$

donde d es el espesor de la capa porosa medida por SEM. De manera simultánea se puede calcular la velocidad longitudinal del sustrato del Si cristalino de acuerdo a,

$$v_{L0} = \frac{2D}{\Delta t} = \frac{2D}{t_4 - t_0}. \quad (4.17)$$

De esta manera podemos determinar la velocidad con la que se propaga la onda

acústica en la capa porosa, independientemente del fluido que esté infiltrado en los poros, en nuestro caso, aire, etanol o etilenglicol.

En el siguiente capítulo se mostrarán los resultados obtenidos mediante la transmisión acústica a través de las monocapas de SiP fabricadas en este trabajo de tesis; se comparan estos con los resultados obtenidos teóricamente.

Capítulo 5

Resultados, análisis y discusión

Como se mencionó en el Capítulo 4, se llevó a cabo la caracterización óptica para determinar el índice de refracción y la caracterización morfológica de las monocapas de SiP para posteriormente realizar su caracterización acústica. Las características como la porosidad y el espesor de las monocapas se muestran en la Tabla 5.1; donde la tercera columna contiene los datos de la porosidad obtenida a partir del espectro de reflectancia y en la cuarta columna los datos obtenidos mediante el método de gravimetría.

Muestra	Espesor SiP (μm)	Porosidad ϕ	
		Reflectancia	Gravimetría
A	51.66	0.588	0.561
B	80.22	0.428	0.557
C	100.01	0.433	0.620
Promedio		0.483 ± 0.074	0.580 ± 0.037

Cuadro 5.1: Datos experimentales de la porosidad de las muestras obtenidas por reflectancia y gravimetría.

Comparando los resultados obtenidos por estos dos métodos se observa que para el caso óptico se tiene una variación del 15 %, mientras que para gravimetría solo es del 6 %. Es bien sabido que la estimación de la porosidad de una muestra homogénea se determina mejor mediante los métodos ópticos [64], ya que en el caso de la medición de gravimetría se tienen más errores al realizar las mediciones; sin embargo, nuestros resultados experimentales muestran que el método óptico tiene una variabilidad más grande de la esperada. Esto puede deberse a las siguientes causas: alta rugosidad en la superficie y/o heterogeneidad de

la porosidad. La rugosidad que hay en la interfaz de SiP-Si se detecta cuando las imperfecciones de la superficie son del orden de la longitud de onda incidente. Por otro lado, la posible variación de porosidad puede ser consecuencia de tener tiempos largos de exposición al ataque electroquímico, como consecuencia el ataque no es el mismo que al principio del proceso dando lugar a heterogeneidad en la porosidad. En las siguiente sección retomaremos la estimación de la porosidad de nuestras muestras por medio de caracterizaciones acústicas.

5.1. Transmisión Acústica

Para el análisis teórico se retomó la expresión de la velocidad rápida de la teoría de Biot, se tiene,

$$V_{fast}^L = \left(\frac{K_{dry} + \frac{4}{3}N_{dry}}{(1-\phi)\rho_s + (1-\alpha^{-1})\phi\rho_s} \right)^{1/2}, \quad (5.1)$$

donde K_{dry} y N_{dry} son el módulo de compresibilidad y el módulo de corte de la estructura porosa en seco. La ecuación es válida cuando el fluido presente en los poros cumple las siguientes condiciones $K_{dry} \gg K_f$ y $N_{dry} \gg K_f$, donde K_f es el módulo de compresibilidad del fluido. Si consideramos que $\rho_f = 0$, podemos deducir la siguiente expresión para la velocidad longitudinal en seco V_{dry}^L la cual es igual a,

$$V_{dry}^L = \sqrt{\frac{K_{dry} + \frac{4}{3}N_{dry}}{(1-\phi)\rho_s}}, \quad (5.2)$$

que corresponde al caso de vacío en los poros. Si comparamos la ecuación (5.1) con la (5.2) se obtiene una expresión para la velocidad rápida en términos de la velocidad en seco, la cual es,

$$V_{fast} = V_{dry}^L \sqrt{\frac{(1-\phi)\rho_s}{(1-\phi)\rho_s + \phi\rho_f(1-\alpha^{-1})}}, \quad (5.3)$$

despejando la V_{dry}^L y tomando en cuenta que la tortuosidad es mayor que uno ($\alpha > 1$), la expresión resulta ser,

$$V_{fast}^2 \left[1 + \frac{\phi\rho_f}{(1-\phi)\rho_s} \right] = (V_{dry}^L)^2, \quad (5.4)$$

y considerando que $\rho_s \gg \rho_f$, finalmente obtenemos que

$$V_{dry} \sim V_{fast}^{aire}. \quad (5.5)$$

La velocidad en seco V_{dry}^L se puede estimar mediante las mediciones experimentales cuando los poros están infiltrados con aire. La velocidad de la onda con aire infiltrado

[62, 63, 66] está dada por:

$$V_{SiP,aire}^L = V_{L0}(1 - \phi)^z, \quad (5.6)$$

donde V_{L0} es la velocidad longitudinal del Si cristalino y n es una constante empírica. Generalmente estos parámetros dependen de la morfología de la muestra la cual depende del grado de dopaje del sustrato de Si. El valor reportado en la literatura para la velocidad longitudinal acústica en el silicio cristalino en la dirección [100] es $V_{L0}=8.43\text{km/s}$ y $z \geq 0.50$ [63, 69].

Una vez realizada la medición de la transmitancia acústica con los poros llenos de aire se procedió a infiltrar en las muestras etanol y etilenglicol por separado. Se escogieron estos fluidos debido a que sus propiedades físicas permiten la infiltración de estos en las capas porosas [51]. En la Figura 5.1 se muestran los espectros experimentales en el dominio del tiempo de las muestras A, B, C con los poros llenos de aire. Se observa que el tiempo de llegada de la onda transmitida es diferente para cada una de las muestras. Este corresponde al primer pico con mayor intensidad.

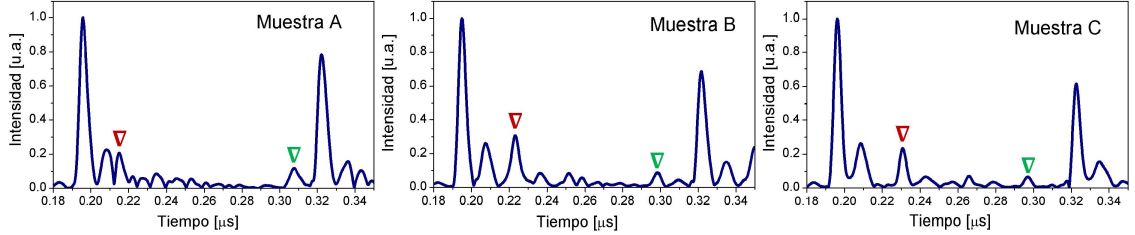


Figura 5.1: Espectros experimentales de la transmisión acústica de las muestras A, B y C, con los poros llenos de aire. El tercer pico señalado en rojo con el símbolo ∇ corresponde a la capa porosa, mientras que el marcado con color verde con símbolo ∇ corresponde al sustrato. Se puede observar un ligero corrimiento del pico correspondiente a la capa porosa conforme se aumenta su espesor. A partir de estos resultados se estima el valor de la V_{dry} .

La transmisión acústica y la distribución de la intensidad del campo se calcula mediante el MMT, el cual incluye el efecto de la muestra (SiP-Sustrato de Si), los transductores (pilas de Si cristalino de $\sim 520\mu\text{m}$), la capa del piezoeléctrico de ZnO ($\sim 37\mu\text{m}$) y la capa de líquido de acoplamiento ($\sim 9\mu\text{m}$). Los cálculos se realizaron considerando aire, etanol y etilenglicol dentro de los poros. Se calculó la evolución temporal de un pulso gaussiano

a través del sistema (transductores, piezoeléctrico ZnO, capa de líquido de acoplamiento, capa porosa SiP, sustrato Si, transductor). La distribución del campo de desplazamientos dentro de la estructura se mostrará más adelante. Mediante la expresión de la velocidad rápida de la teoría de Biot y de la matriz de la transferencia, se obtuvo la respuesta acústica de las muestras con aire, infiltradas por el líquido, y se estimó teóricamente el valor de la porosidad y del parámetro z , resultando ser $\phi = 0.52$ y $z = 0.57$ [63]. Cabe mencionar que otros autores han reportado que el valor de z oscila entre los 0.56 a 0.58. De esta forma podemos corroborar que nuestro cálculo es correcto.

En la Figura 5.2 se muestra con línea azul la transformada de Fourier de la transmisión acústica obtenida experimentalmente. Se sobreponen los resultados obtenidos teóricamente mediante la matriz de transferencia y la teoría de Biot. Esto se muestra en la figura con líneas punteadas. Los resultados obtenidos mediante el método MMT, toman en cuenta las propiedades físicas de los medios como es la densidad y velocidad acústica, por consiguiente pueden identificarse los picos correspondientes a las diferentes reflexiones en cada uno de los medios. En la Figura 5.2, la línea punteada de color negro corresponde a la trayectoria directa de la onda acústica al transmitirse a través de todo el sistema (transductores, capa de SiP, sustrato de Si y capa del piezoeléctrico ZnO). La línea roja corresponde al retraso temporal que tiene la onda al sufrir una reflexión en la capa del piezoeléctrico (ZnO); las líneas grises corresponden al retraso temporal de la onda al ser reflejada en la capa de SiP, (primera y segunda reflexión). Finalmente la línea verde corresponde a la reflexión que tiene la onda al propagarse por el sustrato de Si. No ha sido posible determinar la capa del líquido de acoplamiento en el espectro ya que está es muy delgada y la señal correspondiente a ella es apantallada por los demás picos. Además se observó que conforme aumenta el espesor de la muestra la línea punteada de color gris tiene un retraso temporal mayor; sin embargo, la línea roja siempre tiene el mismo retraso temporal no importando el tipo de líquido que se haya utilizado ni la muestra, por esa razón se ha asociado al piezoeléctrico ZnO ($\sim 37\mu m$).

Comparando las velocidades del SiP con aire, etanol y etilenglicol, se observa que conforme se aumenta la densidad del fluido infiltrado la velocidad acústica tiende a disminuir, ver Figura 5.3. El SiP es un medio compuesto por una fase sólida y fluida, así que sus propiedades son distintas a las que tienen por separado sus componentes. Si la longitud de onda con la que se analiza el medio es mayor al tamaño de los poros, se puede emplear la teoría de medio efectivo. Recordando la expresión general de la velocidad

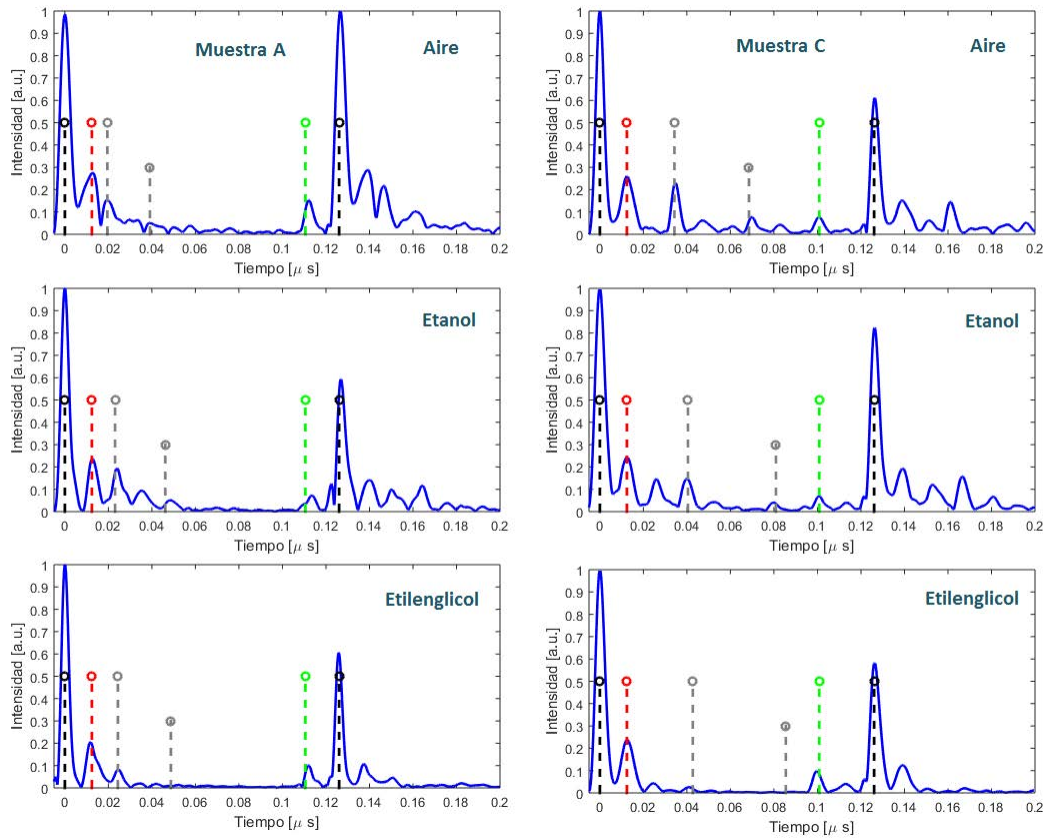


Figura 5.2: Espectros acústicos obtenidos experimentalmente y comparados con los de la teoría de Biot. Se observa que el pico correspondiente a la capa porosa de línea color gris tiene un retraso de tiempo mayor conforme aumenta la densidad del fluido infiltrado, aire, etanol y etilenglicol.

acústica $V = \sqrt{\text{propiedad elástica}/\text{propiedad inercial}}$, donde la propiedad inercial es la densidad de masa, para el caso de un medio compuesto la densidad de masa efectiva ($\rho_{eff} = (\phi - 1)\rho_s + \phi\rho_f$). En la Tabla 5.2 se muestran las características del sistema y las velocidades obtenidas en la capa de SiP dependiendo del fluido infiltrado.

De la expresión de la velocidad rápida de la teoría de Biot, ecuación (5.1), se realiza el cálculo para la velocidad y se compara con lo obtenido experimentalmente. En la Figura 5.3 se grafica la velocidad acústica para diferentes valores de la densidad del fluido infiltrado. Los datos experimentales aparecen con líneas de color azul, mientras que los calculados con la línea de color negro. Se observa que la teoría de Biot para la onda rápida presenta la

Medio	Velocidad longitudinal (m/s)	Densidad (kg/m^3)	Velocidad longitudinal SiP-fluido (m/s)
Aire	340	1.2	5611.33
Etanol	1144	789	4822.43
Etilenglicol	1660	1116	4371.65
Si cristalino	8440	2330	

Cuadro 5.2: En la cuarta columna se muestra la velocidad obtenida al infiltrar el fluido en la monocapa de SiP. También se muestran las propiedades de los fluidos infiltrados, todos ellos a temperatura ambiente.

misma tendencia que lo medido experimentalmente. A partir de estos datos se determina la tortuosidad α , la porosidad ϕ y la constante de ajuste z . Para hacer esto se propone la siguiente expresión,

$$\gamma = \sum_{i,j}^{\text{Todas las muestras}} \left(\frac{V_{fast,i,j}^E - V_{fast,i,j}^B}{V_{fast,i,j}^E} \right)^2, \quad (5.7)$$

donde i representa los tres espesores de SiP y j corresponde a los fluidos infiltrados. De este modo se cuenta con nueve mediciones experimentales $V_{fast,i,j}^E$. Estas nueve mediciones deben concordar con la teoría de Biot ($V_{fast,i,j}^B$, ecuación (5.3)), para los valores indicados de α , ϕ y z . Con el fin de minimizar la ecuación (5.7) usamos el método de mínimos cuadrados basado en técnicas de punto interior para programación no lineal [71]. Si consideramos la siguiente región,

$$0,4 \leq \phi \leq 0,6, \quad (5.8)$$

$$0,5 \leq n \leq 1, \quad (5.9)$$

$$0 \leq 1/\alpha \leq 1, \quad (5.10)$$

la minimización del sistema parte de 150 condiciones iniciales aleatorias, y se obtienen los siguientes valores: $\phi = 0.52 \pm 0.01$, $z = 0.57 \pm 0.03$ y $1/\alpha = -0.08 \pm 0.17$. Es importante recalcar que el rango de $1/\alpha$ se tuvo que reajustar con el fin de tener un buen ajuste experimental. Obsérvese que el valor obtenido de la tortuosidad ($\alpha = -12.5$) tiene un valor negativo, totalmente contrario a lo considerado en todos los reportes hasta ahora publicados.

La intensidad del campo obtenido mediante el método de la MMT para la propagación de la onda acústica a través del sistema se muestra en la Figura 5.4. Para estos

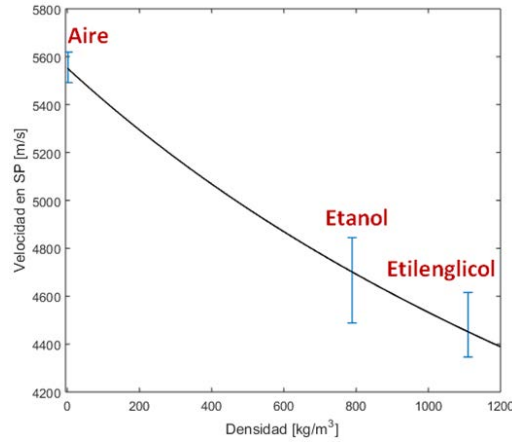


Figura 5.3: Variación de la velocidad acústica como función de la densidad del fluido infiltrado en las muestras A,B y C.

cálculos se consideró un pulso gaussiano cuya frecuencia central corresponde a la frecuencia de respuesta de los transductores ($1GHz$). En esta figura se observan las múltiples reflexiones del pulso en todas las interfaces del sistema. El tiempo de llegada de la onda en trayectoria directa obtenido experimentalmente es de $0.19 \mu s$ (ver figura 5.1); mientras que el obtenido teóricamente es de $0.25 \mu s$. Esta pequeña variación puede deberse a la distancia que hay entre los transductores y la muestra; la cual puede diferir entre una medición y otra.

Utilizando el mismo método se obtuvieron los datos de la reflectancia y transmitancia de la estructura porosa con cada uno de los fluidos infiltrados en ella. En la Figura 5.5 se muestra la distribución del campo de desplazamientos como función de la posición y la frecuencia. Las zonas claras corresponden a las regiones donde hay una gran concentración del campo de desplazamientos; mientras que las zonas oscuras corresponde a regiones donde casi no se localiza el campo.

En resumen, en este trabajo se sintetizaron tres muestras con diferentes grosores y porosidades similares, a las que se les infiltró tres fluidos diferentes, aire, etanol y etilenglicol. De este modo se obtuvieron 9 mediciones experimentales, y utilizando la teoría de Biot se ajustó la onda rápida a los datos experimentales, obteniéndose un buen acuerdo. Se obtuvieron valores congruentes de la porosidad y el coeficiente z , parámetro que permite el ajuste de la velocidad longitudinal acústica. Con respecto a la debatida existencia de

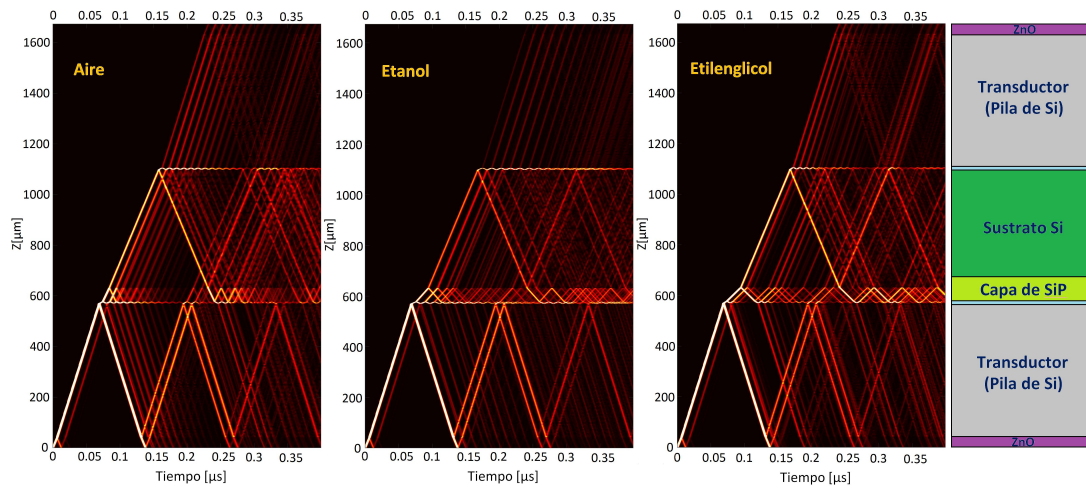


Figura 5.4: Transmisión de la onda acústica en la muestra A, se observan las múltiples reflexiones de la onda a través de la capa de SiP.

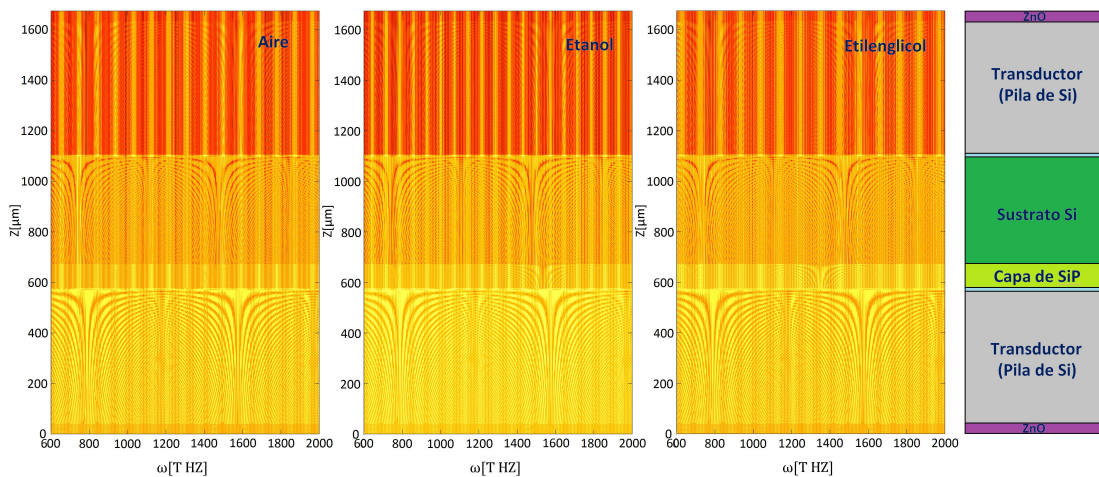


Figura 5.5: Cálculo teórico utilizando el MMT para la muestra C, se muestra la distribución del campo de desplazamientos como función de la posición y la frecuencia.

la onda lenta; en nuestro caso no fue posible observarla experimentalmente. De hecho, el valor calculado del parámetro de tortuosidad no está dentro del rango predicho por la teoría de Biot. Podemos concluir que la teoría de Biot reproduce con exactitud la onda rápida; con respecto a la onda lenta no podemos afirmar ni negar su existencia. Por consiguiente,

proponemos las siguientes hipótesis que podrían permitirnos la observación del segundo modo longitudinal:

a) Despegar el sustrato de la monocapa que soporta al SiP, ya que éste interfiere en la medición. Una de las condiciones que describen a un medio poroso, de acuerdo a la teoría de Biot, es que no haya barrera física en las salidas de los poros.

b) Fabricar monocapas con el mínimo de rugosidades en la interfaz y una porosidad homogénea a lo largo de toda la capa.

c) Fabricar monocapas con la misma porosidad aumentando el tamaño de los poros.

d) Considerar fluidos con densidades mayores.

Una vez exploradas todas las posibilidades anteriores esperamos sea más fácil la observación de la llamada onda lenta en este tipo de sistemas. De esta forma tendremos los elementos necesarios para ratificar o rechazar la existencia de este segundo modo longitudinal, el cual fue predicho hace más de 60 años y comprobada su existencia en muy pocos experimentos.

Capítulo 6

Conclusiones

A lo largo de la presente tesis se presentaron resultados de la fabricación y caracterización de monocapas de SiP. La técnica de fabricación fue anodización electroquímica de obleas de Si p^{++} con una relación volumétrica de etanol y ácido fluorhídrico 1:1. Se realizó el análisis acústico teóricamente mediante el MMT, incluyendo la expresión de la onda rápida de la teoría de Biot, considerando las velocidades y densidades de los medios (sólido y fluido).

Las mediciones acústicas se realizaron con un par de transductores piezoeléctricos cuya respuesta está centrada alrededor de 1GHz. Se determinó la dependencia de la velocidad longitudinal del sonido con la porosidad en las tres mononocapas con espesores de $50\mu m$, $80\mu m$ y $100\mu m$. La porosidad estimada teóricamente mediante la transmisión acústica y del análisis de la respuesta en el dominio temporal es de 52%. El parámetro de ajuste de la velocidad longitudinal (z) obtenido infiltrando aire en las muestras fue de 0.57. A partir de las mediciones de transmisión acústica determinamos la dependencia de la velocidad longitudinal como función de la densidad del fluido al infiltrar aire, etanol y etilenglicol. Observamos que la velocidad longitudinal acústica en la capa porosa tiende a disminuir a medida que aumenta la densidad del líquido infiltrado. Al comparar los espectros teóricos con los experimentales observamos que estos tienen un buen acuerdo: las posiciones temporales de los picos de llegada de la onda son iguales.

Al calcular teóricamente el parámetro geométrico de la tortuosidad, el resultado obtenido está fuera de los rangos que estipula la teoría de Biot, por consiguiente, y dadas las condiciones experimentales, no se pudo detectar la onda lenta. Consideramos que una de las razones por las que no hemos podido identificar este segundo modo longitudinal, es

que posiblemente no estemos satisfaciendo las condiciones de un medio poroso establecido por la teoría. Hemos propuesto una serie de condiciones para explorar la existencia o no de este modo. La existencia del segundo modo longitudinal aún es un tema polémico. Algunos autores [68, 70] lo han podido observar en sus experimentos, mientras que otros tantos no lo han conseguido [13].

Bibliografía

- [1] R. J. O'Connell, B. Budiansky, Viscoelastic properties of fluid-saturated cracked solids, *J. Geophysical Research* **82**, 5719 (1977).
- [2] W. F. Murphy, K. W. Winkler, R. L. Kleinberg, Acoustic relaxation in sedimentary rocks: dependence on grain contacts and fluid saturation, *Geophysics* **51**, 757 (1986).
- [3] T. Yamamoto, A. Turgut, Acoustic wave propagation through porous media with arbitrary pore size distributions, *J. Acoust. Soc. Am.* **83**, 1744 (1988).
- [4] M. A. Biot, Theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solid: I. Low frequency range, *J. Acoust. Soc. Am.* **28**, 168 (1956).
- [5] M. A. Biot, Theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solid: II. High frequency range, *J. Acoust. Soc. Am.* **28**, 179 (1956).
- [6] M. A. Biot, Effect of certain discontinuities on the pressure distribution in a loaded soil, *J. Appl. Mech.* **6**, 367 (1935).
- [7] M. A. Biot, General theory of three-dimensional consolidation, *J. Appl. Phys.* **12**, 155 (1941).
- [8] F. Gassmann, Über die Elastizität poröser Medien, *Vierteljahrsschr. Natforsch. Ges. Zur.* **96**, 1 (1951).
- [9] M. A. Biot, Theory of elasticity and consolidation for a porous anisotropic solid, *J. Appl. Phys.* **26**, 182 (1955).
- [10] M. A. Biot, Mechanics of deformation and acoustic propagation in porous media, *J. Appl. Phys.* **33**, 1482 (1962).

-
- [11] T. J. Plona, Observation of a second bulk compressional wave in a porous medium at ultrasonic frequencies, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 259 (1980).
- [12] J. G. Berryman, Confirmation of Biot's theory, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 382 (1980).
- [13] T. Klimentos, C. McCann, Why is the Biot slow compressional wave not observed in real rocks?, *Geophysics* **53**, 1605 (1988).
- [14] O. Kelder, D. M. J. Smeulders, Observation of the Biot slow wave in water saturated Nivelsteiner sandstone, *Geophysics* **62**, 1794 (1997).
- [15] B. Gurevich, O. Kelder, D. M. J. Smeulders, Validation of the slow compressional wave in porous media: Comparison of experiments and numerical simulations, *Transport in Porous Media* **36**, 149 (1999).
- [16] Y. J. Yoon, J.-P. Chung, C.-S. Bae, S.-Y. Han, The speed of sound through trabecular bone predicted by Biot theory, *J. Biomechanics*. **45**, 716 (2012).
- [17] A. Uhlir, Electrolytic shaping of germanium and silicon, *Bell System Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [18] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [19] V. Lehmann, U. Gösele, Porous silicon formation: a quantum wire effect, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [20] S. M. Weiss, H. M. Ouyang, J. D. Zhang, P. M. Fauchet, Electrical and thermal modulation of silicon photonic bandgap microcavities containing liquid crystals, *Optics Express* **13**, 1090 (2005).
- [21] W. H. Zheng, P. Reece, B. Q. Sun, M. Gal, Broadband laser mirrors made from porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3519 (2004).
- [22] L. T. Canham, Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques, *Advanced Materials* **7**,12, 1033 (1995).
- [23] S. Chan, P. M. Fauchet, Y. Li, L. J. Rothberg, B. L. Miller, Porous silicon microcavities for biosensing applications, *Phys. Status Solidi A* **182**, 541 (2000).

- [24] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart, On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon, *Materials Science Engineering B* **B69-70**, 11-22 (2000).
- [25] M. J. Sailor, Sensor applications of porous silicon-properties of porous silicon, L. Canham, Editor. Short Run Press Ltd.: Londres. (1997).
- [26] M. P. Stewart, J. M. Buriak, Chemical and biological applications of porous silicon technology, *Advanced Materials* (Weinheim, Ger.) **12**, 859 (2000).
- [27] Properties of porous silicon, Editado por Leigh Canham Dera, Malvern, UK. USA (1997).
- [28] H. F. Arrand, T. M. Benson, A. Loni, R. A. Fischer, M. G. Krueger, Solvent detection using porous silicon optical waveguides, *J. Luminescence* **80**, 119 (1999).
- [29] S. Dhanekar, S. Jain, Porous silicon biosensor: Current status, *Biosensors and Bioelectronics* **41**, 54 (2013).
- [30] A. Norris, The tube wave as a Biot slow wave, *Geophysics* **52**, 694 (1987).
- [31] D. L. Johnson, Equivalence between fourth sound in liquid He II at low temperatures and the Biot slow wave in consolidate porous media, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 1065 (1980).
- [32] R. D. Stoll, In physics of sound in marine sediments, Editado por L. Hampton (Plenum, New York, 1974).
- [33] D. L. Johnson, P. N. Sen, Multiple scattering of acoustic waves with application to the index of refraction of fourth sound, *Phys. Rev. B* **24**, 2486 (1981).
- [34] J. O. Estevez, J. Arriaga, A. Méndez-Blas, V. Agarwal, Enlargement of omnidirectional photonic bandgap in porous silicon dielectric mirrors with a Gaussian profile refractive index, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 061914 (2009).
- [35] Z. Lazcano, J. Arriaga, High Quality Porous Silicon Multilayer Structures for Infrared Applications, Progress In Electromagnetics Research Symposium PIERS, ISSN 1559-9450, 1404, (2013).

- [36] Z. Lazcano, G. N. Aliev, J. Arriaga, Experimental and theoretical demonstration of acoustic Bloch oscillations in porous silicon structures, *J. Appl. Phys.* **115**, 154505 (2014).
- [37] K. N. van Dalen, Multi-Component acoustic characterization of porous media, Springer Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Capitulo 2 (2013).
- [38] J. F. Allard, Propagation of sound in porous media, Modelling Sound absorbing materials, Springer Netherlands (1993).
- [39] M. A. Biot, D. G. Willis, The elastic coefficients of the theory of consolidation, *J. Appl. Mech.* **24**, 594-601 (1957).
- [40] M. S. Diallo, E. Appel, Acoustic wave propagation in saturated porous media: reformulation of the Biot Squirt flow theory, *J. Appl. Geophysics.* **44**, 313-325, (2000).
- [41] F. Mézière, M. Muller, E. Bossy, A. Derode, Measurement of ultrasound velocity and attenuation in numerical anisotropic porous media compared to Biot's and multiple scattering models, *Ultrasonics.* **54**, 1146-1154 (2014).
- [42] D. L. Johnson, T. J. Plona, Acoustic slow waves and the consolidation transition, *J. Acoust. Soc. Am.* **72**, 559 (1982).
- [43] A. Uhlir, J. R., Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *The Bell System Technical Journal*, 333 (1955).
- [44] D. R. Turner, Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [45] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Igarashi, Formation and Properties of Porous Silicon and its Application, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State science and technology* **10**, 1351 (1975).
- [46] A. Janshoff, K. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S.Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, Macroporous p-Type silicon Fabry-Perot Layers. Fabrication, Characterization and Applications in Biosensing, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12108-12116 (1998).

- [47] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, Porous Silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics, *Surface Science Reports* **38**, 1-126 (2000).
- [48] N. Koshida, H. Koyama, Visible electroluminescence from porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 347 (1992).
- [49] C. Pickering, M. I. J. Beale and D. J. Robbins, Optical Properties of Porous Silicon Films, *Thin Solid Films* **125**, 157 (1958).
- [50] C. Mazzoleni, L. Pavesi, Application to optical components of dielectric porous silicon multilayers, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2983 (1995).
- [51] F. A. Harraz, A. A. Ismail, H. Bouzid, S. A. Al-Sayari, A. Al-Hajry, M. S. Al-Assiri, A capacitive chemical sensor based on porous silicon for detection of polar and non-polar organics solvents, *Appl. Surface Science* **307**, 704-711 (2014).
- [52] Emily J. Anglin, Porous silicon in drug delivery devices and materials, *Advance Drug Delivery Review* **60**, 1266-1277 (2008).
- [53] V. Demontis. Porous Silicon Applications in Biotechnology, Ph. D. Thesis. Universit Degli Studi di Cagliari (2006).
- [54] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, A. G. Cullis, An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon, *Journal of Crystal Growth* **73**, 622-636 (1985).
- [55] G. X. Zhang, Porous Silicon: Morphology and Formation Mechanisms, Modern Aspects of Electrochemistry **90**, edited by C. Vayenas et al., Springer, New York, (2005).
- [56] M. Thönissen, M. G. Berger, S. Billat, R. Arens-Fischer, M. Krüger, H. Lüth, W. Theiss, S. Hillbrich, P. Grosse, G. Lerondel, U. Frotscher, Analysis of the depth homogeneity of p-PS by reflectance measurements, *Thin Solid Films* **297**, 92-96 (1997).
- [57] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Academic, Orlando, FL, USA (1985).
- [58] S. Bosch, J. Ferré-Borrull, J. Sancho-Parramon, A general-purpose software for optical characterization of thin films: specific features for microelectronic applications, *Solid State Electronics* **45**, 703-709 (2001).

- [59] T. C. Choy, *Effective Medium Theory, Principles and Applications*, Clarendon press, Oxford University Press, New York (1999).
- [60] A. E. Pap, K. Kordás, J. Vähäkangas, A. Uusimäki, S. Leppävuori, L. Pilon, S. Szatmári, Optical properties of porous silicon. Part III: Comparison of experimental and theoretical results, *Optical Materials* **28**, 506-513 (2006).
- [61] A. Janshoff, Keiki-Pua S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S.-Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, Macroporous p-Type silicon Fabry-Perot Layers. Fabrication, Characterization, and Applications in Biosensing, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12108-12116 (1998).
- [62] K. K. Phani, S. K. Niyogi, A. K. Maitra, M. Roychaudhury, Strength and elastic modulus of a porous brittle solid: an acousto-ultrasonic study, *Journal of Materials Science* **21**, 4335-4341 (1986).
- [63] G. N. Aliev, B. Goller, P. A. Snow, Elastic properties of porous silicon studied by acoustic transmission spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **110**, (2011).
- [64] S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, G. Maiello, S. La Monica, G. Masini, E. Proverbio, A. Ferrari, Visual determination of thickness and porosity of porous silicon layers, *Thin solid films* **297**, 97-101 (1997).
- [65] M. G. Berger, R. Arens-Fischer, M. Thönissen, M. Krüger, S. Billat, H. Lüth, S. Hilbrich, W. Theiss, P. Grosse, Dielectric filters made of PS: advantage performance by oxidation and new layer structures, *Thin solid films* **297**, 237-240 (1997).
- [66] G. N. Aliev, B. Goller, D. Kovalev, P. A. Snow, Hypersonic acoustic mirrors and microcavities in porous silicon, *App. Phys. Letter.* **96**, 124101 (2010).
- [67] Z. Lazcano, Estudio de ondas elásticas y oscilaciones de Bloch en multicapas de silicio poroso, Tesis doctoral, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (2014).
- [68] D. M. J. Smeulders, Experimental evidence for slow compressional waves, *J. Eng. Mech.* **9**, 908-917 (2005).
- [69] G. N. Aliev, B. Goller, D. Kovalev, P. A. Snow, Porosity dependence of the acoustic longitudinal velocity in heavily doped p^{++} porous silicon layers *Phys. Status Solidi C* **7**, 1670-1679 (2009).

-
- [70] E. R. Hughes, T. G. Leighton, G. W. Petley, P. R. White, R. C. Chivers, Estimation of critical and viscous frequencies for Biot theory in cancellous bone, *Ultrasonics* **41**, 365-368 (2003).
- [71] R. H. Byrd, J. C. Gilbert, J. Nocedal, A trust region method based on interior point techniques for nonlinear programming, *Math. Program. Ser. A* **89**, 149-185 (2000).