



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

“Estudio de la inhibición de la luminiscencia en sistemas basados en silicio poroso para su aplicación en sensores de concentración”

Tesis presentada por

Hernández Ireta José Esteban

para obtener el grado de

**Doctor en ciencias (en la especialidad en ciencia de
materiales)**

Dirigida por

Dra. Zorayda Lazcano Ortiz

Dr. Luis Octavio Meza Espinoza

Puebla, México

Diciembre de 2025

© 2025 - Hernández Ireta José Esteban

Derechos Reservados

Agradecimientos

Este trabajo doctoral no habría sido posible sin el apoyo de muchas personas e instituciones a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento.

Al Dr. Octavio Meza y a la Dra. Zorayda Lazcano, mis directores de tesis, mi profundo agradecimiento por su paciencia, su guía y su confianza en este proyecto. Gracias por enseñarme no solo sobre ciencia, sino sobre perseverancia y rigor académico. Sus consejos han sido invaluable.

Al Dr. Enrique Quiroga González, al Dr. J. Miguel Gracia y Jiménez y al Dr. Carlos L. Pando Lambruschini por aceptar ser parte del comité evaluador de esta tesis. Gracias por el tiempo dedicado a la revisión de este documento y por sus comentarios que sin duda mejoraron la calidad del mismo.

A mis compañeros y amigos del instituto: Azury Nava, Oscar HT, Mary Amador, la Dra. Anabel y la Dra. Eunice, por hacer del laboratorio un lugar donde además de trabajar, se comparten experiencias, conocimientos y risas. Gracias por su apoyo técnico y emocional.

A mi familia, especialmente a Lucio, Lupe, Fernando y Carlos, por creer en mí incluso cuando yo dudaba, por entender las ausencias y los momentos de estrés. Su amor y apoyo incondicional han sido mi motor. Este logro es tanto mío como de ustedes.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el financiamiento de mis estudios doctorales a través de la beca CVU 1007763, permitiéndome dedicarme de tiempo completo a esta investigación.

A la Benemérita Universidad autónoma de Puebla (BUAP), a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) y al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” (IFUAP) por abrirme las puertas y brindarme las facilidades necesarias para realizar este trabajo, especialmente el acceso al espectrofluorómetro Cary Eclipse, instrumento fundamental para la obtención de los resultados presentados en esta tesis.

A todos aquellos que de alguna forma contribuyeron a este trabajo y a mi formación como investigador, mi más sincero agradecimiento.

Estudio de la inhibición de la luminiscencia en sistemas basados en silicio poroso para su aplicación en sensores de concentración

Resumen

Se desarrolló un modelo teórico para describir la inhibición de fotoluminiscencia (PL) en silicio poroso (SIP) en presencia de dos especies inhibidoras actuando simultáneamente, extendiendo el modelo clásico de Stern-Volmer mediante términos independientes para cada inhibidor y la consideración del efecto de atenuación óptica. El modelo establece que $I_0/I_i = \exp(1.1515A_\lambda) \cdot (1 + K_A[A] + K_B[B])$, donde cada inhibidor contribuye de forma aditiva e independiente a la extinción dinámica. La ausencia de efectos de sinergia y antagonistas fue confirmada experimentalmente, validando el tratamiento como canales de inhibición independientes.

Se sintetizaron películas de SiP mediante anodización electroquímica con parámetros optimizados por diseño factorial. La caracterización Raman reveló tamaños de cristalito entre 8 y 12 nm, consistentes con el régimen de confinamiento cuántico. La pasivación con H_2O_2 proporcionó estabilidad química en medio acuoso. La reversibilidad del sensor fue confirmada mediante ciclos de exposición-lavado, con recuperación del $94 \pm 1\%$ de la señal inicial, validando el mecanismo de inhibición predominantemente dinámico.

El modelo fue ajustado mediante regresión múltiple empleando 30 combinaciones binarias de antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQS) y 1,4-naftoquinona (NFQ), obteniendo constantes de Stern-Volmer de $K_{AQS} = 8076 \pm 313 \text{ M}^{-1}$ y $K_{NFQ} = 12431 \pm 245 \text{ M}^{-1}$ ($R^2 = 0.9591$). La validación cruzada con 30 iteraciones confirmó la capacidad de generalización del modelo ($R^2 = 0.9492 \pm 0.0064$). Los límites de detección fueron $0.89 \mu\text{M}$ (AQS) y $1.5 \mu\text{M}$ (NFQ), con coeficiente de variación $CV < 1\%$ y desviación estándar relativa RSD promedio de 1.87% , demostrando la viabilidad del sistema para la cuantificación simultánea de especies quinónicas en solución acuosa.

Palabras clave: silicio poroso, fotoluminiscencia, modelo de Stern-Volmer, inhibición de luminiscencia, quinonas, sensor multianalito, detección simultánea

Study of Luminescence Quenching in Porous Silicon-Based Systems for Application in Concentration Sensors

Abstract

A theoretical model was developed to describe photoluminescence (PL) quenching in porous silicon (PSi) in the presence of two simultaneously acting inhibitor species, extending the classical Stern-Volmer model through independent terms for each inhibitor and incorporation of the inner filter effect. The model establishes that $I_0/I_i = \exp(1.1515A_\lambda) \cdot (1 + K_A[A] + K_B[B])$, where each inhibitor contributes independently and additively to dynamic quenching. The absence of synergistic and antagonistic effects was confirmed experimentally, validating the treatment as independent quenching channels.

PSi films were synthesized by electrochemical anodization with factorial design-optimized parameters. Raman characterization revealed crystallite sizes between 8 and 12 nm, consistent with the quantum confinement regime. H_2O_2 passivation provided chemical stability in aqueous media. Sensor reversibility was confirmed through exposure-washing cycles, with $94 \pm 1\%$ signal recovery, validating the predominantly dynamic quenching mechanism.

The model was fitted by multiple regression using 30 binary combinations of sodium anthraquinone-2-sulfonate (AQS) and 1,4-naphthoquinone (NFQ), yielding Stern-Volmer constants of $K_{AQS} = 8076 \pm 313 \text{ M}^{-1}$ and $K_{NFQ} = 12431 \pm 245 \text{ M}^{-1}$ ($R^2 = 0.9591$). Cross-validation with 30 independent iterations confirmed the generalization capability of the model ($R^2 = 0.9492 \pm 0.0064$). Detection limits were $0.89 \text{ }\mu\text{M}$ (AQS) and $1.5 \text{ }\mu\text{M}$ (NFQ), with coefficient of variation $CV < 1\%$ and mean relative standard deviation RSD of 1.87% , demonstrating the viability of the system for simultaneous quantification of quinone species in aqueous solution.

Keywords: porous silicon, photoluminescence, Stern-Volmer model, luminescence quenching, quinones, multi-analyte sensor, simultaneous detection.

Publicaciones

Hernández-Ireta, E., Meza, O. & Lazcano, Z. Dual optimization of photoluminescence intensity and spectral position in porous silicon via factorial design and multivariate modeling. *Mater. Res. Express* 12 115002. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ae1797> (2025) doi:10.1088/2053-1591/ae1797.

Manuscritos en preparación:

Estabilidad química de silicio poroso: análisis temporal de la fotoluminiscencia durante oxidación superficial.

Modelo extendido de Stern-Volmer para detección simultánea de dos quinonas mediante sensores de silicio poroso fotoluminiscente.

Participación en eventos

- Inhibición de la fotoluminiscencia en silicio poroso para sensado de concentraciones, José Esteban Hernández Ireta, Simposio Estudiantil de posgrado en ciencia de materiales BUAP 2022, Puebla, México (2022).
- Optimización de la intensidad de fotoluminiscencia en silicio poroso, José Esteban Hernández Ireta, XI Reunión Anual de la División de Estado Sólido, México (2023).
- Optimization of Photoluminescence Intensity in Porous Silicon, José Esteban Hernández Ireta, 31st International Materials Research Congress (IMRC2023), México (2023).
- Model based on differential equations to explain the quenching of luminescent porous silicon in an ethanol- water system, José Esteban Hernández Ireta, Zorayda Lazcano Ortiz, Luis Octavio Meza Espinoza, 32nd International Materials Research Congress, México (2024).
- Simposio estudiantil del posgrado en ciencia de materiales BUAP 2022, Optimización de la intensidad de fotoluminiscencia en silicio poroso.
- Inhibición de la fotoluminiscencia en silicio poroso para sensado de concentraciones, Simposio, Estudiantil de posgrado en ciencia de materiales BUAP 2023.
- Quenching of luminiscent pororus silicon in an ethanol-water system, Simposio, Estudiantil de posgrado en ciencia de materiales BUAP 2024.
- Sensor de concentración por inhibición de la luminiscencia en silicio poroso, Simposio, Estudiantil de posgrado en ciencia de materiales BUAP 2025.

Contenido

1.	Introducción.....	1
1.1.	Objetivos.....	5
1.1.1.	Objetivo General.....	5
1.1.2.	Objetivos Particulares.....	5
2.	Marco teórico.....	7
2.1.	Propiedades electrónicas del silicio.....	7
2.2.	Origen de la fotoluminiscencia en nanoestructuras de Si.....	8
2.2.1.	Confinamiento cuántico en nanocristales de Si.....	9
2.2.2.	Estados superficiales localizados	12
2.2.3.	Rol de la interfaz Si/SiO ₂	12
2.3.	Formación electroquímica del Silicio poroso.....	13
2.3.1.	Anodización electroquímica	13
2.3.2.	Efecto de los parámetros de fabricación sobre la estructura del SiP	15
2.4.	Oxidación superficial.....	18
2.4.1.	Oxidación química del silicio poroso	19
2.5.	Teoría de inhibición de luminiscencia	22
2.5.1.	Diagrama de Jablonski.....	23
2.5.2.	Mecanismos de inhibición	24
2.6.	Quinonas.....	29
2.6.1.	Propiedades electroquímicas de las quinonas.....	30
2.6.2.	Antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQS, C ₁₄ H ₇ NaO ₅ S)	30
2.6.3.	1,4-naftoquinona (NFQ, C ₁₀ H ₆ O ₂).....	31
2.7.	Diseño estadístico de experimentos.....	31
2.7.1.	Diseño Factorial.....	31
2.7.2.	Análisis de Varianza (ANOVA).....	33
2.7.3.	Regresión Múltiple	34
2.7.4.	Validación del Modelo mediante Chi-Cuadrado (χ^2).....	35
2.7.5.	Análisis de Residuales	36
2.8.	Validación Cruzada.....	36
2.8.1.	Validación cruzada k-grupos	36

2.9.	Parámetros de validación de sensores	38
2.9.1.	Sensibilidad	38
2.9.2.	Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).....	38
2.9.3.	Precisión	39
2.9.4.	Selectividad	40
2.9.5.	Rango lineal y rango dinámico	40
3.	Metodología.....	41
3.1.	Materiales y Métodos Generales	41
3.1.1.	Sustrato	41
3.1.2.	Reactivos para Fabricación de Silicio Poroso	41
3.1.3.	Reactivos para Oxidación.....	41
3.1.4.	Reactivos para Aplicación como Sensor	41
3.2.	Fabricación de Muestras por Anodización Electroquímica.....	41
3.3.	Técnicas de Caracterización	42
3.3.1.	Espectroscopía de Fotoluminiscencia.....	42
3.3.2.	Caracterización Morfológica por (SEM).....	42
3.3.3.	Determinación de Tamaño de Cristalito por Espectroscopía Raman	43
3.3.4.	Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	44
3.3.5.	Espectroscópica UV-Vis	45
3.4.	Optimización de Intensidad de Fotoluminiscencia.....	45
3.4.1.	Diseño Experimental	46
3.4.2.	Análisis Estadístico	47
3.4.3.	Análisis de Deconvolución de Espectros de Fotoluminiscencia	47
3.5.	Estabilización de Muestras por Oxidación	48
3.5.1.	Preparación de Muestras Base.....	48
3.5.2.	Métodos de Oxidación.....	48
3.5.3.	Estudio de Oxidación Química Prolongada	49
3.5.4.	Evaluación de Estabilidad Temporal en Medio Acuoso	49
3.6.	Aplicación como Sensor para Quinonas.....	50
3.6.1.	Preparación de Muestras para Aplicación como Sensor.....	50
3.6.2.	Preparación de Soluciones de Quinonas.....	50

3.6.3.	Evaluación de estabilidad temporal y reversibilidad.....	51
3.6.4.	Medición de Inhibición de Fotoluminiscencia	51
3.6.5.	Modelo Matemático de Inhibición	52
3.6.6.	Parámetros de validación del Sensor de concentración.....	53
3.6.7.	Cálculo de parámetros de validación.....	54
3.6.8.	Análisis Estadístico y Validación del Modelo	55
4.	Resultados y Discusión.....	57
4.1.	Optimización de Intensidad de Fotoluminiscencia.....	57
4.1.1.	Diseño factorial y ANOVA.....	57
4.1.2.	Modelo de superficie de respuesta.....	59
4.1.3.	Validación experimental del modelo	61
4.1.4.	Análisis de posición espectral de la emisión	62
4.2.	Caracterización estructural y óptica	64
4.2.1.	Microscopía SEM.....	64
4.2.2.	Espectroscopía Raman.....	66
4.2.3.	Correlación estructura-propiedad	67
4.3.	Estabilización química.....	69
4.3.1.	Evaluación de métodos de oxidación	69
4.3.2.	Caracterización FTIR	71
4.3.3.	Estudio de Oxidación Química Prolongada	76
4.3.4.	Estabilidad en medios líquidos.....	81
4.4.	Aplicación como sensor de concentración	84
4.4.1.	Evaluación de reversibilidad	84
4.4.2.	Sistema binario AQS-NFQ.....	86
4.4.3.	Caracterización óptica por espectroscopía UV-Vis	86
4.4.4.	Pruebas de inhibición	89
4.4.5.	Modelo de inhibición de fotoluminiscencia	91
4.4.6.	Ajuste del modelo con los datos experimentales.....	95
4.4.7.	Parámetros de validación del sensor de concentraciones	99
4.4.8.	Validación mediante muestreo cruzado	103
4.4.9.	Aplicaciones Potenciales	105

5.	Conclusiones.....	107
5.1.	Desarrollo del modelo teórico extendido.....	107
5.2.	Síntesis y caracterización del material sensor	107
5.3.	Estabilización química y reversibilidad del sensor	108
5.4.	Desempeño analítico del sistema sensor	108
5.5.	Validación estadística del modelo.....	109
5.6.	Aplicabilidad práctica y proyecciones.....	109
5.7.	Consideraciones finales	109
6.	Referencias	112
7.	APÉNDICE A: Determinación del Tamaño de Nanocristal en Silicio Poroso mediante Espectroscopía Raman.....	126
A.1	Fundamento físico	126
A.2	Ajustes Lorentzianos — réplicas representativas	127
A.3	Correcciones y métricas espectrales	128
A.3.1.	Corrección instrumental del ancho	128
A.3.2.	Magnitudes espectrales relativas	128
A.4	Modelos de determinación de tamaño	129
A.4.1.	Modelo de Richter (ruta por corrimiento)	129
A.4.2.	Modelo de Campbell–Fauchet (ruta por ensanchamiento).....	129
A.4.3.	Criterio de validación entre modelos.....	129
A.4.4.	Clasificación del régimen de confinamiento	130
A.5	Caracterización de fase amorfa.....	130
A.5.1.	Índice de asimetría.....	130
A.5.2.	Criterio de detección de fase amorfa	130
A.5.3.	Clasificación del nivel de fotoluminiscencia.....	131
A.6	Homogeneidad estructural.....	131
A.7	Propagación de incertidumbre	132
A.7.1.	Para el modelo de Richter.....	132
A.7.2.	Para el modelo de Campbell–Fauchet	132

1. Introducción

El desarrollo de sensores químicos capaces de detectar analitos específicos con alta sensibilidad y selectividad representa un campo de investigación activo en la frontera entre la ciencia de materiales, la química analítica y la fotónica. En particular, los sensores basados en materiales semiconductores nanoestructurados han demostrado capacidades notables para la detección de especies químicas mediante transducción óptica, aprovechando fenómenos de inhibición de luminiscencia inducidos por interacciones específicas entre el material sensor y las moléculas analito (1,2).

Entre estos materiales, el silicio poroso (SiP) ha emergido como una plataforma particularmente prometedora para aplicaciones de detección química debido a su intensa fotoluminiscencia (PL) en el rango visible, su gran relación área/volumen (de 700-800 m²/cm³), su biocompatibilidad y su compatibilidad con las micro tecnologías de silicio (3,4). Ha sido estudiado desde su descubrimiento accidental por Arthur Uhlir a mediados de la década de 1950 cuando intentaba pulir obleas de silicio. Uhlir se dio cuenta que, bajo condiciones adecuadas de corriente y composición de la mezcla de ácido fluorhídrico, el silicio (Si) no se disuelve uniformemente, sino que se forman poros que se propagan en direcciones preferenciales (5).

El interés por material tomó fuerza hasta la década de 1990 cuando dos grupos de investigación independientes identificaron efectos de confinamiento cuántico. Por un lado, Ulrich Gösele reportó efectos de confinamiento cuántico en el espectro de absorción del silicio poroso (6), mientras que casi simultáneamente, Leigh Canham, informó de la eficacia de la fotoluminiscencia roja-naranja del material a temperatura ambiente (7). Este color naranja corresponde a una energía significativamente mayor que la de banda prohibida para el Si en bulto, el cual, por tener una brecha de energía indirecta, posee una baja eficiencia de recombinación radiante, siendo una limitación para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos (1).

Estas observaciones no solo permitieron estudiar el origen de la fotoluminiscencia en el material, sino que abrieron la puerta a su aprovechamiento en aplicaciones optoelectrónicas y de detección química. Actualmente es aceptado que la fotoluminiscencia del silicio poroso se origina principalmente por efectos de confinamiento cuántico en nanocristales de silicio con dimensiones típicas entre 2 y 5 nm (8), aunque los mecanismos exactos continúan siendo tema de debate científico. Las características únicas del material, los cuales pueden modificarse durante las condiciones de producción (9), inspiraron la investigación en muchas otras aplicaciones. Una aplicación de particular importancia es la detección molecular. Los cambios en diversas propiedades como capacitancia (10), conductividad (11), índice de

refracción (12) y fotoluminiscencia (13) en el SiP se pueden aprovechar para la detección de diversas sustancias, por ejemplo, toxinas (14), moléculas orgánicas (15), metales pesados (13) y explosivos (16). De entre estas propiedades, la extinción de la luminiscencia en el SiP se ha implementado ampliamente debido a su sensibilidad a una gran cantidad de especies que funcionan como inhibidores de la emisión. La comprensión de la química superficial del SiP es fundamental para entender los mecanismos de generación y modulación de señal en estos sensores.

En particular, la detección de compuestos quinónicos representa un área de interés tanto en química analítica ambiental como en aplicaciones biomédicas. Las quinonas constituyen una clase de compuestos orgánicos caracterizados por un sistema π conjugado con dos grupos carbonilo, que les confiere propiedades redox distintivas y capacidad para participar en reacciones de transferencia electrónica (17). Estos compuestos se encuentran ampliamente distribuidos en sistemas naturales como intermediarios en procesos biológicos (18–20), pero también representan contaminantes ambientales emergentes derivados de procesos industriales, textiles, papeleros y petroquímicos (21,22).

Los métodos analíticos convencionales para la detección de quinonas incluyen cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección UV-Vis o electroquímica (23,24), espectroscopía UV-Vis directa (25), y técnicas voltamétricas (26). Si bien estas metodologías proporcionan sensibilidad y selectividad adecuadas, presentan limitaciones en términos de costo de instrumentación, complejidad operativa, tiempos de análisis y dificultad para implementación en sistemas de monitoreo continuo.

A partir de estas limitaciones, los sensores basados en SiP han surgido como una alternativa atractiva para la detección de quinonas y han sido reportados en varios trabajos previos. Lauerhaas y Sailor demostraron que diversas quinonas inhiben eficientemente la PL del SiP mediante transferencia electrónica desde los estados excitados del silicio hacia los orbitales aceptores de las quinonas (27). Estudios posteriores, basados en el marco del modelo de Stern-Volmer que cuantifica la eficiencia de inhibición, han caracterizado las constantes asociadas a distintas quinonas, estableciendo relaciones entre la estructura molecular (potencial redox, grupos funcionales) y la eficiencia de inhibición (15).

El modelo clásico de Stern-Volmer describe cuantitativamente la inhibición de luminiscencia mediante la ecuación $I_0/I = 1 + K_{SV}[Q]$, donde I_0 e I representan las intensidades de luminiscencia en ausencia y presencia del inhibidor Q a una concentración $[Q]$, respectivamente, y K_{SV} es la constante de Stern-Volmer que cuantifica la eficiencia del proceso de inhibición (28). Este modelo asume un único inhibidor en solución y describe tanto procesos de inhibición dinámica (colisional, ocurriendo durante el tiempo de vida del estado excitado) como inhibición estática (formación de complejos no luminiscentes en el estado fundamental). Sin embargo, a pesar de los avances en la descripción de sistemas simples, aún existen desafíos al abordar escenarios más complejos.

Los sistemas reales de interés ambiental o biomédico frecuentemente contienen mezclas complejas de múltiples analitos que pueden actuar simultáneamente como inhibidores de luminiscencia (29–31). La mayoría de los trabajos reportados en la literatura se han enfocado en sistemas con un único inhibidor (13,15,16), mientras que el comportamiento de sensores fotoluminiscentes frente a mezclas de dos o más especies inhibidoras ha recibido atención limitada. Esto es relevante considerando que la capacidad de discriminar y cuantificar simultáneamente múltiples analitos en una medición representa una ventaja.

En monitoreo ambiental, donde los efluentes industriales y aguas contaminadas contienen mezclas complejas de compuestos orgánicos (21,32), un sensor multianalito puede reducir el número de análisis necesarios, disminuyendo costos y permitiendo evaluaciones más rápidas de la calidad del agua. En control de procesos químicos, particularmente en la síntesis industrial de compuestos quinónicos el monitoreo simultáneo de reactivos y productos intermedios posibilitaría la optimización en tiempo real de las condiciones de reacción (33). Estas necesidades prácticas refuerzan la importancia de desarrollar modelos capaces de describir adecuadamente la inhibición en sistemas complejos.

Adicionalmente, la simplicidad de las mediciones de PL, que requieren únicamente una fuente de excitación y un detector, podría facilitar la miniaturización en dispositivos portátiles de bajo costo para análisis en campo (34), relevante en aplicaciones con recursos limitados o en situaciones de respuesta rápida a contingencias ambientales. De igual forma, la reversibilidad de los procesos de inhibición permite además el uso repetido del mismo elemento sensor sin degradación significativa, reduciendo costos operativos comparados con sensores basados en reacciones químicas irreversibles.

A pesar de los avances, los modelos vigentes aún presentan limitaciones fundamentales, la mayoría de los modelos teóricos empleados para analizar datos de inhibición de luminiscencia no consideran explícitamente el efecto de atenuación que se origina cuando las moléculas inhibidoras absorben significativamente la radiación de excitación antes de que estas alcancen el material luminiscente (15,28). Este fenómeno puede contribuir sustancialmente a la disminución aparente de la intensidad de fotoluminiscencia, especialmente cuando los inhibidores presentan bandas de absorción que absorben la longitud de onda de excitación empleada (35). La omisión de este factor en el modelado puede generar errores en la determinación de las constantes de Stern-Volmer y en la cuantificación de concentraciones.

El desarrollo de sensores ópticos capaces de detectar y cuantificar simultáneamente dos o más analitos químicos en mezclas complejas requiere tanto avances en el diseño de materiales sensores como en modelos teóricos existentes para la interpretación de las señales de detección. Estas consideraciones motivan la presente investigación.

A pesar de los avances significativos en la comprensión de los mecanismos de inhibición de PL en SiP por especies individuales, existe un área de oportunidad en el conocimiento cuando

se consideran sistemas con múltiples inhibidores actuando simultáneamente. No está claramente establecido si los efectos de inhibición producidos por dos especies diferentes son aditivos, o si existen interacciones sinérgicas o antagonistas que modifiquen la respuesta del sensor. Esta cuestión tiene implicaciones directas tanto para la comprensión de los mecanismos físicos como para el diseño de estrategias de detección multianalito.

El desarrollo de un modelo teórico que describa la inhibición de fotoluminiscencia por dos especies actuando simultáneamente constituye una extensión necesaria de la teoría de Stern-Volmer. Esta extensión no solo tiene interés para la física de semiconductores nanoestructurados y la fotoquímica, sino que también proporciona herramientas predictivas para el diseño de sensores multianalito. La comprensión de si los efectos de múltiples inhibidores son estrictamente aditivos o presentan interacciones más complejas tiene implicaciones importantes para los mecanismos de transferencia de energía y carga en interfaces semiconductor-líquido.

Una pregunta que surge de estas consideraciones es si el modelo extendido permitiría la separación de las contribuciones individuales de cada inhibidor a partir de una única medición experimental de fotoluminiscencia. Esta capacidad de discriminación sería de valor práctico considerable, ya que posibilitaría la cuantificación simultánea de ambos analitos sin necesidad de mediciones separadas o pasos de separación química previa. Sin embargo, para que esta medición sea posible, es necesario determinar experimentalmente las constantes de Stern-Volmer específicas de cada inhibidor mediante un diseño experimental apropiado que explore el espacio bidimensional de concentraciones.

Para el desarrollo del material sensor, es necesaria la optimización de las condiciones de fabricación del silicio poroso para maximizar su respuesta fotoluminiscente, así como la elección del método más efectivo de pasivación superficial que garantice estabilidad química en medios acuosos sin comprometer significativamente la sensibilidad a los analitos de interés. La reversibilidad del proceso de detección, crucial para aplicaciones de monitoreo continuo, también requiere caracterización.

La presente investigación se justifica tanto desde perspectivas científicas básicas como consideraciones de aplicabilidad tecnológica. La hipótesis que guía esta investigación establece que:

"Los efectos de inhibición de fotoluminiscencia producidos por dos especies químicas actuando simultáneamente sobre silicio poroso son aditivos, de modo que el modelo clásico de Stern-Volmer puede extenderse mediante la incorporación de términos independientes para cada inhibidor, permitiendo la cuantificación simultánea de ambos analitos mediante ajuste del modelo matemático a una medición de fotoluminiscencia, cuando se considera adecuadamente el efecto de atenuación óptica de ambas especies."

Esta hipótesis se fundamenta en la premisa de que, si los mecanismos de inhibición operan mediante procesos de transferencia de energía o electrones independientes, donde cada molécula inhibidora interactúa directamente con estados excitados del silicio, sin que existan interacciones significativas entre las propias moléculas inhibidoras, entonces las capacidades de inhibición deberían sumarse de forma lineal. La validación experimental de esta hipótesis requiere demostrar que el modelo matemático propuesto ajusta adecuadamente los datos experimentales obtenidos con mezclas binarias de concentraciones conocidas, sin desviaciones que sugieran efectos sinérgicos o antagonistas.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Estudiar teórica y experimentalmente los procesos de inhibición de la luminiscencia, tanto estáticos como dinámicos, en sistemas de silicio poroso al interactuar con mezclas de dos sustancias inhibidoras (antraquinona-2-sulfonato y 1,4-naftoquinona), para su aplicación como sensores de concentración.

1.1.2. Objetivos Particulares

1. Extender el modelo de Stern-Volmer para el caso de mezclas de dos sustancias inhibidoras de luminiscencia, incorporando explícitamente el efecto de atenuación óptica producido por absorción de la radiación de excitación de ambos inhibidores.
2. Sintetizar películas luminiscentes de silicio poroso por el método de anodización electroquímica, optimizando los parámetros de fabricación mediante diseño de experimentos factorial para maximizar la intensidad de fotoluminiscencia.
3. Caracterizar las propiedades ópticas (espectros de fotoluminiscencia) y morfológicas (microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman) de las muestras sintetizadas para establecer relaciones estructura-propiedad.
4. Evaluar métodos de estabilización química superficial del silicio poroso (tratamientos con H_2O_2 , HNO_3) y determinar su efecto sobre la estabilidad temporal de la fotoluminiscencia y la reversibilidad del proceso de detección.
5. Evaluar experimentalmente el efecto de inhibición de mezclas binarias de antraquinona-2-sulfonato (AQS) y 1,4-naftoquinona (NFQ) sobre la fotoluminiscencia del silicio poroso mediante un diseño factorial con 20 combinaciones binarias en el rango de 1.55-4.90 μM para AQS y 0.71-7.91 μM para NFQ, determinando las constantes de inhibición individuales (K_{AQS} y K_{NFQ}) y verificando si la interacción entre ambos analitos es aditiva.
6. Aplicar el modelo teórico propuesto a los resultados experimentales mediante ajuste por mínimos cuadrados no lineales para determinar las constantes de Stern-Volmer individuales de cada inhibidor y validar estadísticamente el modelo.

7. Determinar los parámetros analíticos de desempeño del sistema sensor (límites de detección, sensibilidad, selectividad, precisión, rango lineal y dinámico) para evaluar su viabilidad como método de cuantificación de las quinonas AQS y NFQ en mezclas binarias.

2. Marco teórico

2.1. Propiedades electrónicas del silicio

El silicio es un material semiconductor que en su estado cristalino está constituido de una red cúbica tipo diamante. Los planos cristalográficos más relevantes son el (100), más utilizado en aplicaciones de microelectrónica (36) y el (111) de mayor densidad atómica y por lo tanto más estable energéticamente (37). Los semiconductores suelen clasificarse de acuerdo con su resistividad eléctrica, la cual se encuentra típicamente en el rango de 10^{-2} a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ a temperatura ambiente y exhibe una marcada dependencia con la temperatura (38).

El silicio puro es un semiconductor intrínseco, con conductividad eléctrica limitada a temperatura ambiente. Sus propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas, térmicas, magnéticas y químicas pueden modificarse mediante la incorporación controlada de impurezas a su red cristalina (dopaje). Cuando se introducen átomos donadores, típicamente elementos del grupo V de la tabla periódica (P, As, Sb, etc.) el dopaje que se logra es tipo n, en cambio, si se introducen átomos aceptores, comúnmente elementos del grupo III (B, Al, Ga, etc.), es tipo p (39).

El tipo y la concentración de dopante no es una selección arbitraria, es un parámetro importante en la formación del silicio poroso, pues las condiciones de densidad de corriente y concentración de HF pueden ajustarse en función de la resistividad del sustrato, que se modifica dependiendo de las condiciones de dopaje (a mayores concentraciones de dopante, menor resistividad). Este parámetro influye directamente en la morfología, porosidad y distribución de tamaños de los nanocristales formados (40). Los sustratos tipo p dopados con boro, son ampliamente utilizados para la fabricación de Si poroso fotoluminiscente debido a que la concentración de huecos controla la cinética de disolución durante la anodización electroquímica. A diferencia del tipo n, que requiere iluminación para generar huecos fotoinducidos durante el proceso de anodización (41).

Para comprender por qué la resistividad en los semiconductores tiene alta dependencia con la temperatura, es necesario revisar el concepto de banda prohibida ilustrado en la Figura 1. La energía de banda prohibida (E_g) corresponde a la diferencia entre el nivel más bajo de la banda de conducción (BC) y el nivel más alto de la banda de valencia (BV). Al aumentar la temperatura, los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados térmicamente y pasar a la banda de conducción. En este proceso, tanto los electrones en la banda de conducción como los huecos generados en la banda de valencia participan en la conducción eléctrica.

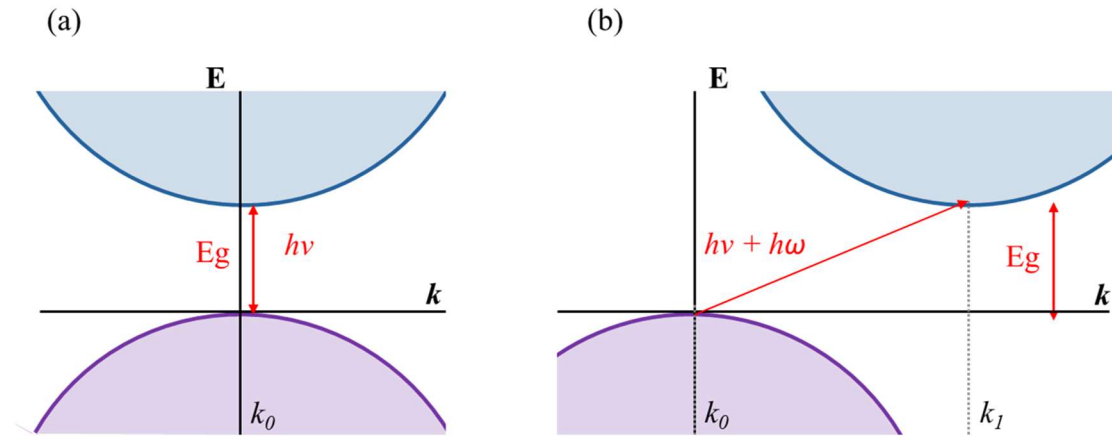


Figura 1. Estructura de bandas en semiconductores. (a) Banda prohibida directa: transiciones verticales en espacio k mediante fotón ($h\nu$). (b) Banda prohibida indirecta: transiciones no verticales requieren fotón más fonón ($h\nu + \hbar\omega$) para conservar momento. Banda de conducción (azul); banda de valencia (morado).

En general, pueden presentarse dos escenarios, el primero ocurre cuando el mínimo de la banda de conducción se encuentra en el mismo valor de momento (vector k) que el máximo de la banda de valencia, permitiendo transiciones ópticas mediante absorción o emisión de un fotón ($h\nu$) a este caso se le denomina banda prohibida directa, Figura 1(a). En contraste, si el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se localizan en diferentes valores de k , requiriendo la participación de un fonón ($\hbar\omega$) además del fotón para conservar el momento cristalino, se habla de una brecha prohibida indirecta Figura 1(b).

El silicio es un semiconductor de brecha prohibida indirecta de 1.1 eV a temperatura ambiente, lo que implica que las transiciones electrónicas entre bandas requieren no solo de la absorción o emisión de un fotón, sino además la participación de un fonón para conservar el momento. Esta condición reduce la posibilidad de recombinación radiativa eficiente, por esto, el silicio en bulk presenta emisión fotoluminiscente extremadamente débil a temperatura ambiente.

2.2. Origen de la fotoluminiscencia en nanoestructuras de Si

La fotoluminiscencia en silicio poroso resulta de la interacción compleja entre efectos de confinamiento cuántico en nanocristales de Si y la química superficial del material. Comprender estos mecanismos es fundamental para el diseño de sensores ópticos, ya que ambos factores determinan tanto la intensidad de emisión como su respuesta ante la adsorción de analitos. En esta sección se describen los principales fenómenos físicos y químicos que gobiernan la emisión luminiscente del SiP.

2.2.1. Confinamiento cuántico en nanocristales de Si

Al formar nanocristales las propiedades del Si cambian debido al confinamiento cuántico. Un nanocristal puede describirse como un fragmento de semiconductor con una red cristalina bien definida, constituido por cientos o miles de átomos. Debido a su reducido tamaño, exhibe una fuerte dependencia en sus propiedades ópticas y eléctricas; cuando las dimensiones del sistema son comparables o inferiores al radio de Bohr del excitón, surgen los efectos de confinamiento cuántico(42).

Los efectos de confinamiento cuántico surgen cuando una partícula, en este caso un electrón, está contenido en un pozo de potencial limitado por barreras de potencial suficientemente altas y anchas, cuyas dimensiones son del orden de la función de onda de la partícula confinada. Conforme aumenta el grado de confinamiento, la energía de los estados electrónicos permitidos aumenta. El resultado es la cuantización en niveles energía discretos del sistema dados por la ecuación:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (1)$$

Donde $n=1,2,3\dots$, m es la masa de la partícula y L es el ancho del pozo donde la partícula está confinada. Aquí, se muestra explícitamente por qué la energía aumenta al reducir la dimensión de confinamiento $E_n \propto 1/L^2$ (43).

En un semiconductor nanoestructurado, el efecto inmediato del confinamiento cuántico es el aumento en la energía de banda prohibida, lo que provoca que las funciones de onda de los portadores se expandan en el espacio de momento (44). Esto incrementa la superposición de las funciones de onda electrón-hueco y, en consecuencia, la probabilidad de transiciones radiativas de la emisión de fotones, en comparación con la recombinación no radiativa, que involucra pérdidas de energía en forma de fonones u otros mecanismos sin emisión de luz.

En el caso del silicio, aunque la banda prohibida se mantiene indirecta para la mayoría de los nanocristales, el confinamiento cuántico y las fronteras de los nanocristales permiten que los fotones o electrones incidentes suministren el momento necesario a los electrones del Si, aumentando la probabilidad de recombinación radiativa y haciendo posible la emisión luminiscente (28,45).

Si bien el confinamiento cuántico explica el origen de la emisión de PL, la química superficial del material desempeña un papel igualmente importante en la eficiencia y características de esta emisión.

2.2.1.1. Caracterización del tamaño de cristalito mediante espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman constituye una técnica no destructiva fundamental para la caracterización estructural del silicio poroso, permitiendo determinar los tamaños de cristalito a partir del análisis de confinamiento fonónico. Esta técnica complementa la información obtenida mediante fotoluminiscencia, proporcionando una medida directa de las dimensiones nanoestructurales que determinan las propiedades ópticas del material.

En nanocristales de silicio, el confinamiento espacial de los fonones ópticos produce dos efectos característicos observables en el espectro Raman: el corrimiento del pico ($\Delta\omega$) hacia menores frecuencias respecto al silicio cristalino ($\omega_0 \approx 520.5 \text{ cm}^{-1}$), y el ensanchamiento del pico ($\Delta\Gamma$), manifestado como un aumento del ancho a media altura (FWHM) respecto al valor del bulto (46,47).

Estos efectos son consecuencia directa de la relajación de las reglas de selección de momento cuando el tamaño del cristal se vuelve comparable a la longitud de onda del fonón (8). En silicio cristalino macroscópico, las reglas de selección limitan las transiciones Raman al centro de la zona de Brillouin ($q \approx 0$). Sin embargo, cuando el tamaño del cristalito se reduce a escala nanométrica, la función de onda del fonón queda confinada espacialmente, lo que, según el principio de incertidumbre de Heisenberg, resulta en una dispersión del vector de onda $\Delta q \approx 1/L$. Esta relajación permite la participación de fonones con vectores de onda alejados del centro de la zona de Brillouin, modificando la frecuencia característica del modo vibracional, en la Figura A1 del Apéndice A se muestra un diagrama de este efecto.

Modelo de Richter: determinación mediante corrimiento espectral

El modelo fenomenológico desarrollado por Richter *et al.* relaciona el tamaño de cristalito L con el corrimiento observado en el espectro Raman $\Delta\omega$ mediante la expresión (46):

$$L_R = a \left(\frac{A}{|\Delta\omega|} \right)^{1/\gamma} \quad (2)$$

donde $a = 0.543 \text{ nm}$ corresponde al parámetro de red del silicio, $A = 47.41 \text{ cm}^{-1}$ es un parámetro experimental ajustado empíricamente, $\gamma = 1.44$ representa el exponente fenomenológico que refleja la curvatura de la rama óptica transversal cerca del centro de la zona de Brillouin, y $\Delta\omega = \omega_{obs} - \omega_0$ es el corrimiento Raman en cm^{-1} , calculado como la diferencia entre la frecuencia observada y la frecuencia de referencia del silicio cristalino.

Este modelo se fundamenta en la integración de la relación de dispersión fonónica del silicio sobre un volumen esférico de radio $L/2$, considerando que los fonones confinados en el nanocristal pueden tener componentes de momento distintas de cero. El rango de validez del

modelo se establece entre $3 \text{ nm} \leq L \leq 50 \text{ nm}$. Para $L < 3 \text{ nm}$, los efectos de superficie dominan sobre el confinamiento fonónico; mientras que para $L > 50 \text{ nm}$, el confinamiento se vuelve despreciable ($\Delta\omega < 0.1 \text{ cm}^{-1}$) y el material se comporta como silicio cristalino macroscópico (47).

Método de Campbell-Fauchet: determinación mediante ensanchamiento

El método desarrollado por Campbell y Fauchet proporciona un enfoque complementario basado en el ensanchamiento adicional del pico Raman (47):

$$L_c = \frac{B}{\Delta\Gamma} \quad (3)$$

donde $B \approx 35 \text{ nm} \cdot \text{cm}^{-1}$ es una constante determinada experimentalmente para silicio, y $\Delta\Gamma = \Gamma_{corr} - \Gamma_0$ representa el ensanchamiento adicional en cm^{-1} , siendo Γ_{corr} el FWHM corregido de la muestra porosa y Γ_0 el FWHM de referencia del silicio cristalino.

El ensanchamiento adicional tiene su origen en dos contribuciones principales: la relajación del tiempo de vida del fonón debido al confinamiento espacial, y la distribución de tamaños de cristalito presente en la muestra. A diferencia del modelo de Richter, este método presenta menor sensibilidad a tensiones residuales en el material, dado que las tensiones mecánicas principalmente desplazan el pico sin producir ensanchamiento significativo. Esta característica lo hace particularmente útil para materiales que han experimentado tratamientos térmicos o químicos después de la fabricación.

2.2.1.2. Correlación con propiedades ópticas

Los tamaños de cristalito determinados mediante espectroscopía Raman muestran correlación directa con la intensidad de fotoluminiscencia del material, tanto en intensidad de emisión como en la posición energética del pico tanto en intensidad de emisión como en la posición energética del pico. El confinamiento cuántico en nanocristales de silicio amplía la brecha de banda prohibida efectiva respecto al silicio en bulto, produciendo un desplazamiento del pico de fotoluminiscencia hacia mayores energías conforme disminuye el tamaño de cristalito. Estudios sistemáticos han demostrado que existe una ventana óptima de tamaños entre 8-12 nm donde se maximiza la emisión fotoluminiscente (40). Para cristalitos menores a 8 nm, la presencia de fase amorfa y alta densidad de defectos superficiales reduce drásticamente la eficiencia de emisión. Por otro lado, cristalitos mayores a 20 nm presentan confinamiento cuántico insuficiente, resultando en emisiones de menor intensidad y con posiciones de pico cercanas al infrarrojo cercano.

La presencia de silicio amorfo, indicada por un pico Raman centrado en $\sim 480\text{ cm}^{-1}$, genera asimetría característica en el pico principal TO (transversal óptico). Esta fase amorfa actúa como centro de recombinación no radiativa, disminuyendo significativamente la eficiencia cuántica del material. El análisis simultáneo del tamaño de cristalito y la fracción de fase amorfa mediante espectroscopía Raman permite predecir y optimizar las propiedades fotoluminiscentes, posición del pico, intensidad y anchura media del silicio poroso para aplicaciones específicas en sensado molecular.

2.2.2. Estados superficiales localizados

La superficie del SiP presenta diversos tipos de defectos que generan estados electrónicos dentro de la banda prohibida e influyen significativamente en sus propiedades ópticas y eléctricas. Los principales defectos superficiales incluyen:

1.- Enlaces colgantes: Átomos de silicio con enlaces que actúan como centros de recombinación no radiativa altamente eficientes, reduciendo considerablemente la eficiencia de PL (48). La pasivación con hidrógeno durante la anodización en HF satura estos defectos, permitiendo emisión radiativa.

2.- Defectos estructurales: La nanoestructura irregular del SiP forma imperfecciones como dislocaciones, fronteras de grano y regiones con desorden estructural. Estos defectos crean niveles de energía dentro de la banda prohibida donde los electrones pueden quedar "atrapados" (49).

3.- Centros asociados a oxidación: Cuando la superficie se oxida parcialmente, se forman varios tipos de defectos. Los más importantes son los átomos de silicio en la interfaz entre el silicio y el óxido que tienen un electrón desapareado mejor conocidos como "centros P_b " (50). También se forman grupos químicos como Si-OH y puentes Si-O-Si que pueden intercambiar electrones con moléculas que se adsorben en la superficie (51).

La densidad de estos defectos superficiales controla varios aspectos cruciales para sensado: qué tan eficiente es la emisión de luz y su sensibilidad a cambios superficiales, el tiempo de vida de los portadores de carga antes de recombinarse, mecanismos de transferencia de carga entre el material y las moléculas que llegan a la superficie, y qué tan estable es el material con el tiempo (45,52).

La comprensión de estos aspectos de química superficial es esencial para el diseño de sensores de SiP, ya que la interacción entre analito y superficie puede ocurrir mediante múltiples mecanismos.

2.2.3. Rol de la interfaz Si/SiO₂

La interfaz entre el núcleo cristalino de Si y la capa de óxido superficial desempeña un papel fundamental en la PL del SiP. Esta región, típicamente de 1-2 nm de espesor, no es una

transición abrupta sino una zona de composición gradual que contiene subóxidos de silicio (SiO_x , donde $x < 2$) y diversos estados electrónicos intermedios (53).

La oxidación superficial tiene efectos sobre la emisión luminosa. Por un lado, la formación de una capa de SiO_2 pasiva los enlaces colgantes del Si, eliminando centros de recombinación no radiativa y mejorando la eficiencia cuántica de emisión. Por otro lado, una oxidación excesiva reduce el tamaño efectivo del núcleo emisor de Si, incrementando la energía de banda prohibida, lo que puede desplazar la emisión hacia longitudes de onda más cortas (54).

Los estados electrónicos en la interfaz Si/ SiO_2 actúan como "puentes" para la transferencia de carga entre el núcleo de Si y especies adsorbidas en la superficie. Estos estados pueden capturar temporalmente portadores de carga, modificando la dinámica de recombinación y, por tanto, la intensidad y tiempo de vida de la PL (55). Este mecanismo es relevante para aplicaciones de sensado, donde moléculas con afinidad electrónica (como las quinonas) pueden extraer electrones de estos estados interfaciales, resultando en una disminución cuantificable de la intensidad de PL.

El control de la oxidación superficial mediante tratamientos químicos (HF , H_2O_2 , HNO_3) permite modular tanto la composición química de la interfaz como la densidad de estados electrónicos disponibles, optimizando así la respuesta del sensor a analitos específicos.

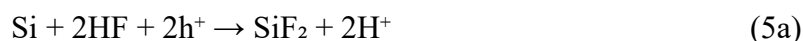
2.3. Formación electroquímica del Silicio poroso

Alrededor de 40 rutas de fabricación se han desarrollado para crear diferentes tipos de silicio poroso (56). Algunas como la anodización (57), grabado en vapor (58), depósito en ángulo oblicuo (59,60), el grabado litográfico y el fotograbado (61) son adecuados para el procesamiento basado en obleas de silicio cristalino.

2.3.1. Anodización electroquímica

La generación de poros de forma electroquímica en la superficie de una oblea de silicio se denomina generalmente anodización y se produce cuando la oblea es anodizada en una solución electrolítica a base de fluoruro (62).

La formación de SiP implica reacciones que involucran enlaces Si - Si, Si - H, Si - O y Si - F en la superficie del cristal de silicio (63). En este proceso electroquímico se necesitan dos electrodos para mantener la neutralidad de la carga y completar el circuito eléctrico: el cátodo (electrodo de Pt) que suministra electrones a la solución mediante un proceso de reducción y el ánodo (oblea de Si) donde, en presencia del ion fluoruro que se obtiene del ácido fluorhídrico (HF), los átomos de Si oxidados se eliminan de la superficie como SiF_4 o SiF_6 . La Figura 2 muestra esquemáticamente la configuración experimental típica para la anodización electroquímica de silicio tipo p. La reacción se produce en dos regímenes diferentes: un proceso simple de 4 electrones representado por la Ecuación (4) y un mecanismo indirecto que involucra un paso electroquímico de 2 electrones seguido de dos reacciones químicas sucesivas: oxidación y complejación, Ecuaciones (5a), (5b) y (5c) (64).



Los equivalentes oxidantes en estas reacciones son huecos, representados como " h^+ " en las ecuaciones (4) y (5a) (62). A medida que avanza el grabado, los átomos de silicio que quedan en la superficie se enlazan con átomos de hidrógeno (65). Estos átomos de hidrógeno confieren una naturaleza fuertemente hidrofóbica a la superficie porosa de Si, por esta razón, es necesario incluir surfactante en el electrolito que actúa como tensoactivo para permitir la propagación de los poros y la continuación del grabado (1,66).

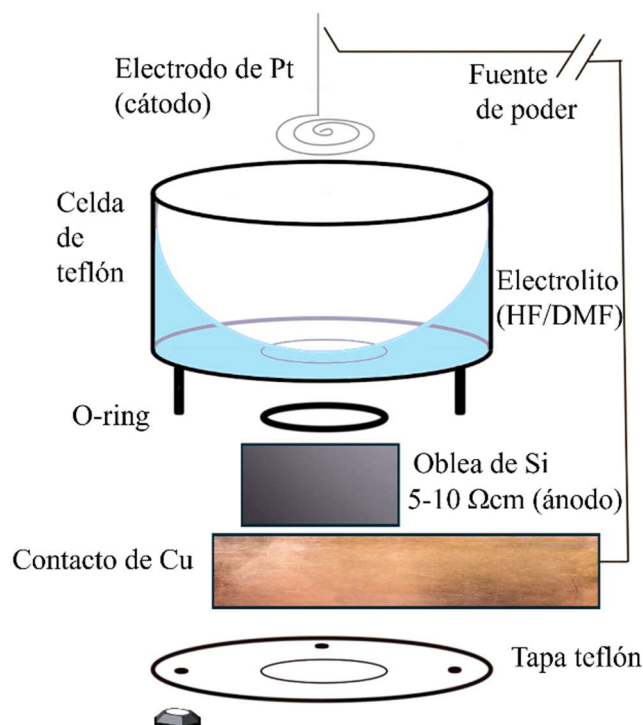


Figura 2. Configuración experimental para la anodización electroquímica de silicio. La oblea de Si (5-10 Ω·cm) se coloca como ánodo sobre un contacto de Cu, mientras que un electrodo de Pt actúa como cátodo. El sistema utiliza una celda de teflón con O-ring para el sellado y el electrolito está compuesto de HF/DMF.

El mecanismo de fabricación de SiP en presencia de HF involucra la migración de huecos hacia la superficie de la oblea, lo que polariza positivamente al Si al perder un electrón, debilitando los enlaces Si-Si haciéndolo susceptible al ataque nucleofílico del ion F^- con lo que se forman enlaces Si-F hasta generar especies solubles en el electrolito (62).

En el caso donde se usan obleas tipo n, es necesario aplicar iluminación durante el proceso de anodización debido a la limitada disponibilidad de huecos como portadores mayoritarios, ya que los fotones generan los pares electrón-hueco necesarios para llevar a cabo las reacciones de disolución descritas en las Ecuaciones (4) y (5) (67). La intensidad de la iluminación también influye en la morfología resultante (68). Comúnmente, el uso de obleas tipo n genera poros más grandes (macroporos) con morfologías y direcciones más uniformes comparadas con las tipo p, debido al control adicional que ofrece el uso de iluminación (69).

La IUPAC define la porosidad como la relación entre el volumen total de poros (V_p) y el volumen aparente del material (V) (69). Es importante distinguir entre porosidad abierta (volumen de poros accesibles a moléculas de prueba específicas), porosidad cerrada (volumen de poros inaccesibles a dichas moléculas) y porosidad total (suma de ambas) (69). Esta distinción es particularmente relevante en aplicaciones de sensado, donde la porosidad abierta determina la accesibilidad de los analitos a la superficie interna del material. Adicionalmente, la IUPAC clasifica el silicio poroso según el tamaño promedio de poro como (69): microporoso (< 2 nm), mesoporoso (2-50 nm) y macroporoso (> 50 nm).

El tipo de estructura obtenida depende del dopaje del sustrato y la densidad de corriente aplicada. Sustratos tipo p de alta resistividad producen típicamente micro y mesoporos con morfologías ramificadas, mientras que tipo p de baja resistividad generan mesoporos más uniformes. Los sustratos tipo n favorecen la formación de macroporos altamente direccionado (41,69).

Con la elección apropiada del tipo y concentración de dopante en la oblea de Si, composición del electrolito, voltaje aplicado y tiempo de anodización, se puede obtener un gran rango de tamaños de poro.

2.3.2. Efecto de los parámetros de fabricación sobre la estructura del SiP

La morfología y propiedades estructurales del SiP están fuertemente determinadas por los parámetros empleados para su fabricación mediante anodización electroquímica. Los principales factores que determinan las características del material son la concentración de HF, la densidad de corriente aplicada y el tiempo de anodización (62,70). La comprensión y optimización de estos parámetros es esencial para obtener estructuras porosas con características específicas para aplicaciones particulares.

2.3.2.1. Efecto de la concentración de HF

Este parámetro afecta directamente la velocidad de disolución del silicio y la disponibilidad de iones F^- en la interfaz de reacción. En sistemas con DMF, la relación HF:DMF es crítica pues se ha reportado que en mezclas muy diluidas (como 1:3 a 1:15) la adición de más HF puede reducir la densidad de nucleación de poros, debido a una disolución más uniforme y una tendencia hacia el electropulido. Por otro lado, en electrolitos acuosos de HF (15–45 %) la porosidad total crece con la densidad de corriente, pero su dependencia con la

concentración de HF es no lineal, ya que en concentraciones muy altas puede aparecer electropulido que reduce la formación de poros definidos (40,71).

El diámetro promedio de poro, la distancia entre poros vecinos y la rugosidad superficial también muestran dependencias significativas con la concentración de HF, siendo necesario optimizar este parámetro junto con la densidad de corriente para obtener la morfología deseada (72).

2.3.2.2. Efecto de la densidad de corriente

En silicio tipo p, estudios experimentales han mostrado que tanto la densidad como la longitud de los poros aumentan con la densidad de corriente debido al mayor suministro de huecos hacia la superficie, lo que favorece simultáneamente la nucleación y el avance axial de los poros (70,72). Para densidades de corriente suficientemente altas, el aumento del campo eléctrico conduce a una mayor porosidad y estructuras más abiertas (73).

A bajas densidades de corriente, la distribución no homogénea del campo eléctrico en la interfaz Si/electrolito es la responsable de la formación de poros, en lugar de la disolución uniforme de toda la superficie o electropulido que ocurren a densidades de corriente altas (6,62). La transición entre estos regímenes depende además del nivel de dopaje y la composición del electrolito. El campo eléctrico se concentra principalmente en las puntas de los poros iniciales, promoviendo el flujo de los huecos hacia estas zonas, lo que acelera la disolución selectivamente en las puntas, favoreciendo el crecimiento de los poros hacia el interior de la oblea mientras que las paredes permanecen relativamente pasivadas (64).

2.3.2.3. Efecto del tiempo de anodización

El tiempo de anodización influye directamente en el espesor, la porosidad y la evolución morfológica del SiP. A tiempos cortos se forman cavidades iniciales en la superficie del silicio cristalino, que progresivamente se desarrollan en poros bien definidos conforme avanza el grabado(74). Diversos estudios han mostrado que el diámetro promedio de los poros tiende a aumentar con el tiempo debido al ensanchamiento gradual de las paredes internas, mientras que la rugosidad superficial puede alcanzar un máximo en tiempos intermedios antes de disminuir cuando la estructura se vuelve más regular (75).

A tiempos prolongados, los poros adoptan geometrías más columnares y presentan paredes delgadas, lo que también modifica las propiedades ópticas del material, incluyendo modificaciones en el ancho de banda prohibida y en la respuesta de reflectancia (74,76).

2.3.2.4. Efecto de la resistividad del sustrato

La resistividad del sustrato, relacionada a su nivel de dopaje, ejerce un efecto importante en la morfología. Cuando las condiciones de anodización se mantienen constantes, estudios clásicos muestran que un incremento en la resistividad del sustrato conduce a una disminución en la densidad de poros y a un aumento en su longitud (70). Este comportamiento se atribuye a que la densidad de sitios de nucleación depende directamente

de la concentración de dopantes: los sustratos altamente dopados (baja resistividad) presentan más centros activos para la iniciación de poros, lo que favorece una mayor densidad de nucleación y, por tanto, un número más elevado de poros por unidad de área (77). Al mismo tiempo, el menor espesor de la región de agotamiento en sustratos de baja resistividad permite la formación de paredes más delgadas y una estructura más compacta. En contraste, sustratos menos dopados exhiben una menor densidad de nucleación y una región de agotamiento más amplia, promoviendo poros más largos y menos densos (70).

Es importante enfatizar en que estos parámetros no actúan de manera independiente, sino que existe una interacción compleja entre ellos (70,78). Por ejemplo, el efecto del solvente orgánico en la solución electrolítica puede modificar la reactividad de los iones F^- y, por lo tanto, alterar la relación entre densidad de corriente y morfología resultante.

Para lograr un control preciso de la morfología del silicio poroso, es necesario considerar simultáneamente la concentración de HF, la densidad de corriente y el tiempo de anodización, ya que la porosidad total y las propiedades ópticas del material están determinadas por la interacción compleja de estos parámetros (72,78).

La química superficial del SiP desempeña, además, un papel crucial en sus propiedades físicas, químicas y optoelectrónicas. Dada su alta relación área/volumen, una fracción significativa de los átomos de silicio se encuentra en la superficie, donde su configuración electrónica y enlaces químicos difieren sustancialmente del material en bulto. Las propiedades y estabilidad de la terminación superficial determinan tanto la eficiencia de fotoluminiscencia como la reactividad química del material y su capacidad de interacción con analitos, cualidades fundamentales en la aplicación del SiP como sensor molecular (o de concentración).

Al término de la anodización en HF, la superficie del SiP resulta predominantemente terminada con hidrógeno, formando enlaces Si-H, Si-H₂ y SiH₃. Debido a la morfología irregular, pueden coexistir los tres tipos y sus proporciones dependen de las condiciones de fabricación, la orientación cristalográfica del sustrato y la porosidad obtenida (8,65).

La formación de estos enlaces resulta en una terminación hidrofóbica que cumple funciones importantes. En primer lugar, permite la pasivación de defectos superficiales, saturando electrones desapareados, lo cual es esencial para que exista recombinación radiativa permitiendo así fotoluminiscencia eficiente (48). Adicionalmente, actúa como una barrera cinética ya que el enlace Si-H es menos reactivo que el Si con enlaces insaturados, retrasando la oxidación atmosférica. Finalmente, al formar una superficie hidrofóbica, el agua no penetra fácilmente en los poros, esto dificulta su uso en sensores acuosos, por lo que es necesario una oxidación parcial de la superficie que permita la penetración de los analitos (40).

Bajo condiciones ambientales, los enlaces Si-H no son los más estables (~3.4 eV), la humedad, la exposición al aire o la luz, promueven su transformación gradual en enlaces Si-

O, que son más estables termodinámicamente (~ 4.6 eV) (1,8). Este proceso de oxidación resulta en degradación en la fotoluminiscencia y modificación en las propiedades superficiales (79). Esta inestabilidad representa tanto un desafío, como una oportunidad, por un lado, la oxidación ambiental puede afectar la reproducibilidad y estabilidad a largo plazo, pero por otro, permite la funcionalización de la superficie para aplicaciones específicas (65,80).

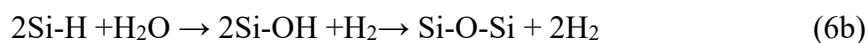
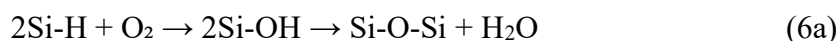
2.4. Oxidación superficial

La oxidación del silicio es termodinámicamente favorable debido a la alta estabilidad del SiO_2 . A 298 K, el valor de energía libre de Gibbs estándar (ΔG°) para la formación de SiO_2 (≈ -216.8 kJ/mol) es significativamente más negativo que el de SiO (≈ -101.6 kJ/mol) y Si_2O (≈ -81.9 kJ/mol), lo que confirma que la oxidación avanza espontáneamente hacia SiO_2 como fase más estable (81).

El SiO_2 es la forma más estable de óxido de silicio bajo condiciones normales de presión y temperatura. Sin embargo, durante procesos de oxidación incompleta o bajo condiciones de temperatura elevada, se pueden formar especies de subóxido como estados intermedios (82). Estos subóxidos son termodinámicamente inestables por lo que tienden a separarse en silicio elemental y dióxido de silicio.

Estos principios termodinámicos tienen implicaciones directas sobre el comportamiento del SiP durante su envejecimiento y tratamientos después de la síntesis. El equilibrio termodinámico en el sistema Si/SiO₂ se alcanza mediante la minimización de la energía libre de Gibbs, donde la composición final de la fase oxidada y la fracción de silicio separado están determinadas por la estequiometría inicial del óxido, las condiciones del proceso de oxidación y el tiempo de exposición (82,83).

La oxidación superficial puede ocurrir por diversas rutas dependiendo de las condiciones ambientales o del tratamiento aplicado. A temperatura ambiente, la exposición al aire produce oxidación donde los enlaces Si-H, formados durante la anodización, son sustituidos por grupos silanol (Si-OH) y posteriormente por puentes siloxano (Si-O-Si) mediante reacciones con O_2 y H_2O (79):



La oxidación térmica (300-1000°C) acelera significativamente el proceso (84). A diferencia del silicio en bulto, el SiP se oxida mucho más rápidamente debido a su estructura nanoporosa y gran área de reacción que mejora el contacto con oxígeno. La oxidación completa de capas

de SiP puede ocurrir en min mediante oxidación térmica rápida a altas temperaturas (85), comparado con horas o días para silicio en bulto de espesor equivalente.

2.4.1. Oxidación química del silicio poroso

La oxidación superficial del silicio poroso mediante agentes químicos es un proceso complejo que involucra múltiples etapas de reacción y conduce a la formación de capas de óxido con propiedades estructurales y químicas características dependiendo del oxidante empleado. Dos de los agentes oxidantes comúnmente utilizados para la pasivación de silicio poroso son el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el ácido nítrico (HNO_3), cada uno generando capas de SiO_2 con características diferenciadas que determinan la estabilidad química del material y su desempeño en aplicaciones sensoriales.

2.4.1.1. Oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

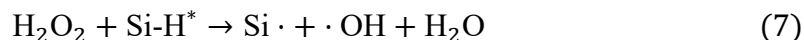
El peróxido de hidrógeno actúa como oxidante mediante un mecanismo que involucra la formación de radicales libres y la oxidación gradual de enlaces Si-H superficiales. El proceso de oxidación con H_2O_2 se caracteriza por su naturaleza controlada y relativamente suave, que permite la formación de capas de óxido con baja densidad de defectos estructurales.

Mecanismo de reacción

La oxidación del silicio con H_2O_2 procede a través de múltiples vías, siendo la más relevante la descomposición catalítica del peróxido en la superficie del silicio, seguida de la inserción de oxígeno en los enlaces Si-Si y Si-H (79,85). El proceso global puede representarse mediante las siguientes etapas:

Adsorción y descomposición del H_2O_2

La molécula de H_2O_2 se adsorbe en la superficie terminada en hidrógeno del silicio poroso y experimenta descomposición catalizada por sitios superficiales de silicio, generando radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$):



donde Si-H* representa un sitio activo en la superficie y Si · un átomo de silicio con enlace colgante. $\cdot\text{OH}$ presenta alta reactividad y puede atacar enlaces Si-H vecinos o insertarse directamente en enlaces Si-Si de la red cristalina.

Formación de grupos silanol

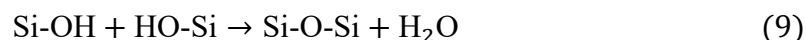
Los radicales $\cdot\text{OH}$ reaccionan con enlaces Si-H superficiales para formar grupos silanol (Si-OH):



La formación de grupos silanol constituye una etapa intermedia crucial, ya que estos grupos pueden posteriormente condensarse para formar enlaces siloxano (Si-O-Si), que constituyen la estructura del SiO_2 .

Condensación y formación de SiO_2

Los grupos silanol cercanos experimentan reacciones de condensación mediante deshidratación:



Este proceso conduce a la formación de una red de SiO_2 sobre la superficie del SiP. La cinética relativamente lenta de la oxidación con H_2O_2 permite una reorganización estructural durante la formación del óxido, resultando en una capa más densa y ordenada (40).

Oxidación directa

Adicionalmente, el H_2O_2 puede oxidar directamente el silicio mediante un mecanismo de transferencia directa de oxígeno:



Sin embargo, esta vía es termodinámicamente menos favorable que la vía por radicales y representa una contribución minoritaria al proceso de oxidación energía libre de Gibbs estándar (86).

Características del óxido formado

El óxido de silicio generado mediante oxidación con H_2O_2 presenta características estructurales que determinan su estabilidad química y propiedades ópticas.

La formación gradual del óxido favorece el acomodamiento estructural y minimiza tensiones internas (87). La espectroscopía infrarroja muestra que los óxidos formados por H₂O₂ exhiben bandas Si-O-Si más estrechas y simétricas que otros métodos (40,86), indicando estructura más ordenada, consistente con una red de SiO₂ con menos defectos puntuales.

El proceso genera baja concentración de grupos silanol aislados, ya que la mayoría forma enlaces siloxano, lo que mejora la estabilidad química, pues los grupos silanol aislados son sitios preferenciales para hidrólisis acuosa (88).

2.4.1.2. Oxidación con ácido nítrico (HNO₃)

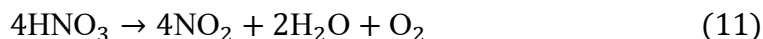
El ácido nítrico representa un oxidante considerablemente más agresivo que el peróxido de hidrógeno, conduciendo a la formación rápida de capas de óxido con características estructurales diferentes. El proceso de oxidación con HNO₃ involucra especies oxidantes múltiples y ocurre con cinética acelerada, lo cual tiene implicaciones importantes en la estructura del óxido resultante.

Mecanismo de reacción

La oxidación del silicio con HNO₃ se produce a través de un mecanismo complejo que involucra especies nitrogenadas oxidantes. El proceso puede describirse mediante las Ecuaciones (11) y (12 a y b) (63,89):

Formación de especies oxidantes

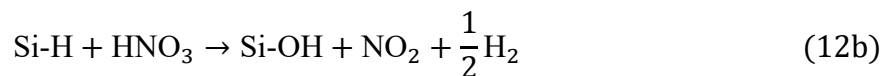
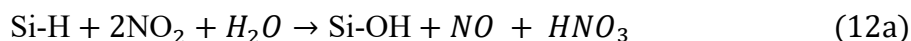
El ácido nítrico se descompone en la superficie del silicio, generando múltiples especies oxidantes:



Las especies NO₂ y O₂ actúan como oxidantes del silicio. El dióxido de nitrógeno (NO₂) es particularmente reactivo y constituye el agente oxidante dominante en este sistema.

Ataque oxidativo de enlaces Si-H

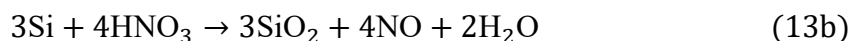
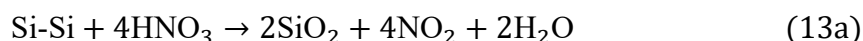
Las especies oxidantes reaccionan rápidamente con los enlaces Si-H superficiales:



Estas reacciones ocurren con velocidades significativamente mayores que las observadas con H_2O_2 , debido al mayor poder oxidante del HNO_3 y sus productos de descomposición.

Oxidación de la red de silicio

La oxidación de los enlaces Si-H superficiales puede ocurrir mediante dos vías paralelas. En la primera, el ácido nítrico actúa directamente como agente oxidante, convirtiendo los grupos hidruro en silanoles con liberación de NO_2 e hidrógeno molecular (Ecuación 13a). Por otro lado, el NO_2 generado puede oxidar los enlaces Si-H en presencia de agua, produciendo grupos silanol, óxido nítrico (NO) y regenerando ácido nítrico (Ecuación 13b). Este último mecanismo tiene carácter autocatalítico, ya que el HNO_3 producido puede continuar el ciclo oxidativo. Ambas vías coexisten durante el tratamiento, siendo la contribución relativa de cada una dependiente de la temperatura, concentración de HNO_3 y tiempo de exposición (90).



La formación directa de SiO_2 mediante estas vías ocurre sin la etapa intermedia de formación y condensación de grupos silanol, lo cual tiene consecuencias importantes en la estructura del óxido resultante.

El incremento de la velocidad de formación del óxido impide el acomodamiento estructural óptimo, resultando en una red de SiO_2 con mayor grado de desorden (91). El proceso de oxidación rápida genera una concentración mayor de grupos $-\text{O}_\gamma\text{Si-H}_x$ (hidroxisilanos parcialmente oxidados) y Si-OH. La formación acelerada de óxido no permite la condensación completa de estos grupos, resultando en una superficie con alta densidad de terminaciones hidroxilo. Análisis mediante espectroscopía FTIR muestra bandas intensas en la región $860\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ características de estas especies (92). La presencia abundante de grupos silanol constituye un factor crítico que determina la reactividad química del material.

Las superficies de SiP oxidadas muestran mayor reversibilidad del proceso de extinción en ciclos de exposición y remoción de quinonas comparadas con superficies de SiP terminadas en hidrógeno, donde pueden ocurrir reacciones irreversibles que modifican permanentemente las propiedades fotoluminiscentes. Esta reversibilidad es esencial para aplicaciones prácticas en sensores, permitiendo mediciones repetidas y regeneración del sensor.

2.5. Teoría de inhibición de luminiscencia

La fotoluminiscencia es un proceso que involucra la absorción de fotones seguida de la emisión de luz desde estados electrónicos excitados. Para comprender el fenómeno de inhibición, es fundamental entender los procesos ópticos que ocurren tras la excitación

electrónica. Estos procesos pueden clasificarse en radiativos, que resultan en emisión de luz, y no radiativos, que disipan la energía de excitación como calor o mediante otros mecanismos de desactivación.

2.5.1. Diagrama de Jablonski

El diagrama de Jablonski representado en la Figura 3 constituye una representación esquemática esencial de los estados electrónicos de una molécula y las transiciones entre ellos. Se usa como el punto de partida para el estudio de la absorción y emisión (28).

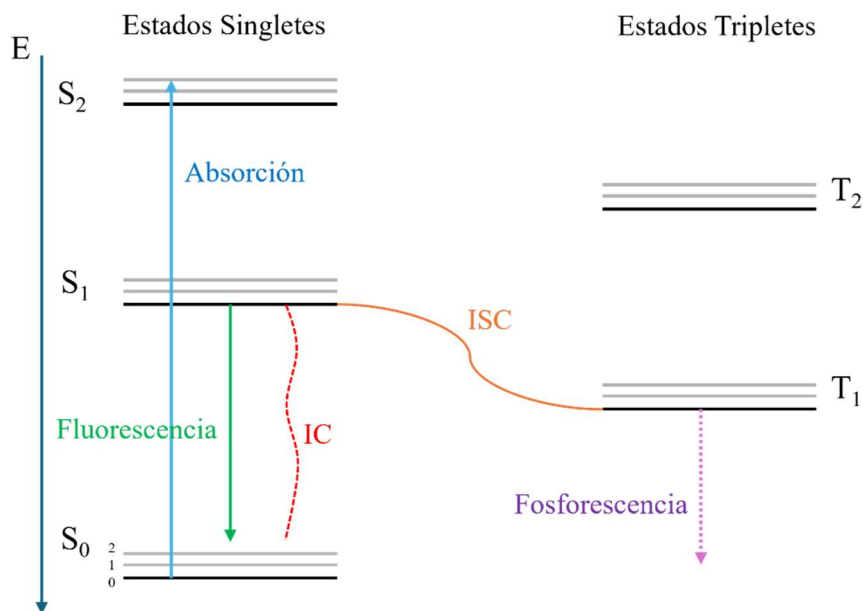


Figura 3. Diagrama de Jablonski de procesos fotofísicos. Se muestran los estados electrónicos singletes (izquierda) y tripletes (derecha) con sus niveles vibracionales. Las transiciones incluyen: absorción (azul), fluorescencia (verde), conversión interna/IC (roja punteada), cruce intersistemas/ISC (naranja), y fosforescencia (violeta punteada). Adaptado de (28).

En este diagrama, el eje vertical representa la energía electrónica, los estados singletes (S₀, S₁, S₂...) se muestran convencionalmente a la izquierda, donde todos los espines electrónicos están apareados, y los estados tripletes (T₁, T₂...) se representan a la derecha, donde dos electrones tienen espines paralelos. Cada nivel electrónico contiene múltiples niveles vibracionales representados por 0, 1, 2, etc. y las transiciones se representan mediante flechas verticales para procesos radiativos y líneas onduladas para transiciones no radiativas. El estado fundamental se designa como S₀, y los estados excitados singletes se numeran secuencialmente como S₁, S₂, S₃ en orden creciente de energía. Los estados tripletes poseen menor energía que sus correspondientes estados singletes debido al acoplamiento spin-órbita.

El proceso de absorción ocurre cuando un fotón con energía apropiada ($h\nu = \Delta E$) excita un electrón desde el estado fundamental S₀ a un estado excitado singlete, como S₁ o S₂ (93). Este proceso es extremadamente rápido, ocurriendo en aproximadamente 10⁻¹⁵ s. Tras la

absorción a estados vibracionales excitados de S_n , ocurre una relajación vibracional en aproximadamente 10^{-12} s hacia el nivel vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

La fluorescencia constituye la emisión radiativa desde el primer estado singlete excitado S_1 al estado fundamental S_0 (28). Este proceso ocurre a tiempos de vida característicos en el rango de 10^{-9} a 10^{-7} s y exhibe el fenómeno conocido como desplazamiento de Stokes, donde la emisión ocurre a longitudes de onda mayores que la absorción debido a la relajación vibracional en el estado excitado.

La fosforescencia implica la emisión desde el primer estado triplete excitado T_1 al estado fundamental S_0 (93). Esta transición $T_1 \rightarrow S_0$ viola la regla de conservación de espín, resultando en una transición formalmente prohibida que conduce a tiempos de vida considerablemente más largos, en el rango de 10^{-6} s hasta varios segundos. La fosforescencia ocurre invariablemente a energías menores que la fluorescencia debido a que el estado T_1 está energéticamente por debajo del S_1 .

La conversión interna (IC) representa un proceso no radiativo isoenergético donde el sistema transita de un estado electrónico excitado superior a uno inferior manteniendo la multiplicidad de espín (93). El mecanismo implica el acoplamiento vibracional entre estados electrónicos, cuya probabilidad aumenta cuando dichos estados se encuentran próximos en energía y el sistema presenta una alta densidad de estados vibracionales.

El cruce intersistemas (ISC) constituye una transición no radiativa entre estados de diferente multiplicidad de espín, típicamente desde S_1 hacia T_1 (93). Un pequeño gap energético entre S_1 y T_1 favorece el ISC al facilitar el solapamiento de funciones de onda.

Los procesos de desactivación no radiativa convierten la energía electrónica en energía vibracional, disipándose como calor sin emisión de fotones (94). Además de la conversión interna y el cruce intersistemas ya descritos, estos procesos incluyen la transferencia de energía, que puede ocurrir mediante interacción dipolo-dipolo de largo alcance o mediante el intercambio de electrones a corto alcance. La transferencia de carga fotoinducida representa otro mecanismo importante donde ocurre transferencia de electrones desde el estado excitado, siendo común en procesos de inhibición oxidativo o reductivo.

2.5.2. Mecanismos de inhibición

Una variedad de interacciones moleculares puede ocasionar la inhibición de la luminiscencia, esto incluye reacciones en estado excitado, reordenamiento molecular, transferencia de energía, la formación de complejos no luminiscentes y el apagado por colisión (28). La inhibición por colisión o proceso dinámico, se produce cuando el silicio en estado excitado se desactiva al entrar en contacto con alguna molécula en solución, que se denomina inhibidor. El inhibidor debe difundirse hacia el emisor durante el tiempo de vida del estado excitado que es del orden de varias decenas de microsegundos (95) y es dependiente del tamaño de nanocrystal (15). Al entrar en contacto, el emisor vuelve al estado base, sin emitir

un fotón. Las moléculas no se alteran químicamente en el proceso. Este tipo de inhibición da como resultado un cambio en la intensidad de la emisión y el tiempo de vida como función de la concentración del inhibidor.

Además del proceso dinámico, podemos encontrar inhibición resultante de proceso estático, en el que se forma un complejo entre el silicio y el inhibidor a través de interacciones electrostáticas y éste complejo no es fluorescente por lo que puede ser una valiosa fuente de información sobre la unión entre la muestra luminiscente y el inhibidor. Este proceso resulta en una disminución en la intensidad de emisión con el aumento en la concentración del inhibidor.

La disminución del tiempo de vida se debe a que la inhibición es un proceso adicional que reduce la densidad de población el estado excitado sin emisión de fluorescencia. La inhibición estática no disminuye el tiempo de vida porque sólo se observan las moléculas fluorescentes.

En el caso particular de sistemas de SiP en presencia de moléculas inhibidoras se ha observado que el proceso dinámico, se ve reflejado en el espectro de fotoluminiscencia con un cambio en la longitud de onda de la intensidad máxima de emisión, mientras que, el proceso estático, da como resultado una disminución uniforme en la intensidad de la fotoluminiscencia sin cambio en la longitud de onda del espectro (15).

Para la inhibición debida a proceso estático o dinámico, la disminución de la intensidad se describe mediante la Ecuación (14), conocida como ecuación de Stern-Volmer (28):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv}[Q] \quad (14)$$

En la expresión anterior, K_{sv} es la constante de extinción de Stern-Volmer la cual indica la sensibilidad del emisor a ser inhibido, I_0 es la intensidad de la luminiscencia en ausencia de inhibidor, I intensidad de la luminiscencia con la presencia del inhibidor a una concentración $[Q]$.

2.5.2.1. Derivación de la ecuación de Stern-Volmer para inhibición por colisión (dinámico)

Para derivar la ecuación de Stern-Volmer, consideramos la cinética de poblaciones del estado excitado del donante (fluoróforo). La densidad de donantes en el estado excitado sin inhibidor, N_{D0}^1 , está gobernada por la ecuación:

$$\frac{dN_{D0}^1}{dt} = \phi N_{D0}^0 - \gamma N_{D0}^1 \quad (15)$$

donde ϕ representa la tasa de excitación, N_{D0}^0 es la densidad de donantes en el estado fundamental, y γ es la tasa total de desactivación del estado excitado que incluye tanto procesos radiativos como no radiativos ($\gamma = k_r + k_{nr}$).

En presencia de un inhibidor (aceptor), se introduce una vía adicional de desactivación mediante interacción por colisión con el inhibidor. La ecuación de velocidad se modifica a:

$$\frac{dN_{Di}^1}{dt} = \phi N_{Di}^0 - \gamma N_{Di}^1 - C_A N_{Di}^1 N_A^0 \quad (16)$$

donde N_{Di}^1 representa la densidad de donantes excitados en presencia del inhibidor, C_A es la constante de transferencia de energía o inhibición (relacionada con la constante de velocidad bimolecular k_q), N_A^0 es la concentración de aceptores en el estado fundamental, y el subíndice i denota la presencia del inhibidor.

En condiciones de estado estacionario, las derivadas temporales se anulan:

Ecuación (15), Sin inhibidor en estado estacionario:

$$\frac{dN_{D0}^1}{dt} = 0 = \phi N_{D0}^0 - \gamma N_{D0}^1 \quad (17)$$

Ecuación (16), Con inhibidor:

$$\frac{dN_{Di}^1}{dt} = 0 = \phi N_{Di}^0 - \gamma N_{Di}^1 - C_A N_{Di}^1 N_A^0 \quad (18)$$

De la Ecuación (17), se despeja la densidad de estados excitados sin inhibidor:

$$N_{D0}^1 = \left(\frac{\phi}{\gamma} \right) N_{D0}^0 \quad (19)$$

De la Ecuación (18), se reagrupan términos:

$$N_{Di}^1 = \left(\frac{\phi}{\gamma + C_A N_A^0} \right) N_{Di}^0 \quad (20)$$

La intensidad de fotoluminiscencia es proporcional a la densidad de estados excitados multiplicada por la tasa de emisión radiativa. Sin embargo, dado que la tasa radiativa permanece constante, la relación de intensidades se simplifica. Asumiendo que la densidad total de donantes se conserva ($N_{D0}^1 \approx N_{Di}^1$) es decir, que la concentración total de fluoróforo permanece constante, sustituimos la Ecuación 19 y Ecuación 20:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\left[\left(\frac{\phi}{\gamma} \right) N_{D0}^0 \right]}{\left[\left(\frac{\phi}{\gamma + C_A N_A^0} \right) N_{Di}^0 \right]} = 1 + \left(\frac{C_A}{\gamma} \right) N_A^0 \quad (21)$$

Introduciendo el tiempo de vida del estado excitado $\tau_0 = 1/\gamma$ y la concentración del inhibidor $[Q] = N_A^0$ obtenemos la Ecuación (14)

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q] \quad (14)$$

donde $K_{SV} = C_A \tau_0 = \frac{C_A}{\gamma}$ es la constante de Stern-Volmer para inhibición por colisión. Esta constante representa el producto de la eficiencia de la interacción donante-aceptor (C_A) y el tiempo de vida del estado excitado en ausencia del inhibidor (τ_0).

2.5.2.2. Inhibición por mecanismo estático (formación de complejos)

En el mecanismo de inhibición estático, el inhibidor (A) forma un complejo no fluorescente (DA) con el fluoróforo (D) en el estado fundamental antes de la excitación:



donde K_a es la constante de asociación del complejo. En este caso, solo los donantes libres (que no forman complejos con el aceptor) pueden ser excitados y emitir fluorescencia. La fracción de donantes libres está dada por el equilibrio de asociación:

$$N_{Di}^0 = \frac{N_{Dtotal}^0}{1 + K_a[Q]} \quad (23)$$

donde N_{Dtotal}^0 es la densidad total de donantes (libres y que forman complejo con el aceptor). Dado que la excitación y desactivación de los donantes libres procede de manera idéntica al caso sin inhibidor:

$$N_{Di}^1 = \left(\frac{\phi}{\gamma}\right) N_{Di}^0 = \left(\frac{\phi}{\gamma}\right) \left[\frac{N_{Dtotal}^0}{1 + K_a[Q]} \right] \quad (24)$$

En ausencia de inhibidor, todos los donantes están libres:

$$N_{D0}^1 = \left(\frac{\phi}{\gamma}\right) N_{D0}^0 = \left(\frac{\phi}{\gamma}\right) N_{Dtotal}^0 \quad (25)$$

Por lo tanto, la relación de intensidades es:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\left[\left(\frac{\phi}{\gamma}\right) N_{Dtotal}^0 \right]}{\left[\left(\frac{\phi}{\gamma}\right) \frac{N_{Dtotal}^0}{1 + K_a[Q]} \right]} = 1 + K_a[Q] \quad (22)$$

Formalmente, esta ecuación es idéntica a la Ecuación (14) de Stern-Volmer para inhibición dinámica, con $K_{sv} = K_a$ para el caso estático. Sin embargo, los significados físicos son distintos: en inhibición dinámica, K_{sv} refleja la cinética del estado excitado (C_A, τ_0), mientras que, en inhibición estática, K_{sv} representa un equilibrio termodinámico de formación de complejos en el estado fundamental.

Una alternativa para diferenciar los procesos estáticos y dinámicos que inhiben la luminiscencia es por su dependencia con la temperatura y la viscosidad o por las mediciones de tiempo de vida en ausencia y presencia de inhibidor τ_0 y τ , respectivamente. A mayor temperatura mayor difusión de los inhibidores en los huecos del silicio poroso y por lo tanto mayores cantidades de extinción por colisión. Una temperatura más alta suele dar lugar a disociación de complejos débilmente ligados y, por lo tanto, se presentan menos cantidades de extinción estática.

Los datos de inhibición de la luminiscencia son representados comúnmente en una gráfica de I_0/I contra $[Q]$, pues se espera una dependencia lineal que al graficar dé como resultado una recta con pendiente igual a K_{sv} .

2.6. Quinonas

Las quinonas constituyen una clase de compuestos orgánicos caracterizados por un anillo aromático con dos grupos carbonilo ($C=O$) en posiciones específicas. Estos compuestos desempeñan roles fundamentales en diversos procesos biológicos y ambientales, actuando como intermediarios en cadenas de transporte electrónico (96), agentes redox en sistemas biológicos (97,98), y como contaminantes emergentes de interés ambiental (99).

En el contexto ambiental, ciertas quinonas funcionan como inhibidores enzimáticos potentes, particularmente en procesos de fotosíntesis y respiración celular. Su detección y cuantificación resulta crucial para el monitoreo de calidad de agua y la evaluación de riesgos ecotoxicológicos (100).

Esta clase de moléculas redox-activas interactúan con el SiP fotoluminiscente mediante un mecanismo predominantemente dinámico o por colisión. Mediante análisis de tiempos de vida de emisión y espectroscopía de estado estacionario, se ha demostrado que compuestos quinónicos como aminocromo, adrenocromo y antraquinona-2-sulfonato exhiben extinción dinámica de la PL del SiP, caracterizada por una disminución del tiempo de vida de emisión proporcional a la concentración del extintor y un corrimiento al azul en el espectro de emisión (15). Este comportamiento se diferencia de la extinción estática observada para especies catiónicas como los viológenos, que se adsorben fuertemente a la superficie oxidada del SiP mediante interacciones electrostáticas, sin modificar significativamente los tiempos de vida de emisión a bajas concentraciones. La comprensión de estos mecanismos es importante para

el diseño de sensores basados en SiP y para la interpretación correcta de las respuestas de extinción observadas experimentalmente.

2.6.1. Propiedades electroquímicas de las quinonas

Las quinonas poseen sistemas π conjugados extendidos y grupos carbonilo electronegativos que les confieren carácter aceptor de electrones (17). Esta propiedad resulta fundamental para su interacción con materiales semiconductores fotoluminiscentes en estado excitado. Los orbitales moleculares de menor energía no ocupados (LUMO) de las quinonas se encuentran en posiciones energéticas favorables para aceptar electrones desde los estados excitados de semiconductores como el SiP.

Las quinonas son un fuerte agente oxidante que comúnmente se reduce electroquímicamente mediante un proceso secuencial de transferencia electrónica que generan hidroquinona a través de un intermediario semiquinona (101). En solución acuosa, las quinonas presentan una reacción de transferencia de dos electrones y dos protones ($2e^-/2H^+$). Este proceso puede representarse mediante el esquema general $Q + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons QH_2$, donde Q representa la quinona y QH_2 la hidroquinona (102).

La diversidad estructural de las quinonas permite abarcar un amplio espectro de polaridades. Por ejemplo, las antraquinonas sulfonadas como el antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQS) presentan alta solubilidad en agua debido a sus grupos sulfónicos cargados (103), mientras que naftoquinonas como la 1,4-naftoquinona (NFQ) exhiben menor polaridad (104). Esta diferencia influye significativamente en la adsorción superficial y, consecuentemente, en la eficiencia del proceso de inhibición.

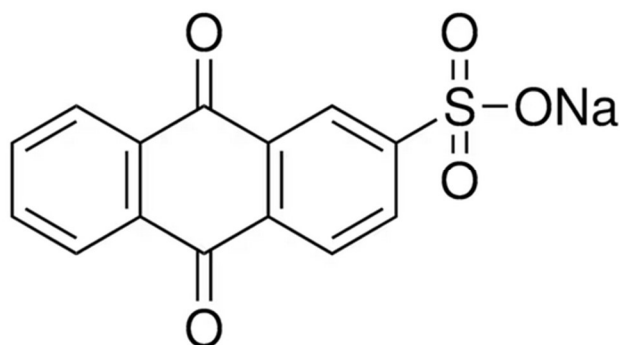
2.6.2. Antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQS, $C_{14}H_7NaO_5S$)

Compuesto aniónico (PM = 310.26 g/mol) de alta solubilidad en agua y de gran participación en actividades biológicas como bactericida, antioxidante, actividad citotóxica y antitumoral que han sido estudiadas (105–108). AQS también es utilizada como estándar para evaluación de baterías de flujo redox orgánicas y presenta baja toxicidad comparada con otras quinonas (109). Su grupo sulfonato le confiere carga negativa a pH neutro (pK_a del grupo $-SO_3H < 1$), lo que puede generar efectos de repulsión electrostática con los grupos silanol desprotonados de la superficie de SiP ($Si-O^-$) (110). Debido a la repulsión entre cargas negativas, AQS no puede adsorberse directamente sobre la superficie del SiP, debido a una capa de hidratación, lo que resulta en un mecanismo de inhibición menos eficiente al requerir transferencia electrónica a través del solvente.

2.6.3. 1,4-naftoquinona (NFQ, C₁₀H₆O₂)

Quinona de menor tamaño molecular (PM = 158.15 g/mol) y mayor hidrofobicidad relativa. Es un metabolito común en animales, bacterias, hongos y plantas que tiene propiedades, antifúngicas, antivirales, cicatrizantes entre otras. Adicionalmente, NFQ sirve como intermediario en síntesis orgánica y como precursor de compuestos farmacológicamente activos, incluyendo derivados con actividad antimicrobiana y antitumoral (18,19,111–114). Su estructura neutral y menor polaridad favorecen la adsorción sobre superficies de óxido de silicio mediante interacciones de van der Waals entre el sistema π aromático del anillo naftalénico y la superficie de silicio y puentes de hidrógeno entre los grupos Si-OH superficiales y C=O (115), resultando en mayor eficiencia de inhibición por contacto directo con los centros luminiscentes (116). NFQ presenta un potencial de reducción más negativo comparado con AQS, indicando mayor capacidad aceptora de electrones (115).

(a) AQS, C₁₄H₇NaO₅S)



(b) NFQ, C₁₀H₆O₂)

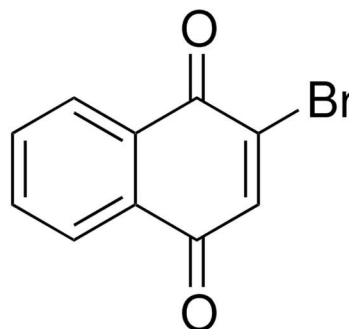


Figura 4. Estructuras químicas de las quinonas utilizadas en este estudio. (a) antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQS). (b) 2-bromo-1,4-naftoquinona (NFQ). Ambas moléculas contienen grupos funcionales aceptores de electrones que influyen en su capacidad para inhibir la fotoluminiscencia del silicio poroso.

2.7. Diseño estadístico de experimentos

El diseño estadístico de experimentos es una herramienta metodológica fundamental para la planificación, ejecución y análisis de estudios experimentales, permitiendo extraer la máxima información de los datos experimentales. Esta aproximación es especialmente útil en la optimización de procesos de fabricación de materiales, donde múltiples variables influyen simultáneamente sobre las propiedades finales del sistema.

2.7.1. Diseño Factorial

El diseño factorial ayuda a estudiar simultáneamente dos o más factores experimentales, evaluando todas las combinaciones posibles de sus niveles. Esta metodología permite no solo determinar el efecto individual de cada factor, sino también identificar las interacciones entre

ellos, información que no puede obtenerse mediante el enfoque tradicional de variar un factor a la vez (117).

Los factores son las variables independientes que se manipulan durante el experimento. Estos pueden incluir parámetros de síntesis como concentraciones de reactivos, temperaturas, tiempos de reacción o densidades de corriente. Cada factor se estudia en dos o más niveles, que representan los valores que la variable puede adoptar, generalmente denominados nivel bajo -1 y nivel alto $+1$. En un diseño factorial completo de k factores con dos niveles cada uno, el número total de experimentos requeridos es 2^k , permitiendo una exploración del espacio experimental.

Se considera que existe una interacción cuando el efecto de un factor sobre la variable respuesta depende del nivel de otro factor. Matemáticamente, si el efecto del factor A cambia cuando se modifica el nivel del factor B, entonces existe una interacción $A \times B$. Estas interacciones pueden ser de segundo orden (entre dos factores), tercer orden (entre tres factores) y así sucesivamente, aunque las interacciones de orden superior suelen ser menos frecuentes y de menor magnitud.

La matriz de diseño constituye la representación tabular del experimento, donde cada fila corresponde a una combinación experimental única y cada columna representa un factor. Esta matriz facilita la codificación de los niveles (típicamente como -1 y $+1$ para el nivel bajo y alto, respectivamente) y permite la construcción sistemática de columnas adicionales para representar las interacciones mediante la multiplicación de las columnas correspondientes a los factores individuales.

El diseño factorial 2^k asume que la relación entre los factores y la respuesta es lineal dentro del rango experimental estudiado. Para verificar esta suposición, se incorporan comúnmente puntos centrales al diseño factorial básico. Un diseño factorial 2^k con puntos centrales consiste en las 2^k combinaciones factoriales estándar (niveles -1 y $+1$) complementadas con réplicas independientes realizadas en el punto central del espacio experimental (todos los factores en nivel 0).

Los puntos centrales proporcionan una estimación independiente del error experimental puro mediante la varianza entre réplicas, y permiten detectar la presencia de curvatura en la superficie de respuesta. Si la respuesta en el punto central difiere significativamente del promedio de las respuestas en los puntos factoriales, esto indica que un modelo lineal es inadecuado y se requieren términos cuadráticos (117,118).

Cuando se dispone de múltiples respuestas experimentales para cada combinación de factores, es posible construir una superficie de respuesta que describe matemáticamente la relación entre los factores y la variable dependiente. Esta superficie, generalmente representada mediante un modelo polinomial de segundo orden, permite visualizar el

comportamiento del sistema en todo el espacio experimental e identificar regiones óptimas. El modelo de superficie de respuesta se expresa comúnmente como:

$$y = \beta^0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (23)$$

donde y es la respuesta predicha, β_0 es el término independiente, β_i son los coeficientes de efectos lineales, β_{ii} son los coeficientes de efectos cuadráticos, β_{ij} son los coeficientes de interacción, x_i y x_j representan los factores, y ε es el término de error experimental.

2.7.2. Análisis de Varianza (ANOVA)

El análisis de varianza es un método estadístico para evaluar la significancia de los efectos identificados en un diseño experimental. Esta técnica descompone la variabilidad total observada en los datos en componentes atribuibles a diferentes fuentes: los efectos principales, las interacciones y el error experimental aleatorio.

La suma de cuadrados representa la medida de variabilidad atribuible a diferentes fuentes. Conceptualmente, mide "cuánto se alejan los datos de su promedio", pero elevando al cuadrado las diferencias para evitar que valores positivos y negativos se cancelen entre sí.

La suma de cuadrados total (SST) se descompone en la suma de cuadrados del modelo (SSM) y la suma de cuadrados del error (SSE):

$$SST = SSM + SSE$$

donde $SST = \sum (y_i - \bar{y})^2$, siendo y_i cada observación individual y $\bar{y}$ la media global. La suma de cuadrados del modelo se subdivide a su vez en componentes asociados a cada efecto principal e interacción, permitiendo cuantificar la contribución individual de cada término.

Los grados de libertad (GL) asociados a cada suma de cuadrados dependen del número de parámetros estimados. Para un factor con a niveles, los grados de libertad son $a - 1$. En un diseño factorial 2^k con n réplicas, los grados de libertad totales son $n \cdot 2^k - 1$, el modelo tiene $2^k - 1$ grados de libertad, y el error tiene $2^k (n - 1)$ grados de libertad.

La media cuadrática (MS, del inglés *mean square*) se obtiene dividiendo cada suma de cuadrados por sus grados de libertad correspondientes, proporcionando una estimación de la varianza asociada a cada fuente.

El estadístico F es un cociente que compara la variabilidad causada por un factor experimental contra la variabilidad causada por el error aleatorio. Es la herramienta que determina si un efecto es "real" o podría haberse producido por casualidad. Si el factor produce cambios mucho mayores que las fluctuaciones aleatorias del experimento, entonces

F será grande. Si el factor apenas produce un efecto mayor que el ruido normal, F será cercano a 1.

- $F \approx 1$: El factor no tiene efecto, la variabilidad que produce es similar al error aleatorio
- $F \gg 1$: El factor tiene un efecto significativo, produce cambios mucho mayores que el error
- $F < 1$: Situación rara que sugiere problemas en el experimento

El valor p representa la probabilidad de observar un valor de F igual o mayor al calculado si la hipótesis nula fuera cierta. Convencionalmente, se considera que un efecto es estadísticamente significativo cuando el valor p es inferior a 0.05 (nivel de confianza del 95%).

La contribución porcentual de cada factor se calcula como el cociente entre su suma de cuadrados y la suma de cuadrados total, expresado en porcentaje. Este indicador proporciona una medida intuitiva de la importancia relativa de cada factor en la explicación de la variabilidad observada en la respuesta. La identificación de factores significativos mediante ANOVA permite simplificar el modelo eliminando términos no significativos, mejorando su capacidad predictiva.

2.7.3. Regresión Múltiple

La regresión múltiple constituye una extensión del análisis de regresión simple para situaciones en las que la variable dependiente es función de múltiples variables independientes. Esta técnica permite construir modelos predictivos que relacionan cuantitativamente los factores experimentales con la respuesta observada.

El modelo lineal múltiple se expresa en su forma general como:

$$Y = \beta^0 + \beta^1 X^1 + \beta^2 X^2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad (24)$$

donde Y es la variable respuesta, $X_1, X_2, \dots, X_k$ son las variables predictoras (factores experimentales), $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ son los coeficientes de regresión que deben estimarse, y ε representa el término de error aleatorio que se asume sigue una distribución normal con media cero y varianza constante. Los coeficientes se estiman típicamente mediante el método de mínimos cuadrados ordinarios, que minimiza la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores observados y predichos.

El coeficiente de determinación R^2 representa la proporción de la variabilidad total de la variable respuesta que es explicada por el modelo de regresión. Se define como:

$$R^2 = 1 - \left(\frac{SSE}{SST} \right) = \frac{SSM}{SST} \quad (25)$$

Valores próximos a 1 indican un excelente ajuste del modelo a los datos experimentales. Sin embargo, R^2 tiende a incrementarse al añadir más variables predictoras al modelo, incluso si estas no son verdaderamente relevantes. Por esta razón, se utiliza frecuentemente el R^2 ajustado, que penaliza la inclusión de términos adicionales.

$$R^2_{ajustado} = 1 - \left[\frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - k - 1} \right] \quad (26)$$

donde n es el número de observaciones y k es el número de variables predictoras.

El error cuadrático medio de la raíz (RMSE, del inglés *root mean square error*) proporciona una medida del error de predicción en las mismas unidades que la variable respuesta.

$$RMSE = \sqrt{\left[\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \right]} \quad (27)$$

Un RMSE bajo indica predicciones precisas, y este parámetro resulta particularmente útil para comparar diferentes modelos propuestos.

2.7.4. Validación del Modelo mediante Chi-Cuadrado (χ^2)

La distribución χ^2 es una herramienta estadística que permite evaluar qué tan bien se ajustan los datos experimentales al modelo propuesto. La prueba de bondad de ajuste χ^2 compara las frecuencias observadas con las frecuencias esperadas bajo el modelo. El estadístico de prueba se calcula como:

$$\chi^2 = \sum \left[\frac{(\text{Observado} - \text{Esperado})^2}{\text{Esperado}} \right] \quad (28)$$

Esta ecuación suma las diferencias al cuadrado entre lo que realmente se midió (observado) y lo que el modelo predice (esperado), divididas por lo esperado. El valor calculado de χ^2 se

compara con el valor crítico obtenido de tablas estadísticas para los grados de libertad correspondientes (número de datos experimentales menos número de parámetros del modelo) y un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$. Alternativamente, se calcula un valor p asociado. Si χ^2 es menor que el valor crítico (o si $p > 0.05$), se concluye que el modelo ajusta adecuadamente los datos experimentales. En caso contrario, el modelo debe ser revisado o mejorado (117).

2.7.5. Análisis de Residuales

El análisis de residuales es una herramienta para evaluar la validez de un modelo estadístico, ya que permite verificar si se cumplen los supuestos necesarios para realizar inferencias confiables. Un residual se define como la diferencia entre el valor observado y el valor predicho por el modelo ($e_i = y_i - \hat{y}_i$). Para que el modelo sea adecuado, los residuales deben comportarse como ruido aleatorio y cumplir dos condiciones principales: normalidad e igualdad de varianzas.

La normalidad implica que los residuales sigan una distribución normal con media cero. Este supuesto puede evaluarse mediante pruebas como Shapiro–Wilk o Lilliefors, así como a través de gráficos de probabilidad normal (diagrama Q–Q), donde los residuales deben alinearse aproximadamente sobre la diagonal teórica (119). Por su parte, la igualdad de varianzas requiere que la dispersión de los residuales sea constante a lo largo de los valores ajustados; esta condición se analiza mediante gráficos de residuales frente a valores predichos, en los que no deben observarse patrones sistemáticos ni formas de embudo (120). Cuando los residuales cumplen estos supuestos, se considera que el modelo describe adecuadamente la variabilidad del sistema y que las conclusiones estadísticas derivadas de él son válidas.

2.8. Validación Cruzada

La validación cruzada es una técnica estadística que evalúa la capacidad predictiva y estabilidad de un modelo mediante el uso repetido de diferentes subconjuntos de datos para entrenamiento y validación. Esta metodología es particularmente útil cuando se estiman parámetros mediante ajuste no lineal, ya que permite verificar que los parámetros estimados son estables y no dependen excesivamente de puntos experimentales específicos.

2.8.1. Validación cruzada k-grupos

En esta técnica, el conjunto de datos experimentales se divide aleatoriamente en k grupos de tamaño aproximadamente igual (121). El procedimiento opera de la siguiente manera:

1. Se selecciona un grupo para validación y los $(k - 1)$ grupos restantes se utilizan para ajustar el modelo y estimar sus parámetros
2. El modelo ajustado se emplea para predecir los valores del grupo de validación
3. Se calculan los indicadores de error (como RMSE) para estas predicciones

4. El proceso se repite k veces, utilizando cada grupo como conjunto de validación una vez
5. Los indicadores de error se promedian sobre las k iteraciones

Un valor común es $k = 5$ o $k = 10$, que proporciona un balance adecuado entre sesgo y varianza en la estimación del error de predicción.

Para obtener estimaciones más estables y confiables, el procedimiento de validación cruzada k -grupos puede repetirse múltiples veces con diferentes particiones aleatorias de los datos. En cada repetición se genera una nueva división aleatoria de los datos en k grupos, y se ejecuta el proceso completo de validación cruzada.

Esta metodología repetida permite:

- Calcular la media y desviación estándar de los parámetros del modelo a través de múltiples particiones, evaluando su estabilidad
- Obtener distribuciones de los indicadores estadísticos (R^2 , RMSE, χ^2) que reflejan la variabilidad inherente al proceso de partición
- Identificar si ciertos parámetros presentan alta variabilidad, lo que sugeriría que el modelo es sensible a la composición específica del conjunto de entrenamiento

Cuando se estiman parámetros mediante ajuste no lineal por mínimos cuadrados, la validación cruzada repetida proporciona información valiosa sobre múltiples aspectos del modelo. En primer lugar, permite evaluar si las constantes cinéticas o de equilibrio muestran baja desviación estándar entre las diferentes particiones, esto indica que el modelo es confiable y que los parámetros están bien determinados por los datos experimentales. Adicionalmente, el RMSE promedio obtenido en los conjuntos de validación proporciona una estimación realista del error de predicción esperado cuando el modelo se aplica a nuevos datos experimentales, lo cual es fundamental para evaluar su capacidad predictiva.

La comparación entre los valores de R^2 y RMSE en los conjuntos de entrenamiento y validación permite detectar si ambos indicadores son similares en ambos conjuntos, si el modelo no está sobreajustado y generalizará adecuadamente a nuevas condiciones experimentales. Finalmente, la consistencia de la prueba χ^2 a través de las repeticiones confirma que el modelo describe adecuadamente la variabilidad experimental, proporcionando confianza adicional en la calidad del ajuste.

El cálculo de promedios y desviaciones estándar de todos los indicadores estadísticos a través de las repeticiones permite reportar no solo el ajuste del modelo, sino también la incertidumbre asociada a sus predicciones, aspecto fundamental para establecer la confiabilidad de las conclusiones experimentales y las condiciones óptimas derivadas del modelo.

2.9. Parámetros de validación de sensores

2.9.1. Sensibilidad

La sensibilidad analítica (S) se define como el cambio en la señal del sensor por unidad de cambio en la concentración del analito:

$$S = \frac{d(\text{Señal})}{d(\text{Analito})} \quad (29)$$

Para el modelo de inhibición con efecto de filtro interno, la sensibilidad se calcula mediante derivación parcial:

$$S = \frac{\partial(I_0/I)}{\partial[Q]} \quad (29a)$$

Aplicando la regla de la cadena al modelo $I_0/I = \exp(\alpha \cdot A) \cdot (1 + K[Q])$:

$$S = \exp(\alpha \cdot A) \cdot K + \exp(\alpha \cdot A) \cdot (1 + K[Q]) \cdot \alpha \cdot \frac{\partial A}{\partial[Q]} \quad (29b)$$

donde el primer término representa la sensibilidad del proceso de inhibición Stern-Volmer y el segundo término representa la contribución del efecto de atenuación.

Una mayor sensibilidad implica una mayor capacidad del sensor para distinguir pequeñas diferencias en concentración, lo cual se traduce en mejores límites de detección.

2.9.2. Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)

El límite de detección (LOD) es la concentración mínima de analito que puede ser detectada con un nivel de confianza establecido (típicamente 99%), pero no necesariamente cuantificada con precisión. Según las recomendaciones de la IUPAC (122), el LOD se calcula como:

$$\text{LOD} = \frac{3.3 \cdot \sigma}{S} \quad (30)$$

Donde σ es la desviación estándar de la señal del blanco o de los residuales del ajuste y S es la sensibilidad analítica. El factor 3.3 corresponde aproximadamente a un nivel de confianza del 99% (3.3 desviaciones estándar).

El límite de cuantificación (LOQ) es la concentración mínima que puede ser determinada cuantitativamente con precisión y exactitud aceptables. Se calcula como:

$$\text{LOQ} = \frac{10 \cdot \sigma}{S} \quad (31)$$

El factor 10 asegura que la señal sea suficientemente mayor que el ruido de fondo para permitir mediciones cuantitativas fiables.

- Concentraciones < LOD: No detectables
- $\text{LOD} \leq \text{Concentraciones} < \text{LOQ}$: Detectables, pero no cuantificables con precisión
- Concentraciones $\geq \text{LOQ}$: Rango de cuantificación

2.9.3. Precisión

La precisión describe la concordancia entre mediciones repetidas de la misma muestra. Se cuantifica mediante el coeficiente de variación porcentual (CV%):

$$\text{CV\%} = \frac{\sigma_{\text{muestra}}}{\mu_{\text{muestra}}} \times 100 \quad (32)$$

donde σ_{muestra} es la desviación estándar y μ_{muestra} es la media de las mediciones replicadas.

Se distinguen dos tipos de precisión:

- Repetibilidad (precisión intra-ensayo): Variabilidad de mediciones realizadas bajo las mismas condiciones (mismo operador, mismo instrumento, mismo día).
- Reproducibilidad (precisión inter-ensayo): Variabilidad de mediciones realizadas bajo condiciones diferentes (diferentes días, operadores, o instrumentos).

Criterios de aceptación:

- $\text{CV\%} < 5\%$: Excelente precisión
- $\text{CV\%} 5\text{-}10\%$: Precisión aceptable
- $\text{CV\%} > 10\%$: Precisión insuficiente para análisis cuantitativo

2.9.4. Selectividad

La selectividad es la capacidad del sensor para responder únicamente al analito de interés en presencia de otros componentes de la matriz. En sistemas con múltiples analitos, la selectividad se evalúa mediante el factor de selectividad:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (33)$$

donde K_i y K_j son las constantes de respuesta para los analitos i y j .

Un factor de selectividad alto ($\alpha \gg 1$) indica que el sensor responde preferentemente a uno de los analitos, permitiendo su determinación en presencia del otro. Un factor cercano a 1 indica sensibilidad similar hacia ambos analitos, lo cual puede limitar la discriminación, pero permite la determinación simultánea mediante modelos matemáticos apropiados.

2.9.5. Rango lineal y rango dinámico

El rango lineal es el intervalo de concentraciones donde existe una relación lineal entre la señal y la concentración, con un coeficiente de correlación típicamente $R > 0.995$. Para el modelo de Stern-Volmer, la linealidad se evalúa en el gráfico de $(I_0/I - 1)$ vs. $[Q]$.

El rango dinámico es el intervalo total de concentraciones que puede ser medido por el sensor, desde el LOD hasta la concentración más alta antes de que ocurra saturación o desviación significativa del modelo. El rango dinámico puede incluir regiones no lineales donde la cuantificación es posible mediante modelos matemáticos más complejos.

3. Metodología

3.1. Materiales y Métodos Generales

3.1.1. Sustrato

Se emplearon obleas de silicio cristalino tipo p dopadas con boro, con orientación cristalográfica (100) y resistividad de 5-10 $\Omega \cdot \text{cm}$ (University Wafer, Boston, MA, USA). Las obleas se cortaron en secciones de 2×2 cm para su procesamiento.

3.1.2. Reactivos para Fabricación de Silicio Poroso

- Ácido fluorhídrico (HF) al 48% en peso, grado reactivo (Sigma-Aldrich)
- N,N-Dimetilformamida (DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), pureza $\geq 99.8\%$, grado reactivo (Sigma-Aldrich)
- Aleación eutéctica galio-indio (Ga 75.5% / In 24.5%), pureza $\geq 99.99\%$ en metales traza (Sigma-Aldrich)
- Etanol absoluto para uso en laboratorio
- n-Pentano (C_5H_{12} , $\geq 99\%$), grado reactivo (Sigma-Aldrich)
- Agua desionizada (resistividad $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)

3.1.3. Reactivos para Oxidación

- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% en peso, grado reactivo (Sigma-Aldrich)
- Ácido nítrico (HNO_3) al 20% en peso, preparado por dilución de HNO_3 concentrado ($\geq 65\%$, grado reactivo, Sigma-Aldrich) con agua desionizada
- Etanol grado reactivo ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich)

3.1.4. Reactivos para Aplicación como Sensor

- Antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQS, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_5\text{S}$, $\text{PM} = 306.26 \text{ g/mol}$), pureza $\geq 98\%$ determinada por HPLC (Sigma-Aldrich)
- 2-Bromo-1,4-naftoquinona (NFQ, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrO}_2$, $\text{PM} = 237.05 \text{ g/mol}$), pureza $\geq 97.5\%$ determinada por HPLC (Sigma-Aldrich)
- Etanol grado reactivo ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich)
- Agua desionizada (resistividad $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)

3.2. Fabricación de Muestras por Anodización Electroquímica

Como pretratamiento, las obleas se sumergieron en una solución agua:etanol (10:1) durante 15 min en baño ultrasónico a temperatura ambiente para eliminar contaminantes orgánicos,

seguido de un lavado químico en solución $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$ (3:1) durante 5 min para remover la capa de óxido nativo.

Para mejorar el contacto eléctrico entre el sustrato de silicio y el electrodo de cobre durante la anodización, se aplicó una capa delgada de aleación eutéctica galio-indio (Ga 75.5% / In 24.5%) en la cara posterior de la oblea utilizando una espátula.

Se utilizó una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 48% y dimetilformamida (DMF) como electrolito. La celda electrolítica empleada en los experimentos tiene un área de grabado de 2.14 cm^2 . El proceso de anodización se llevó a cabo aplicando corrientes en el intervalo de 20 a 30 mA mediante una fuente de corriente, durante tiempos de 300 a 750 segundos, según las condiciones experimentales establecidas.

Inmediatamente después de la anodización, las muestras se enjuagaron secuencialmente con etanol absoluto y n-pentano (5 min cada uno) para preservar la estructura porosa.

3.3. Técnicas de Caracterización

3.3.1. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es una herramienta ampliamente utilizada para evaluar la calidad óptica y la densidad de centros emisores en silicio poroso, ya que su intensidad se correlaciona directamente con el grado de confinamiento cuántico y el nivel de pasivación superficial (123).

La emisión fotoluminiscente de las muestras fabricadas se midió con un espectrómetro de fluorescencia Varian Agilent Cary Eclipse. La longitud de onda de excitación se varió en el rango de 320 a 400 nm, y la emisión se registró entre 430 y 800 nm. Se realizaron cuatro mediciones para cada muestra, girando la muestra entre cada una de ellas.

Para asegurar que las mediciones fueran reproducibles, todas las muestras se analizaron colocándolas en un soporte que minimiza las variaciones en la posición y alineación del haz sobre la muestra. Además, se mantuvo el tiempo constante entre la fabricación de las muestras y la medición de la intensidad de fotoluminiscencia.

La intensidad de emisión se determinó mediante la integración del espectro en el intervalo de 320 a 800 nm.

3.3.2. Caracterización Morfológica por (SEM)

La morfología y estructura de la sección transversal de las muestras de SiP se analizó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) utilizando un microscopio JSM-7800F (JEOL) operado a 15.0 kV de voltaje de aceleración.

Para obtener las imágenes de sección transversal, las muestras se fracturaron mecánicamente para exponer la interfaz entre la capa porosa y el sustrato de silicio, estas se fijaron sobre un portamuestras de aluminio utilizando cinta de carbono conductora.

Se seleccionaron para el análisis SEM las muestras S10, S14 y S15, representativas de diferentes condiciones de fabricación dentro de los parámetros variados (ver Tabla 1), con el objetivo de correlacionar las diferencias morfológicas con las propiedades de fotoluminiscencia medidas.

Se obtuvieron imágenes a diferentes magnificaciones, el análisis morfológico se enfocó en caracterizar el espesor de la capa porosa, evaluando además el grosor y regularidad de las paredes de los poros, la definición y uniformidad de la estructura porosa, así como la morfología de la sección transversal.

3.3.3. Determinación de Tamaño de Cristalito por Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es especialmente sensible a los efectos de confinamiento fonónico en nanocristales de silicio, por lo que permite estimar el tamaño de cristalito y el grado de desorden estructural con alta precisión (46,47).

Para correlacionar las propiedades de fotoluminiscencia con las características estructurales a escala nanométrica, se seleccionaron cinco muestras representativas (S1, S4, S10, S14 y S15) para caracterización por espectroscopía Raman. La selección incluyó muestras con diferentes intensidades de fotoluminiscencia y parámetros de fabricación, cubriendo diversas condiciones experimentales estudiadas.

Los espectros Raman se adquirieron utilizando un espectrómetro Horiba LabRAM equipado con un láser de He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm) y una rejilla de difracción de 1800 líneas/mm, proporcionando una resolución espectral de 0.350 nm. Se empleó un objetivo de 50 $\times$ para el enfoque del láser sobre la muestra. La potencia del láser se redujo al 25% mediante un filtro de densidad neutral para minimizar efectos de calentamiento local y oxidación inducida por el láser.

Para cada muestra, se registraron seis espectros en diferentes puntos de la superficie en el rango de 400-600 cm^{-1} , con un tiempo de integración de 3 segundos y 8 acumulaciones por espectro. Esta estrategia permitió evaluar, aproximadamente, la homogeneidad espacial de la muestra.

Los espectros fueron analizados mediante sustracción de línea base lineal en la ventana 510-530 cm^{-1} , seguido de ajuste del pico TO (transversal óptico) con funciones Lorentzianas por mínimos cuadrados no lineales verificando que el coeficiente de determinación $R^2 \geq 0.984$ en todos los ajustes. A partir de los parámetros de ajuste (posición del pico ω y anchura a media altura Γ), se determinaron los tamaños de cristalito utilizando dos modelos complementarios basados en confinamiento de fonones: el modelo de Richter et al. (basado en el desplazamiento del pico)(46) y el método de Campbell-Fauchet (basado en el ensanchamiento espectral) (47).

Cuando ambos métodos produjeron resultados dentro del rango de validez (3–20 nm para L_R y 3–15 nm para L_C), se reportó el promedio $L = (L_R + L_C)/2$. En casos donde la discrepancia

superó el 20%, se priorizó el método de Campbell-Fauchet por su menor sensibilidad a efectos de tensión mecánica en la estructura porosa.

Se midieron seis espectros del silicio utilizado bajo condiciones idénticas. De estas mediciones de referencia se obtuvieron los siguientes valores promedio:

- Posición del pico TO: $\omega_0 = 520.50 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$

- FWHM de referencia: $\Gamma_0 = 2.50 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$

El error estándar de la media se calculó como $SE = \sigma/\sqrt{n}$, donde σ es la desviación estándar de las 6 mediciones.

El ensanchamiento instrumental ($\Gamma_{inst} = 1.63 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$) se determinó a partir de las mediciones de referencia y se aplicó la corrección:

$$\Gamma_{inst} = \sqrt{\Gamma_{med}^2(c-Si) - \Gamma_{intr}^2} \quad (34)$$

Se calculó el parámetro de asimetría $A = (I_l - I_r)/(I_l + I_r)$, donde I_l intensidad (área) integrada en el lado izquierdo del pico, I_r intensidad (área) integrada en el lado derecho del pico y $|A|$ indica presencia de fase amorfa.

Se estableció como criterio que valores de $|A| > 0.1$ indican presencia significativa de fase amorfa, ya que la banda característica del silicio amorfo contribuye preferentemente al lado de baja frecuencia del pico, incrementando I_l respecto a I_r .

Para cada muestra se calculó la desviación estándar (SD) y el coeficiente de variación (CV) a partir de las seis mediciones, cuantificando la homogeneidad espacial. Los valores de CV $< 15\%$ se consideraron indicativos de homogeneidad estructural aceptable, mientras que CV $> 30\%$ señalaron heterogeneidad significativa en la distribución de tamaños de cristalito, lo cual impacta negativamente la eficiencia de fotoluminiscencia (véase Apéndice A, Sección A.6).

3.3.4. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (FTIR) permite identificar grupos funcionales formados en la superficie del silicio poroso durante los procesos de oxidación, y es particularmente útil para distinguir enlaces Si-H, Si-O-Si y Si-OH asociados con la evolución de la capa superficial (65).

Para realizar la caracterización por espectroscopía FTIR se utilizó un espectrómetro Bruker ALPHA II en modo reflectancia total atenuada (ATR), con rango espectral de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ y resolución espectral de 2 cm^{-1} .

Se analizaron 2 nuevas muestras, fabricadas con la condiciones óptimas encontradas mediante el diseño de experimentos, las muestras P2-2 y P4-2 se caracterizaron en tres estados diferentes: recién fabricadas (antes de cualquier oxidación), después de 7 días de oxidación ambiental, y con tratamiento químico prolongado de 12 h.

3.3.5. Espectroscópica UV-Vis

Para evaluar la contribución de la absorción de las quinonas a la atenuación de la excitación, se midió la transmitancia de todas las soluciones preparadas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Cary 5000. Las mediciones se realizaron en el rango de 300 a 800 nm con una resolución de 1 nm, empleando celdas de cuarzo y agua desionizada como referencia. A partir de estos datos se calculó la absorbancia a la longitud de onda de excitación (380 nm).

Para cuantificar la absorbancia del sistema en función de las concentraciones de ambos analitos, se realizaron mediciones espectrofotométricas de soluciones individuales de AQS y NFQ, así como de sus mezclas binarias en diferentes proporciones. Los datos experimentales se ajustaron mediante regresión por mínimos cuadrados a un modelo polinomial de segundo orden:

$$A_{380} = a_0 + a_1[\text{AQS}] + a_2[\text{AQS}]^2 + a_3[\text{NFQ}] + a_4[\text{NFQ}]^2 + a_5[\text{AQS}][\text{NFQ}] \quad (35)$$

donde A_{380} es la absorbancia a 380 nm y los coeficientes a_i son parámetros ajustables determinados por el análisis de regresión.

Esta relación empírica se incorporó al modelo de inhibición fotoluminiscente (Ecuación 37) para corregir los efectos de atenuación óptica causados por la absorción de luz de excitación y emisión en presencia de las quinonas.

3.4. Optimización de Intensidad de Fotoluminiscencia.

La intensidad de emisión de las muestras fabricadas depende en gran medida de los parámetros utilizados en el proceso. Con el objetivo de obtener muestras con la mayor intensidad de emisión posible y de ahorrar los recursos disponibles, se optimizó el proceso de anodizado, tomando como variable de respuesta la intensidad integrada de la fotoluminiscencia medida entre 430 y 800 nm, variando los parámetros de concentración del electrolito, corriente y tiempo de anodizado. La metodología empleada para esta optimización se describe a continuación.

3.4.1. Diseño Experimental

Mediante el análisis de un estudio previo (70) se determinaron los rangos de concentración de HF en el electrolito, corriente y tiempo en que se tienen muestras luminiscentes, estos se utilizaron para diseñar un experimento. Con base en estos rangos se diseñó un experimento factorial con el fin de evaluar el efecto de tres parametros clave en la intensidad de emisión de fotoluminiscencia de silicio poroso fabricado por la técnica de anodización electroquímica: la concentración de ácido fluorhídrico (HF) (20 %v/v y 26 %v/v), la intensidad de corriente (20 mA y 30 mA) y el tiempo de anodizado (450 s y 750 s). Además, se incluyó un punto intermedio (24 %v/v HF, 24 mA, 600 s) para analizar la posible existencia de curvatura en la respuesta.

Esta primera etapa del diseño experimental comprendió nueve muestras (S1-S9, Tabla 1). Posteriormente, basándose en los resultados obtenidos, se realizó una segunda etapa de experimentos con cinco muestras adicionales (S10-S14), con el objetivo de refinar las condiciones que habían mostrado mayor intensidad de emisión. En esta etapa se redujo el tiempo de anodizado a 300 s, la concentración de HF a 16 %v/v y manteniendo constante la corriente utilizada (20 mA). Esta segunda etapa representó una extensión del estudio inicial, enfocada en ajustar las condiciones de anodización que mostraron mayor respuesta. Los parámetros de fabricación para todas las muestras se muestran en la Tabla 1.

Ambas series de muestras (S1-S9 y S10-S14) se fabricaron de forma aleatoria, sin seguir un orden específico en los parámetros de anodizado. Esta estrategia se implementó para asegurar que las observaciones se comportaran como variables aleatorias independientes.

Tabla 1. Parámetros de fabricación, primera y segunda etapa

Muestra	Corriente [mA]	Tiempo de anodizado [s]	concentración de HF [%v/v]
Primera etapa			
S1	20	450	20
S2	20	450	26
S3	20	750	20
S4	20	750	26
S5	24	600	24
S6	30	450	20
S7	30	450	26
S8	30	750	20
S9	30	750	26
Segunda etapa			
S10	20	300	16
S11	20	300	20
S12	20	300	26
S13	20	450	16
S14	20	750	16

3.4.2. Análisis Estadístico

3.4.2.1. Análisis de Varianza (ANOVA)

La variación de los parámetros de anodización y análisis de varianza permite identificar de forma estadística la influencia sobre la intensidad integrada de fotoluminiscencia.

Para entender mejor cómo cada parámetro influye en la intensidad integrada de la PL, consideramos útil llevar a cabo un análisis de varianza. Los parámetros que se tomaron en cuenta incluyeron la concentración del electrolito (C), que se midió como un porcentaje en volumen (%v/v) de ácido fluorhídrico; la corriente aplicada (I), medida en mA; y el tiempo de anodización (t), que se registró en segundos. Además, se utilizó el ANOVA para evaluar las interacciones entre estos parámetros en niveles de dos factores (C:I, I:t, C:t) y en un nivel de tres factores (C:I:t). Esto permitió analizar de manera integral los efectos individuales y combinados en los resultados de fotoluminiscencia. Gracias a este enfoque estadístico, se identificaron los parámetros significativos y sus interacciones, lo que facilitó la optimización de las condiciones del proceso para mejorar las propiedades fotoluminiscentes.

Se utilizó el valor de probabilidad (p-value) para contrastar la hipótesis nula, que sostiene que los datos de todos los grupos provienen de poblaciones con medias idénticas. Este valor nos ayuda a determinar si las diferencias entre los grupos son estadísticamente significativas o si podrían ser simplemente el resultado del azar. Un valor p bajo obtenido del ANOVA indica un efecto significativo de un parámetro sobre la intensidad de la fotoluminiscencia, siendo un umbral típico de significancia de 0.05.

3.4.2.2. Regresión Lineal Múltiple para el corrimiento Espectral

Después de ajustar la intensidad de fotoluminiscencia, se llevó a cabo un análisis adicional para entender cómo los parámetros de fabricación afectan la posición del espectro de emisión. Este estudio fue clave para caracterizar de manera completa las propiedades ópticas del silicio poroso y su conexión con las condiciones de fabricación.

Se creó un modelo de regresión lineal múltiple que consideró la longitud de onda de excitación (Ex), la corriente aplicada (I), el tiempo de grabado (t), la concentración de HF (C) y sus interacciones de segundo orden.

Se implementó un proceso iterativo de simplificación del modelo, eliminando secuencialmente los términos no significativos ($p > 0.05$), comenzando por el término con el mayor valor, para lograr una expresión más sólida y simplificada, conservando solo las variables e interacciones que eran estadísticamente significativas ($p < 0.05$). La calidad del ajuste se evaluó mediante el coeficiente de determinación (R^2).

3.4.3. Análisis de Deconvolución de Espectros de Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia fueron sometidos a deconvolución utilizando funciones Gaussianas mediante el software MATLAB, implementando un modelo de dos picos, basado

en reportes previos que asocian el Pico 1 ($\lambda \approx 600\text{-}650\text{ nm}$) al confinamiento cuántico en nanocristales de Si y el Pico 2 ($\lambda \approx 630\text{nm}$) a estados superficiales en SiO_x (124,125)

A partir del ajuste se identificaron, para cada componente espectral: la posición del máximo de emisión (λ_{max}), que refleja el grado de confinamiento cuántico en los nanocristales de Si (123); la amplitud del pico, proporcional a la densidad de centros emisores y la eficiencia de recombinación radiativa (126); la anchura a media altura (FWHM) que indica la distribución de tamaños de nanocristales (127); y la integral bajo la curva, que cuantifica la intensidad total de los mecanismos de emisión.

3.5. Estabilización de Muestras por Oxidación

3.5.1. Preparación de Muestras Base

Una vez determinadas las condiciones óptimas de fabricación para maximizar la intensidad de fotoluminiscencia, se procedió a evaluar métodos de oxidación con el fin de estabilizar las propiedades ópticas de las muestras de silicio poroso. Se fabricaron cuatro nuevas muestras mediante anodización electroquímica de obleas de silicio empleando los parámetros optimizados: electrolito compuesto por 22%v/v de ácido fluorhídrico (5 mL de HF 48% y 6 mL de DMF), corriente de 20 mA y tiempo de anodización de 522 segundos.

3.5.2. Métodos de Oxidación

Los métodos térmicos y químicos de oxidación (particularmente los tratamientos con H_2O_2 y HNO_3) se han reportado como efectivos para mejorar la estabilidad de la fotoluminiscencia en silicio poroso al inducir la formación de una capa de SiO_2 que pasiva la superficie.

Se evaluaron tres métodos de oxidación previamente reportados en la literatura (128,129) además de una muestra control. Los métodos químicos fueron seleccionados con base en reportes previos que indican que el tratamiento prolongado con HNO_3 y H_2O_2 mejora la estabilidad de las propiedades ópticas del silicio poroso (129,130).

Muestra P1 - Oxidación térmica: La muestra fue sometida a un tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora en atmósfera ambiente, con incremento de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Posterior al tratamiento, la muestra se enfrió libremente dentro del horno.

Muestra P2 - Oxidación química con H_2O_2 : La muestra se sumergió durante 30 min en 3 mL de una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%, a temperatura ambiente y sin agitación. Después del tratamiento, la muestra se retiró de la solución y se secó al aire.

Muestra P3 - Oxidación natural (Control): Esta muestra se utilizó como referencia, permitiéndose oxidar libremente al exponerse al entorno atmosférico durante 7 días.

Muestra P4 - Oxidación química con HNO_3 : La muestra se sumergió durante 30 min en 3 mL de una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 20%, a temperatura ambiente y sin agitación. Después del tratamiento, la muestra se retiró de la solución y se secó al aire.

La efectividad de cada método de oxidación se evaluó mediante espectroscopía de fotoluminiscencia utilizando el mismo espectrómetro Varian Agilent Cary Eclipse descrito previamente. Para esta evaluación, se empleó una longitud de onda de excitación fija de 365 nm y se registró la emisión en el rango de 430 a 800 nm. Se comparó la intensidad integrada de fotoluminiscencia entre las cuatro muestras para identificar el método de oxidación más efectivo.

3.5.3. Estudio de Oxidación Química Prolongada

Basándose en los resultados obtenidos en la Sección 3.5.2, se realizó un estudio detallado de la cinética de oxidación química para los métodos que preservaron la fotoluminiscencia. Se fabricaron 2 nuevas muestras de SiP empleando el mismo procedimiento de fabricación, utilizando los parámetros optimizados.

Las muestras se mantuvieron en condiciones ambientales durante 2 días para permitir una oxidación parcial natural de la superficie. Se evaluaron 2 condiciones experimentales: la muestra P2-3 se trató con peróxido de hidrógeno al 30%, la muestra P4-3 con ácido nítrico al 20%.

Los tratamientos de oxidación química se realizaron colocando las muestras P2-3 y P4-3 en una celda de cuarzo, añadiendo 3.0 mL de la solución oxidante correspondiente. Los espectros de fotoluminiscencia se adquirieron *in situ* cada 10 min durante 12 h utilizando el espectrofluorómetro Varian Agilent Cary Eclipse con longitud de onda de excitación de 365 nm, rango de detección de 430-800 nm, resolución espectral de 1 nm, y ancho de rendija de 5 nm. Las mediciones se realizaron manteniendo la muestra sumergida en la solución oxidante a temperatura ambiente, permitiendo el monitoreo continuo de la evolución de las propiedades ópticas durante el proceso de oxidación.

3.5.4. Evaluación de Estabilidad Temporal en Medio Acuoso

Después del tratamiento de oxidación (P2-3 y P4-3), se realizó una evaluación de estabilidad química mediante pruebas de inmersión en medios líquidos. Esta caracterización es fundamental para aplicaciones de sensado de quinonas, ya que estas moléculas presentan diferentes solubilidades según su estructura química: quinonas aromáticas simples son altamente solubles en alcoholes, mientras que quinonas funcionalizadas o en aplicaciones biológicas requieren frecuentemente medios acuosos o mezclas hidroalcohólicas. La estabilidad del material fotoluminiscente en estos medios es una característica crítica para garantizar mediciones reproducibles y sensibilidad constante durante el proceso de detección.

Para cada prueba, la muestra se colocó dentro de una celda de cuarzo conteniendo 3 mL del medio líquido correspondiente. La celda se colocó en el portamuestras del espectrómetro de fluorescencia, midiendo *in situ* la fotoluminiscencia. Se registraron espectros de fotoluminiscencia cada 10 min durante 1 hora (excitación a 365 nm, emisión de 430-800 nm).

Se evaluó la estabilidad de ambas muestras mediante inmersión en agua desionizada. Esta prueba es particularmente relevante para aplicaciones en ambientes biológicos o acuosos.

Dado que la muestra oxidada con H_2O_2 (P2-3) mostró una estabilidad superior en agua desionizada, se seleccionó para una caracterización en diferentes medios líquidos. Se realizaron pruebas adicionales de estabilidad en etanol grado reactivo como medio no polar ampliamente utilizado como solvente para quinonas aromáticas y en una mezcla etanol-agua en proporción volumétrica 50:50 como medio de polaridad intermedia. Esta evaluación comparativa permitió determinar la influencia de la polaridad del medio en la estabilidad de las propiedades ópticas del material oxidado con H_2O_2 , estableciendo su viabilidad como plataforma de sensado en los diferentes entornos químicos requeridos para la detección de quinonas.

3.6. Aplicación como Sensor para Quinonas

3.6.1. Preparación de Muestras para Aplicación como Sensor

Una vez determinadas las condiciones óptimas de fabricación y el método de oxidación más efectivo, se procedió a evaluar al SiP como sensor óptico para la detección de compuestos redox-activos.

3.6.2. Preparación de Soluciones de Quinonas

Se emplearon dos quinonas para evaluar la capacidad de sensado: antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQS, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_5\text{S}$) y 2-bromo-1,4-naftoquinona (NFQ, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrO}_2$). Se preparó una solución inicial de AQS con concentración de $4.90\ \mu\text{M}$ en agua desionizada, aforando a 200 mL. Por otro lado debido a la baja solubilidad de la NFQ en agua, se empleó el método de co-solubilidad. La NFQ se disolvió inicialmente en 10 mL de etanol puro, y posteriormente se aforó con agua desionizada hasta 200 mL, obteniendo una concentración final de $7.91\ \mu\text{M}$.

A partir de estas soluciones, se prepararon diluciones seriadas. Para las pruebas con AQS individual se emplearon cuatro concentraciones: 4.90, 3.67, 2.76, 2.07 y $1.55\ \mu\text{M}$. Para las pruebas con NFQ individual se utilizaron cuatro concentraciones: 7.91, 5.93, 3.56, 1.78 y $0.71\ \mu\text{M}$. Todas las diluciones se realizaron con agua desionizada.

Para las mediciones con mezclas binarias, se preparó inicialmente una solución de AQS ($4.90\ \mu\text{M}$) y una de NFQ ($7.91\ \mu\text{M}$). La solución de AQS se dividió en cuatro alícuotas de 50 mL. A cada alícuota se añadieron volúmenes variables de la solución de NFQ (50, 40, 30 y 15 mL) y se aforaron a 200 mL. A partir de estas soluciones, se realizaron cuatro diluciones consecutivas, obteniéndose un total de 20 soluciones con diferentes combinaciones de concentraciones de AQS (rango: $1.55\text{--}4.90\ \mu\text{M}$) y NFQ (rango: $0.75\text{--}7.91\ \mu\text{M}$)

Tabla 2. Concentraciones de AQS y NFQ en las mezclas analizadas (μM)

	NFQ (50 mL)	NFQ (40 mL)	NFQ (30 mL)	NFQ (15 mL)	Solo AQS	Solo NFQ
Dilución 1	4.90 / 7.91	4.90 / 6.33	4.90 / 4.75	4.90 / 2.37	4.90	7.91
Dilución 2	3.67 / 5.93	3.67 / 4.75	3.67 / 3.56	3.67 / 1.78	3.67	5.93
Dilución 3	2.76 / 4.45	2.76 / 3.56	2.76 / 2.67	2.76 / 1.33	2.76	3.56
Dilución 4	2.07 / 3.34	2.07 / 2.67	2.07 / 2.00	2.07 / 1.00	2.07	1.78
Dilución 5	1.55 / 2.50	1.55 / 2.00	1.55 / 1.50	1.55 / 0.75	1.55	0.71

Formato [AQS] / [NFQ]. Los encabezados indican el volumen de solución de NFQ añadido a 50 mL de solución de AQS antes de aforar a 200 mL. Las unidades de concentración se presentan en μM .

3.6.3. Evaluación de estabilidad temporal y reversibilidad

Con el fin de evaluar la estabilidad operacional y reversibilidad del sensor, se realizaron mediciones cíclicas de fotoluminiscencia alternando entre el disolvente puro (agua desionizada con 10% v/v de etanol) y una solución del analito modelo antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQS, 114 μM) en el mismo medio. La adición de etanol garantiza la infiltración completa de los poros debido a su menor tensión superficial.

3.6.4. Medición de Inhibición de Fotoluminiscencia

Las mediciones de inhibición se realizaron colocando la muestra de SiP oxidado en posición diagonal dentro de una celda de cuarzo, manteniéndose fija mediante un soporte de plástico colocado detrás de la muestra. Este arreglo permitió realizar mediciones *in situ* mientras la muestra permanecía sumergida en 3 mL de solución.

El procedimiento experimental para cada concentración de quinona consistió en un ciclo de 5 pasos (Figura 5):

Paso 1: Se agregaron 3 mL de agua desionizada a la celda conteniendo la muestra, se esperó 1 min y se midió el espectro de fotoluminiscencia de referencia (I_0) bajo las condiciones descritas en la sección 3.3.1

Paso 2: Se removió el agua desionizada y se agregaron 3 mL de solución de quinona (AQS, NFQ o mezcla binaria) según la Tabla 2 en orden aleatorio.

Paso 3: Se esperó 1 min y se midió el espectro de fotoluminiscencia inhibida (I_i).

Paso 4: Se removió la solución con quinona.

Paso 5: Se realizaron dos enjuagues consecutivos con agua desionizada (1 min cada uno) y se retornó al Paso 1, de manera que cada medición con quinona estuviera precedida y seguida por una medición de referencia en agua desionizada.

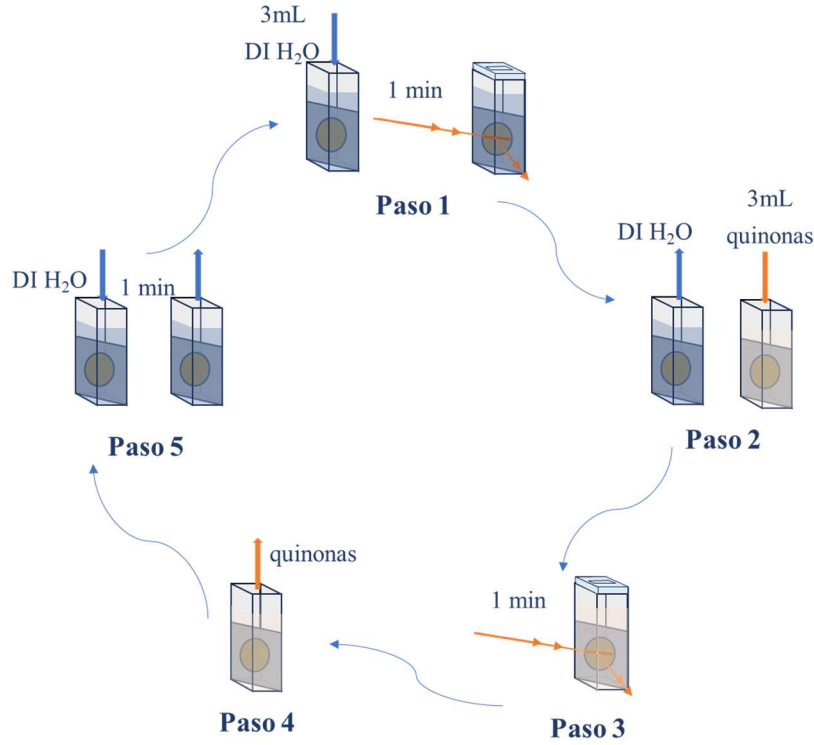


Figura 5. Esquema del ciclo experimental para medir la inhibición de fotoluminiscencia en SiP oxidado. El proceso consistió en: (1) medición de referencia I_0 en agua desionizada, (2) sustitución por solución de quinona, (3) medición inhibida I_i tras 1 min, (4) remoción de la solución, y (5) doble enjuague con agua DI antes de reiniciar el ciclo.

El orden de medición de las diferentes concentraciones se determinó mediante la función de números aleatorios de Microsoft Excel para minimizar sesgos sistemáticos y efectos de histéresis. Este procedimiento se aplicó para todas las mediciones con AQS, NFQ y sus mezclas binarias.

3.6.5. Modelo Matemático de Inhibición

Para describir cuantitativamente la inhibición de la fotoluminiscencia, se aplicó un modelo cinético basado en la dinámica de estados excitados de los centros emisores en el silicio poroso, considerando procesos de transferencia de carga entre los estados excitados y las moléculas de quinona.

3.6.5.1. Modelo para un solo inhibidor

La relación entre la intensidad de fotoluminiscencia sin inhibidor (I_0) y con inhibidor (I_i), incorporando correcciones por efectos de atenuación debida a la absorbancia, está dada por:

$$\frac{I_0}{I_i} = \frac{1 + K_A[A]}{e^{-\frac{2.303 \cdot A_{abs}}{2}}} \quad (36)$$

donde K_A es la constante de inhibición (M^{-1}), $[A]$ es la concentración del inhibidor, A_{abs} es la absorbancia de la solución a 380 nm, el factor 2 en el exponente considera que la radiación de excitación atraviesa aproximadamente 0.5 cm de solución y el factor $2.303 = \ln(10)$ surge de la conversión entre el logaritmo natural (utilizado en la ley de Beer-Lambert) y el logaritmo decimal (utilizado en la definición de absorbancia).

3.6.5.2. Modelo para mezclas binarias

Para sistemas con dos inhibidores, el modelo considera procesos de inhibición aditivos:

$$\frac{I_0}{I_i} = \frac{1 + K_{AQS}[AQS] + K_{NFQ}[NFQ]}{e^{-\frac{2.303 \cdot A_{abs}}{2}}} \quad (37)$$

donde K_{AQS} y K_{NFQ} son las constantes de inhibición, y A_{abs} se calcula mediante la relación empírica obtenida de las mediciones espectrofotométricas (Ecuación 35).

3.6.6. Parámetros de validación del Sensor de concentración

Se calcularon R^2 , R^2 ajustado, RMSE, y χ^2 para el conjunto de los 90 datos de inhibición obtenidos, utilizando las Ecuaciones (25-28) descritas en la sección de marco teórico. El nivel de significancia para la prueba chi-cuadrado se estableció en $\alpha = 0.05$.

3.6.6.1. Estadísticos por subgrupo

Los mismos estadísticos se calcularon de forma individual para cada subgrupo de datos: los experimentos con AQS como único inhibidor ($n = 15$), los experimentos con NFQ como único inhibidor ($n = 15$), y los experimentos con mezclas binarias de ambos inhibidores ($n = 60$). Esto permitió evaluar si el modelo describe adecuadamente el comportamiento de cada inhibidor por separado y en combinación.

3.6.6.2. Análisis de residuales

Los residuales se calcularon como $e_i = (I_0/I)_{\text{observado},i} - (I_0/I)_{\text{predicho},i}$ y se evaluaron mediante:

- Prueba de normalidad de Lilliefors (función `lillietest` de MATLAB) con $\alpha = 0.05$.
- Gráficos probabilidad normal para inspección visual de la normalidad.
- Gráficos de residuales vs. valores predichos para verificar la igualdad de varianzas.
- Histogramas de residuales superpuestos con la distribución normal teórica.

3.6.7. Cálculo de parámetros de validación

3.6.7.1. Sensibilidad analítica

La sensibilidad analítica de cada analito se define como la derivada de la respuesta del sensor respecto a su concentración, evaluada en condiciones específicas. Considerando el modelo de inhibición competitiva desarrollado, la sensibilidad se calculó mediante derivación analítica de la Ecuación 36

Para AQS

$$S_{\text{AQS}} = \exp(\alpha \cdot A_{380}) \cdot K_{\text{AQS}} + \exp(\alpha \cdot A_{380}) \cdot (1 + K_{\text{AQS}}[\text{AQS}]) \cdot \alpha \cdot \frac{\partial A_{380}}{\partial [\text{AQS}]} \quad (38)$$

Para NFQ

$$S_{\text{NFQ}} = \exp(\alpha \cdot A_{380}) \cdot K_{\text{NFQ}} + \exp(\alpha \cdot A_{380}) \cdot (1 + K_{\text{NFQ}}[\text{NFQ}]) \cdot \alpha \cdot \frac{\partial A_{380}}{\partial [\text{NFQ}]} \quad (39)$$

donde S_i es la sensibilidad analítica del analito i (AQS o NFQ), K_i son las constantes de inhibición de cada quinona (obtenidas del ajuste del modelo), A_{380} es la absorbancia a 380 nm, y $\alpha = \ln(10)/2 = 1.15$ es la constante que relaciona la absorbancia medida con la atenuación fotoluminiscente por efecto de filtro interno. Las derivadas parciales se obtienen del modelo polinomial de absorbancia (Ecuación 35).

$$\frac{\partial A_{380}}{\partial [\text{AQS}]} = a_1 + 2a_2[\text{AQS}] + a_5[\text{NFQ}] \quad (40)$$

$$\frac{\partial A_{380}}{\partial [\text{NFQ}]} = a_3 + 2a_4[\text{NFQ}] + a_5[\text{AQS}] \quad (41)$$

La sensibilidad analítica se evaluó en las concentraciones mínimas experimentales determinadas para cada quinona.

3.6.7.2. Límites de detección y cuantificación

Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) se calcularon según las Ecuaciones 30 y 31. La desviación estándar (σ) requerida para estos cálculos se determinó a partir de los residuales del ajuste del modelo de inhibición, y la sensibilidad analítica (S) corresponde a la calculada en la sección 3.6.7.1 para cada analito.

3.6.7.3. Precisión

La precisión se evaluó mediante el coeficiente de variación (CV%, Ecuación 32) calculado a partir de mediciones por triplicado en cada nivel de concentración evaluado. Se reporta el CV% promedio para todas las concentraciones dentro del rango de cuantificación.

3.6.7.4. Selectividad

El factor de selectividad se calculó mediante la Ecuación 33 como:

$$\text{Factor de selectividad} = \frac{K_{\text{NFQ}}}{K_{\text{AQS}}}$$

donde los valores de K se obtuvieron del ajuste del modelo de inhibición

3.6.7.5. Rango lineal

El rango lineal se determinó identificando el intervalo de concentraciones donde el gráfico de Stern-Volmer modificado $(I_0/I - 1)/\exp(\alpha \cdot A_{380})$ vs. $[Q]$ presenta un coeficiente de correlación $R > 0.995$.

3.6.8. Análisis Estadístico y Validación del Modelo

Los parámetros del modelo (constantes de inhibición K) se estimaron mediante ajuste no lineal por mínimos cuadrados de los datos experimentales. La calidad del ajuste se evaluó mediante el coeficiente de determinación (R^2), la raíz del error cuadrático medio (RMSE) y la prueba de chi-cuadrado (χ^2), utilizando un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$.

Para el caso específico de las mezclas binarias AQS-NFQ, se implementó un protocolo de validación cruzada tipo *k-grupos*, para evaluar la estabilidad y capacidad predictiva del modelo. Los datos experimentales se dividieron aleatoriamente en cinco grupos. En cada iteración, cuatro grupos se utilizaron para ajustar el modelo y el grupo restante para

validación. Este proceso se repitió hasta que cada grupo fue utilizado una vez como conjunto de validación. El proceso completo se repitió 30 veces con diferentes particiones aleatorias de los datos, calculándose los valores promedio y desviaciones estándar de los parámetros estimados (K_{AQS} y K_{NFQ}) y de los indicadores estadísticos (R^2 y RMSE).

Todos los ajustes y análisis estadísticos se realizaron utilizando MATLAB y OriginPro

4. Resultados y Discusión

4.1. Optimización de Intensidad de Fotoluminiscencia.

En este trabajo se distinguen dos medidas de fotoluminiscencia. La “intensidad PL” se refiere a la señal espectral de fotoluminiscencia en función de la longitud de onda de emisión ($PL(\lambda)$), mientras que la “intensidad de emisión” corresponde al área integrada bajo el espectro PL, lo que representa la emisión fotoluminiscente total del material.

4.1.1. Diseño factorial y ANOVA

Las intensidades PL de las muestras S1–S9 en función de las longitudes de onda de emisión y excitación se presentan en la Figura 6. Estas imágenes se obtuvieron promediando cuatro mediciones para cada muestra. En esta figura se muestra que tanto la longitud de onda máxima de emisión como la intensidad varían entre las muestras, como era de esperarse debido a las diferencias en los parámetros de grabado. Puede observarse claramente que para la muestra S1, fabricada con una corriente de 20 mA, un tiempo de anodización de 450 s y concentración de 20 %v/v de HF, se obtiene la máxima intensidad PL. Esto sugiere que dichos parámetros son los valores óptimos para maximizar la PL. Sin embargo, para obtener una comprensión más profunda de cómo cada parámetro influye en la intensidad PL, resulta conveniente realizar un ANOVA.

Como se describe en la sección de Métodos experimentales, el ANOVA se utilizó para evaluar el impacto de los parámetros de anodización electroquímica sobre las propiedades de fotoluminiscencia. La Tabla 3 muestra los resultados del ANOVA para el integral de los espectros de emisión, es decir, la intensidad de emisión, de las muestras S1–S9 excitadas a una longitud de onda de 360 nm. El valor de probabilidad (valor- p) pone a prueba la hipótesis nula de que los datos de todos los grupos provienen de poblaciones con medias idénticas. Este valor nos ayuda a determinar si las diferencias entre los grupos son estadísticamente significativas o si podrían atribuirse únicamente al azar. Un valor - p bajo obtenido mediante ANOVA indica un efecto significativo de un parámetro sobre la intensidad de emisión, siendo 0.05 el umbral típico de significancia. Los parámetros C, I:t, C:I, C:t y C:I:t tienen un impacto significativo en la PL de las muestras.

Para una mejor comprensión, la Tabla 3 también muestra la “Contribución porcentual”, que cuantifica el porcentaje de contribución de cada término individual del modelo al total de la suma de cuadrados. Es destacable que la interacción entre la concentración de HF y el tiempo de grabado (C:t) es la que más contribuye a la varianza observada. Además, la concentración de HF (C) por sí sola también tiene un impacto significativo en la variación de la intensidad de emisión. Estos resultados indican que el parámetro de interacción entre la concentración de HF y el tiempo de grabado (C:t), así como la concentración de HF de manera individual, son factores clave que afectan la intensidad de emisión de las muestras.

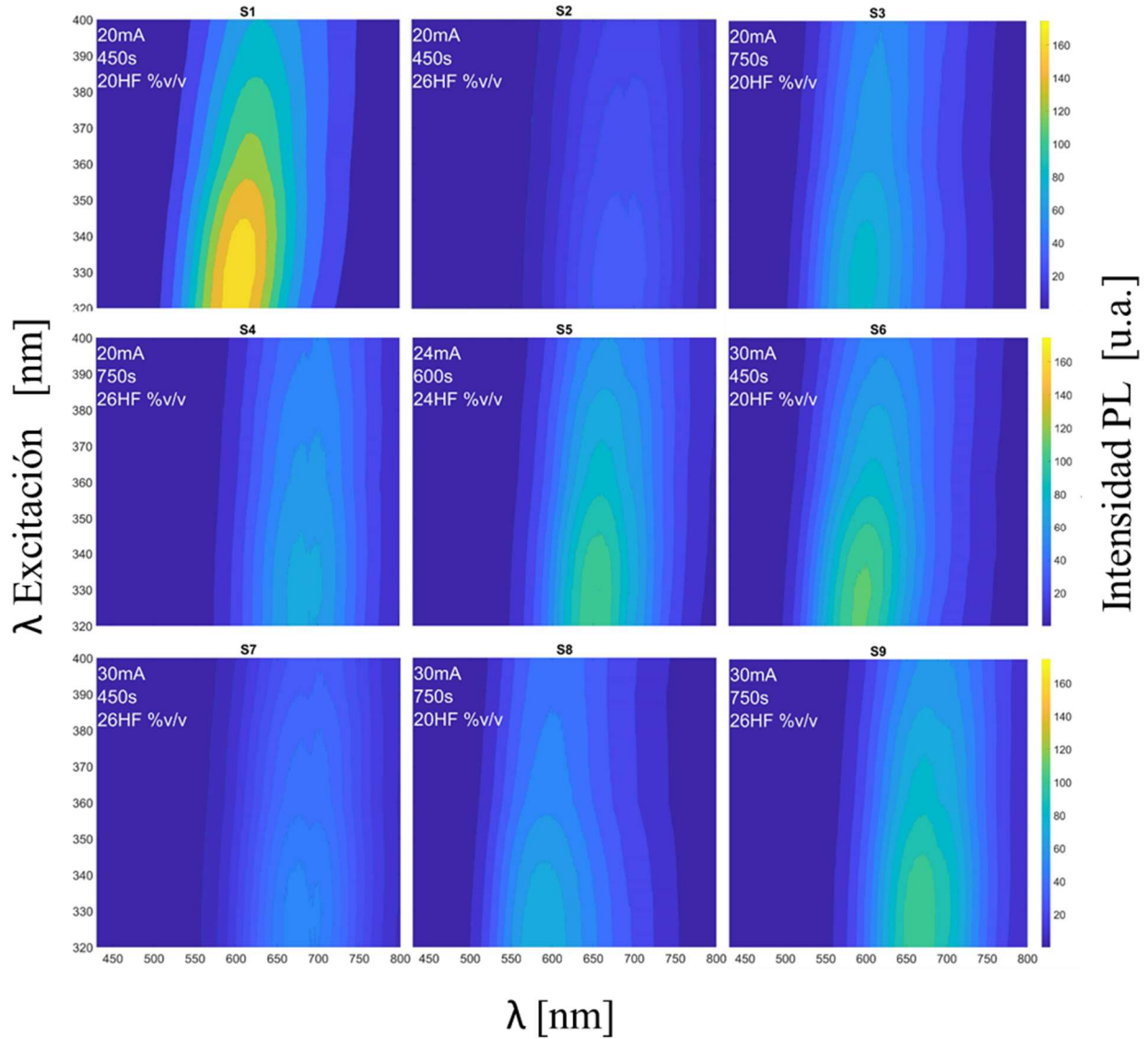


Figura 6. Mapas de excitación-emisión fotoluminiscente para el diseño factorial 3^2 . Intensidad de PL (escala de color) en función de $\lambda_{excitación}$ (eje y) y $\lambda_{emisión}$ (eje x) para nueve combinaciones de parámetros de anodización. Las etiquetas indican: corriente (mA), tiempo (s) y concentración de HF (%v/v). La muestra S1 presenta la máxima intensidad, sugiriendo condiciones óptimas en $C=20\%$, $I=20$ mA, $t=450$ s. $n=4$ mediciones por muestra.

La relativamente baja contribución del error (2.54%) indica una alta confiabilidad del modelo, ya que los factores considerados y sus interacciones explican aproximadamente el 97.5% de la variación total observada en la intensidad de emisión. Este alto nivel de varianza explicada valida nuestro diseño experimental y confirma que los parámetros clave que influyen en la fotoluminiscencia del SiP han sido identificados y cuantificados con éxito.

Tabla 3. Resultados de ANOVA para etapa 1

Parámetro	Suma de cuadrados	F-Valor	Contribución porcentual	Valor -p
<i>I</i>	1.22	2.86	0.26	1.02×10^{-1}
<i>t</i>	0.84	1.96	0.17	1.72×10^{-1}
<i>C</i>	139.37	325.06	29.59	6.05×10^{-17}
<i>I:t</i>	11.67	27.23	2.47	1.52×10^{-5}
<i>C:I</i>	73.31	171.00	15.57	1.91×10^{-13}
<i>C:t</i>	232.42	542.06	49.36	7.28×10^{-20}
<i>C:I:t</i>	5.22	12.18	1.10	1.62×10^{-3}
<i>Error</i>	12.00	-----	2.54	-----

4.1.2. Modelo de superficie de respuesta

Para confirmar que el máximo observado en la muestra S1 era efectivamente significativo, se fabricaron nuevas muestras con el fin de ampliar el intervalo de análisis. En este nuevo conjunto de experimentos, la corriente aplicada se mantuvo constante en 20 mA, ya que para este valor se había observado el máximo en la fotoluminiscencia. Se consideraron tiempos de grabado menores a 450 s y concentraciones de HF inferiores al 20 %v/v. Los parámetros de grabado utilizados para fabricar las nuevas muestras (denominadas S10–S14) se muestran en la Tabla 1 en la sección 3.4.1.

Posteriormente, se midió la intensidad PL, utilizando longitudes de onda de excitación en el rango de 320 a 400 nm; sin embargo, únicamente los datos obtenidos a 360 nm se emplearon para el análisis ANOVA.

La Figura 7 muestra un gráfico de contorno que ilustra la relación entre el tiempo de grabado y la concentración de HF en el electrolito, así como su influencia en la intensidad de emisión. Estos resultados corresponden a las muestras preparadas con una corriente de 20 mA tanto en la primera como en la segunda etapa. Los puntos azules, que delimitan el área más clara en la parte superior derecha de la Figura 7, corresponden a los resultados de las muestras de la primera etapa del experimento, mientras que los puntos rojos, que definen la región sombreada, representan los resultados de las muestras de la segunda etapa. En esta figura puede observarse claramente la existencia de un máximo en la intensidad de emisión.

Los resultados obtenidos para la intensidad de emisión a una longitud de onda de excitación de 360 nm se ajustan muy bien a un polinomio de segundo grado, con un coeficiente de ajuste del 92%. Este polinomio se presenta en la Ecuación 42.

$$E = -166100 + 164.5t + 13060C - 0.169t^2 + 0.5533tC - 302.2C^2 \quad (42)$$

donde E es la intensidad de emisión (unidades arbitrarias), t es el tiempo de grabado (segundos) y C es la concentración de HF (porcentaje en volumen). Los coeficientes de la Ecuación 42 son de naturaleza empírica y sus unidades están implícitamente determinadas por las unidades de las variables, por lo que la ecuación es válida únicamente cuando t y C se expresan en las unidades indicadas.

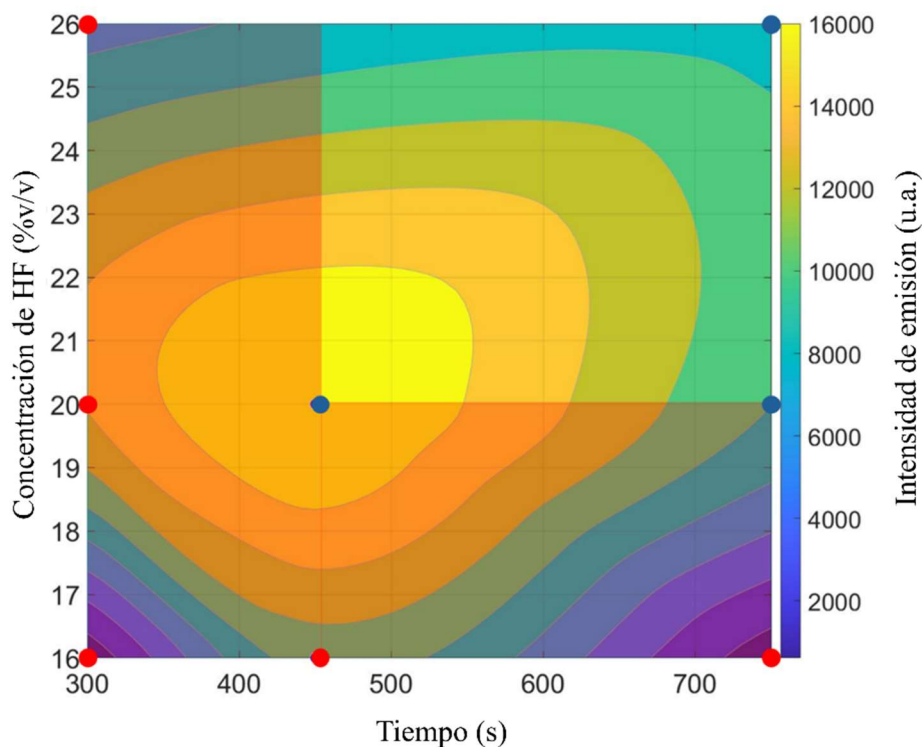


Figura 7. Gráfico de contorno de la intensidad de emisión en función del tiempo de grabado (s) y la concentración de HF (%v/v). Los puntos azules corresponden a los resultados de las muestras S1, S3 y S4 (de la primera etapa del experimento), mientras que los puntos rojos corresponden a los resultados de las muestras S10–S14 (de la segunda etapa del experimento). La barra de color a la derecha representa la intensidad de emisión en unidades arbitrarias (u.a.).

La Figura 8 (a) muestra el ajuste polinomial derivado de la Ecuación 42, mientras que la Figura 8 (b) presenta una comparación entre las intensidades de emisión experimentales obtenidas a partir de los espectros de fotoluminiscencia y los valores teóricos calculados mediante la Ecuación 42. Puede observarse claramente la presencia de un máximo en la superficie. Este máximo, calculado a partir de las condiciones $\partial PL/\partial t = 0$ y $\partial PL/\partial C = 0$ para la Ecuación 41, corresponde a un tiempo de grabado de $t = 522.84$ s y una concentración de HF de $C = 22.09$ %v/v. En la Figura 8 (b), los cuadrados rojos representan los valores predichos por el modelo teórico, mientras que los círculos azules corresponden al promedio de las intensidades de emisión experimentales medidas para cada muestra. Las barras de error azules indican la desviación estándar de los datos experimentales.

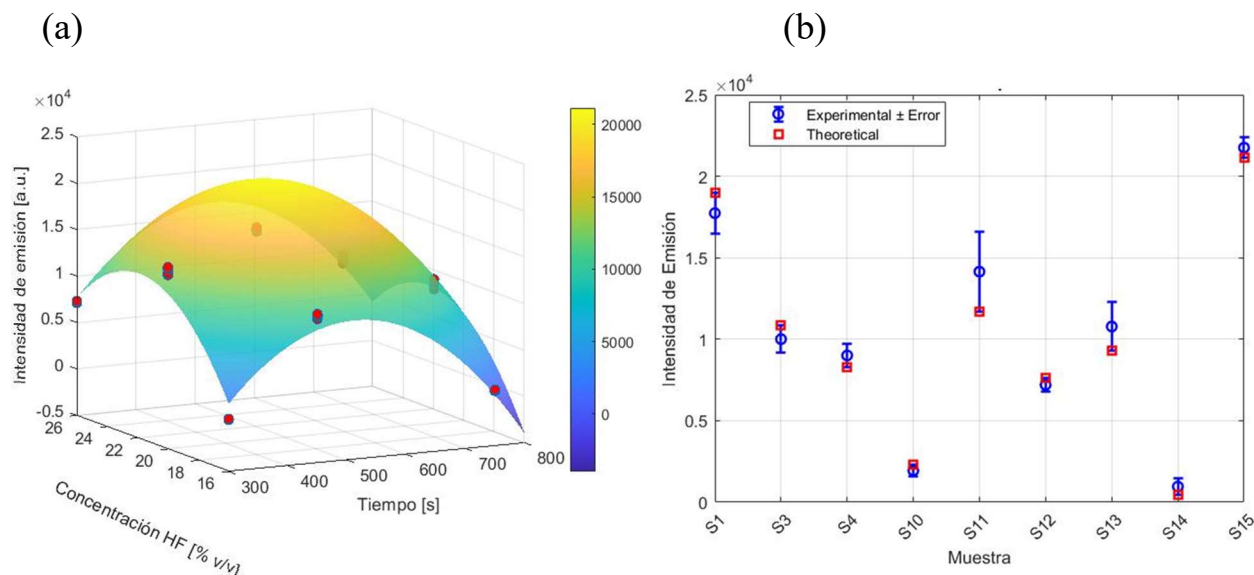


Figura 8. a) Validación experimental del modelo de optimización. Los puntos rojos corresponden a los datos experimentales y la superficie coloreada representa el ajuste polinomial según la Ecuación 42, b) comparación entre valores experimentales (círculos azules) y valores calculados teóricamente (cuadrados rojos) mediante la Ecuación 42. Las barras de incertidumbre (líneas azules) indican la desviación estándar de las mediciones experimentales.

4.1.3. Validación experimental del modelo

Para validar la optimización, se fabricó una nueva muestra (S15) utilizando los valores de parámetros predichos para obtener la máxima emisión fotoluminiscente: $t = 522.84$ s, $C = 22.09$ %v/v y $I = 20$ mA.

La Figura 9 muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de todas las muestras (S1–S15), medidos bajo idénticas condiciones de excitación ($\text{Ex} = 360$ nm). Entre ellas, la muestra S1 presentó la mayor intensidad de emisión dentro del conjunto experimental, con un valor de 17737 u.a. y la muestra S15 alcanzó una intensidad de emisión de 21756 u.a., lo que representa un incremento del 22%, superando la expectativa teórica del 19% basada en el modelo de optimización estadística.

El corrimiento al rojo observado en el espectro de emisión de la muestra S15, en comparación con S1, es consistente con la formación de nanoestructuras de silicio de mayor tamaño (15), lo cual se corrobora con los espectros Raman discutidos más adelante. Si bien un confinamiento cuántico más fuerte suele incrementar la probabilidad de recombinación radiativa, nuestros resultados demuestran que una reducción moderada del confinamiento puede acompañarse de un aumento en la intensidad de emisión cuando la química superficial y la morfología se optimizan simultáneamente. Esto ocurre porque las condiciones de fabricación que producen nanocristalitos ligeramente más grandes también mejoran la calidad superficial y las vías de emisión luminica.

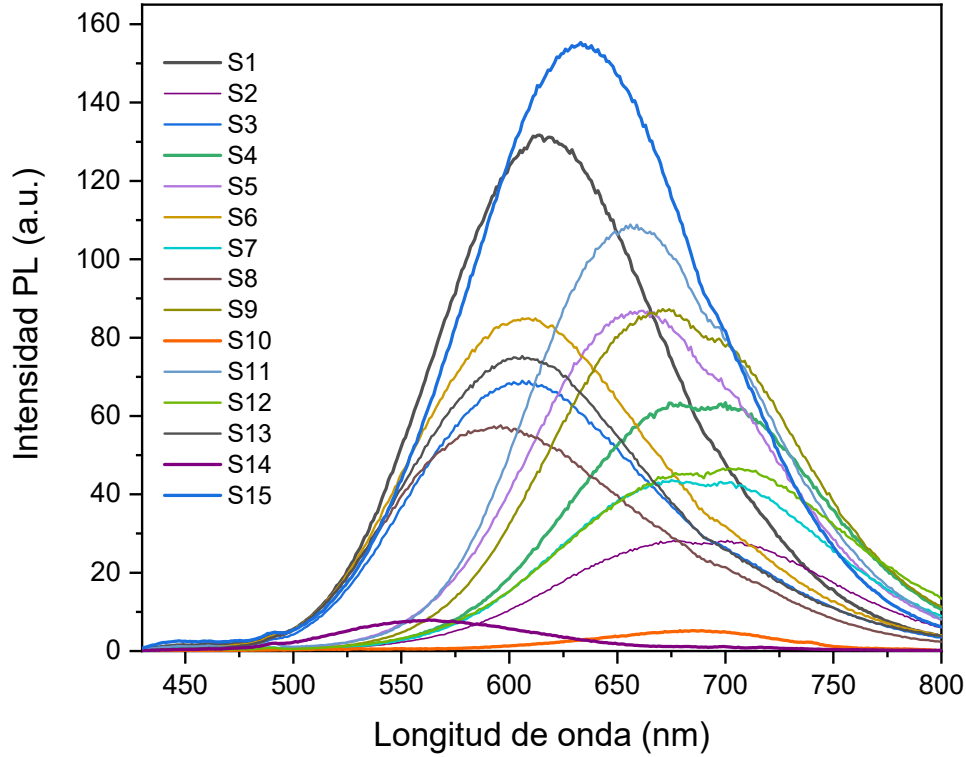


Figura 9. Espectros de fotoluminiscencia de todas las muestras de SiP, medidos usando una excitación de 360 nm. La muestra S15 exhibe la mayor intensidad de emisión, confirmando la efectividad de la estrategia de optimización.

4.1.4. Análisis de posición espectral de la emisión

Habiendo establecido las condiciones óptimas para maximizar la intensidad de emisión, es importante comprender cómo los parámetros de fabricación influyen en la posición espectral de la emisión. El control simultáneo de la intensidad y la longitud de onda del pico permite una caracterización completa de las propiedades ópticas del SiP, lo cual es importante para aplicaciones específicas que requieren emisión en regiones espectrales determinadas. Por ello, se desarrolló un modelo de regresión lineal múltiple considerando la longitud de onda de excitación (λ_{ex}), corriente (I), tiempo de ataque químico (t), concentración de HF (C) y sus interacciones.

El análisis estadístico reveló que varios términos no contribuyeron significativamente al modelo ($p > 0.05$). Específicamente, los términos lineales de corriente ($p = 0.079$), tiempo de ataque químico ($p = 0.895$) y la interacción corriente-concentración ($p = 0.392$) mostraron baja significación estadística. Por lo tanto, estos términos se eliminaron para obtener una expresión más robusta y simplificada, manteniendo únicamente las variables e interacciones estadísticamente significativas ($p < 0.05$). Esta simplificación no afectó la calidad del ajuste, como lo demuestra el alto coeficiente de determinación ($R^2 = 0.977$) que se mantuvo constante entre ambos modelos.

La Tabla 4 presenta el análisis estadístico del modelo reducido para el desplazamiento espectral. La alta significación estadística de los términos restantes se evidencia por sus valores p extremadamente bajos, particularmente para la concentración de HF ($p=8.28 \times 10^{-218}$) y la longitud de onda de excitación ($p = 4.14 \times 10^{-74}$).

Tabla 4 Análisis estadístico del desplazamiento espectral mediante regresión lineal múltiple

Parámetro	Estimado	Error estándar	Estadístico t	Valor-p
Intercepto	261.47	5.66	46.18	2.67×10^{-143}
λ_{ex}	3.12×10^{-1}	1.29×10^{-2}	24.18	4.14×10^{-74}
C	12.53	1.51×10^{-1}	82.86	8.28×10^{-218}
$I:t$	-1.90×10^{-3}	1.13×10^{-4}	-16.86	4.88×10^{-46}
$C:t$	8.23×10^{-4}	1.58×10^{-4}	5.21	3.32×10^{-7}
$R^2 = 0.977$, R^2 ajustado = 0.976, RMSE = 6.01, $n = 324$				
Estadístico F = 3.34×10^3 , valor-p = 7.56×10^{-259}				

El desplazamiento espectral puede describirse mediante la Ecuación 43.

$$\lambda = 261.47 + 0.31277Ex + 12.531C - 0.0019039(I \cdot t) + 0.00082353(C \cdot t) \quad (43)$$

donde λ es la longitud de onda del pico de emisión en nanómetros, λ_{ex} es la longitud de onda de excitación en nanómetros, C es la concentración de HF en porcentaje volumétrico, I es la corriente en mA, y t es el tiempo de ataque químico en segundos. Los coeficientes de la ecuación son de naturaleza empírica y sus unidades están implícitamente determinadas por las unidades de las variables, por lo que la ecuación es válida únicamente cuando las variables se expresan en las unidades indicadas. Esta ecuación captura tanto los efectos directos como las interacciones entre parámetros que gobiernan la longitud de onda de emisión.

La Figura 10 (a) muestra la superficie de respuesta que relaciona la longitud de onda de excitación (λ_{ex}) y la concentración de HF (C) con la longitud de onda del pico de emisión (λ). La superficie presenta un gradiente de color desde azul (~600 nm) hasta rojo (~690 nm), representando el efecto combinado de estos parámetros. Los puntos experimentales (en rojo) muestran una dispersión aparente respecto a la superficie ajustada; sin embargo, esta variabilidad está bien explicada por el modelo. La Figura 10 (b) compara las intensidades de emisión experimentales con los valores teóricos calculados usando la Ecuación 43. Los cuadros rojos representan los valores predichos por el modelo teórico, mientras que los círculos azules corresponden a la intensidad de emisión experimental promedio medida para cada muestra usando una longitud de onda de excitación de 360 nm. Las barras de error azules indican la desviación estándar de los datos experimentales. La dispersión observada

refleja la naturaleza multidimensional del proceso, donde las interacciones $I \cdot t$ y $C \cdot t$ modulan la posición espectral para cada combinación de λ_{ex} y C .

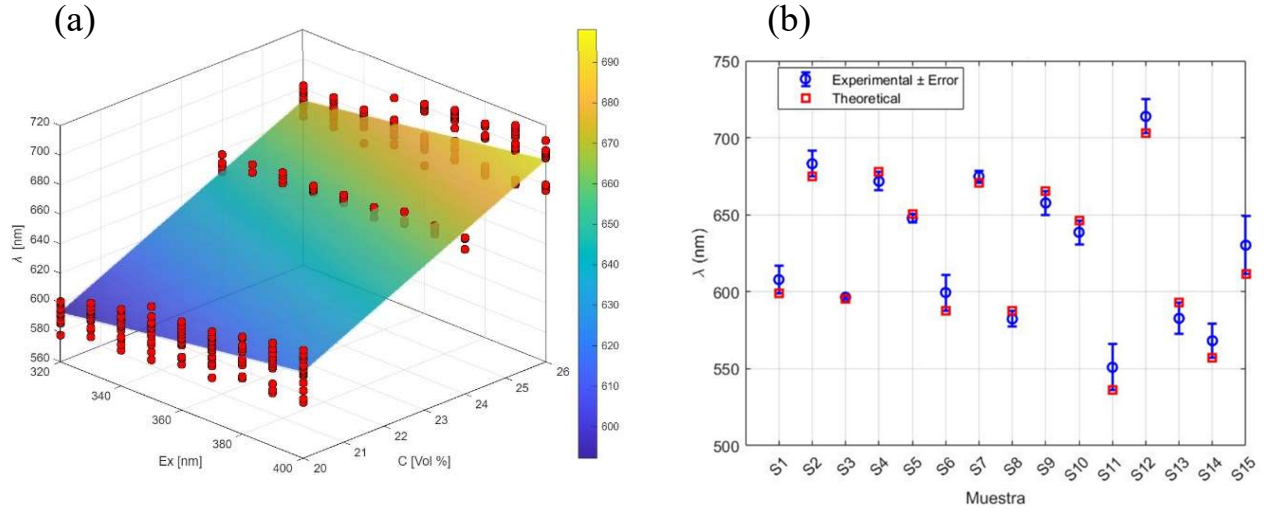


Figura 10. a) Superficie de respuesta mostrando la relación entre Ex , C y λ . El gradiente de color representa el desplazamiento de la longitud de onda de emisión de 600 a 690 nm, demostrando los efectos combinados sobre la posición del pico de fotoluminiscencia. b) Comparación entre las intensidades de emisión experimentales (círculos azules, con barras de error) y los valores teóricos de la Ecuación 43 usando λ_{ex} de 360 nm (cuadros rojos).

4.2. Caracterización estructural y óptica

4.2.1. Microscopía SEM

Para correlacionar las predicciones espectrales con las propiedades estructurales del material, se realizó un análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica permite visualizar directamente las diferencias en geometría de poros, espesor de paredes y profundidad que resultan de variar los parámetros de fabricación.

En las micrografías SEM (Figura 11) para algunas muestras características, se observa que presentan diferentes morfologías dependiendo de las condiciones de fabricación. En particular, la muestra S15, que exhibe paredes de poro más gruesas y uniformes, en comparación con S10 y S14. Atribuimos este resultado a condiciones de ataque químico más isotrópico a mayores concentraciones de HF debido a la disponibilidad excesiva de iones fluoruro en la interfaz silicio-electrolito, lo que mejora la tasa de disolución de la capa de óxido nativo. Esto previene la acumulación parcial de óxido y permite una disolución uniforme en toda la superficie. Tales condiciones promueven la formación de paredes de poro más anchas y dominios de silicio interconectados más grandes, lo que puede reducir los efectos de confinamiento cuántico y desplazar la emisión de PL hacia longitudes de onda mayores (1). La interacción negativa corriente-tiempo ($I \cdot t = -0.0019039 \pm 0.00011$ nm/(mA·s)) indica que tiempos de ataque químico prolongados a corrientes altas están

asociados con la formación de estructuras de silicio más pequeñas y aisladas. Este efecto se refleja en la muestra S14 (Figura 11), que muestra paredes más delgadas y puntiagudas.

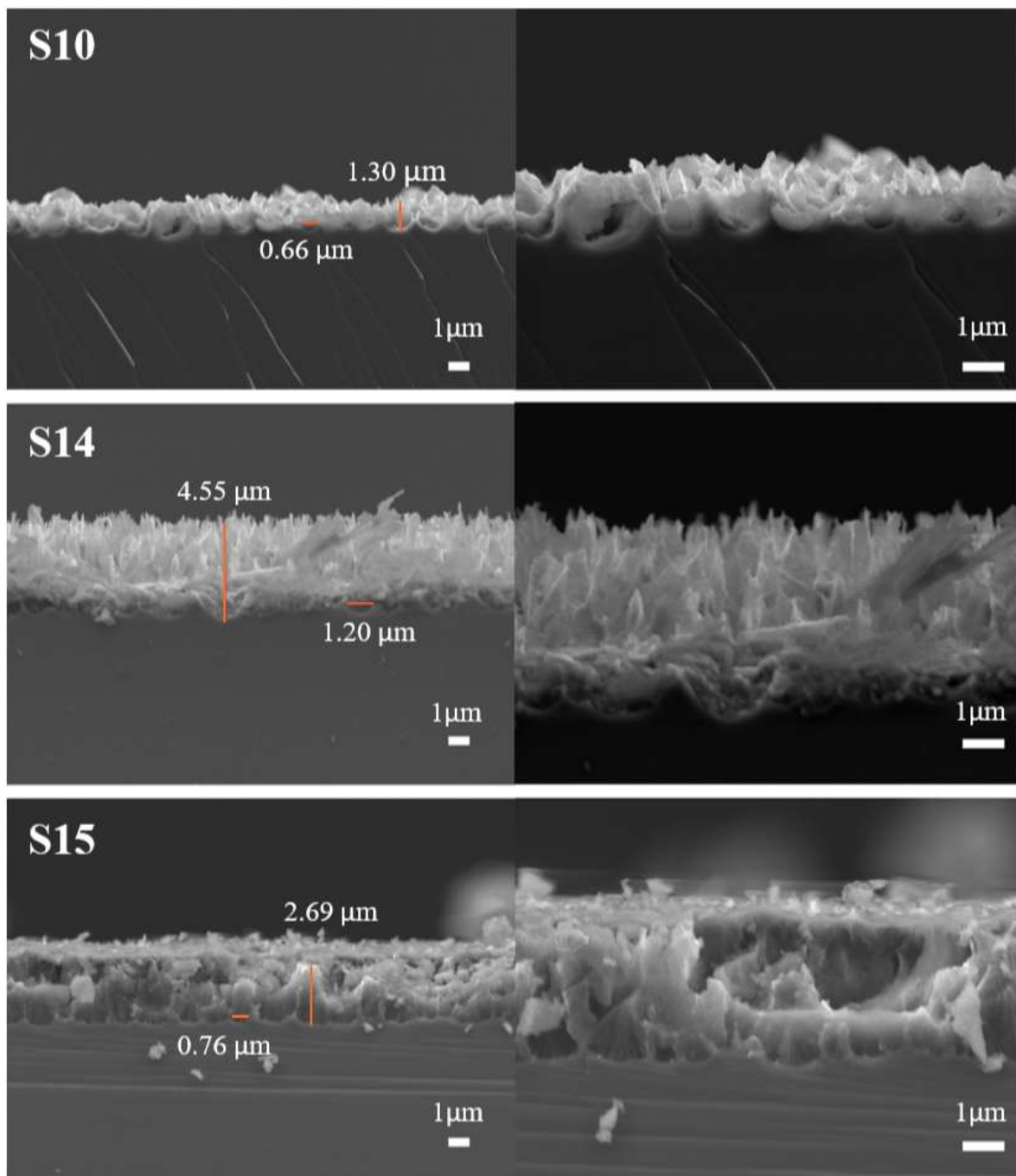


Figura 11 Micrografías SEM de sección transversal de las muestras S10, S14 y S15, mostrando diferentes morfologías. S10 presenta paredes irregulares y capa delgada (1.30-4.55 μm), S14 muestra la mayor profundidad de ataque (4.55 μm) con paredes delgadas, y S15 (condiciones óptimas) exhibe paredes más gruesas y uniformes (2.69 μm).

La Figura 11 también incluye la muestra S10, fabricada con la concentración de HF más baja y el tiempo de ataque químico más corto entre las condiciones evaluadas (16 %v/v HF, 300

s). Esta muestra exhibe una capa más delgada y paredes de poro más irregulares, indicativas de ataque químico anisotrópico impulsado por disponibilidad limitada de fluoruro y períodos de disolución más cortos. El análisis combinado de intensidad y desplazamiento espectral indica que las condiciones óptimas para la intensidad de fotoluminiscencia tienden a producir un comportamiento espectral predecible favoreciendo la formación de características superficiales más uniformes.

4.2.2. Espectroscopía Raman

Si bien la microscopía SEM revela diferencias morfológicas macroscópicas, la espectroscopía Raman permite cuantificar las propiedades estructurales a escala nanométrica que influyen directamente sobre la PL. El análisis mediante modelos de confinamiento de fonones proporciona estimaciones del tamaño de cristalito y el grado de cristalinidad, parámetros que determinan la magnitud del confinamiento cuántico y, por ende, la eficiencia de emisión.

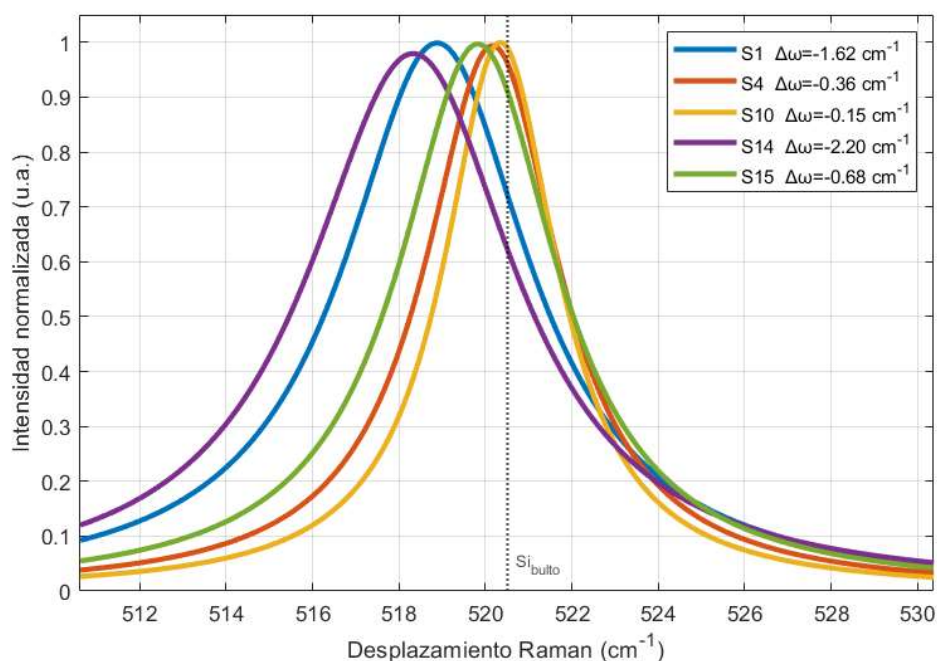


Figura 12. Espectros Raman normalizados a intensidad máxima unitaria para comparación visual. El pico característico del silicio cristalino a $\sim 520.5 \text{ cm}^{-1}$ se indica con la línea discontinua.

Para confirmar la correlación entre los parámetros de fabricación, las propiedades estructurales y la respuesta óptica, se realizó espectroscopía Raman en cinco muestras representativas que abarcan el rango de condiciones experimentales. Se analizaron las muestras S1, S4, S10, S14 y S15. La Figura 12 muestra los espectros Raman normalizados de las cinco muestras junto con la referencia de silicio cristalino. Los espectros se normalizaron a intensidad máxima unitaria para comparación visual. Todas las muestras de

SiP exhiben un corrimiento al rojo y ensanchamiento de línea relativo a la referencia de c-Si ($\sim 520.5 \text{ cm}^{-1}$), consistente con efectos de confinamiento de fonones asociados con la formación de nanocristales (46,47). Las posiciones de pico (ω_p) y anchos completos a media altura (Γ) obtenidos de los ajustes lorentzianos se indican en la Figura 12.

La Tabla 5 resume los resultados obtenidos del modelo de confinamiento de fonones y la correspondiente respuesta de fotoluminiscencia (PL) para las muestras representativas. Los tamaños de cristalito (L) con su desviación estándar (SD), el coeficiente de variación (CV) y la intensidad de emisión.

Tabla 5. Resultados del modelo de confinamiento de fonones y respuesta PL para muestras representativas

Muestra	L (nm)	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	$\Delta\Gamma$ (cm^{-1})	CV (%)	E (au)	Confinamiento
S14	4.8 ± 0.7	-2.20 ± 0.46	2.89 ± 0.26	14	959	Fuerte
S10	29.6 ± 3.1	-0.15 ± 0.04	0.26 ± 0.07	11	2110	Débil
S4	17.2 ± 6.4	-0.36 ± 0.16	0.90 ± 0.34	34	9002	Débil
S1	6.0 ± 0.3	-1.62 ± 0.11	2.50 ± 0.23	5	17737	Fuerte
S15	10.3 ± 2.1	-0.68 ± 0.13	1.61 ± 0.23	18	21756	Moderado

Con el análisis se obtuvo una relación no lineal entre el tamaño de cristalito y la intensidad de emisión, con emisión óptima ocurriendo en tamaños intermedios. La muestra S15 ($L=10.3 \pm 2.1 \text{ nm}$) exhibió la mayor intensidad de emisión (21756 u.a.) sin contenido amorfo detectable (A). Su espectro muestra desplazamientos de $\Delta\omega \approx -0.68 \pm 0.13$ y $\Delta\Gamma \approx 1.61 \pm 0.23 \text{ cm}^{-1}$, mientras que la muestra S1 ($L=6.0 \pm 0.3 \text{ nm}$) mantuvo el 81% de la intensidad de emisión máxima con fase amorfa mínima, con desplazamiento $\Delta\omega \approx -1.62 \pm 0.11 \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta\Gamma \approx 2.50 \pm 0.23 \text{ cm}^{-1}$. En contraste, la muestra S14 ($L=4.8 \pm 0.7 \text{ nm}$) mostró fuerte confinamiento cuántico pero contenido amorfo significativo, resultando en emisión fuertemente atenuada (959 u.a., solo 4% del máximo) y $\Delta\omega \approx -2.20 \pm 0.46 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\Gamma \approx 2.89 \pm 0.26 \text{ cm}^{-1}$. En el extremo opuesto, la muestra S10 ($L=29.6 \pm 3.1 \text{ nm}$) exhibió excelente calidad cristalina, pero confinamiento débil, limitando la intensidad de emisión a 10% del máximo, con desplazamiento mínimo de $\Delta\omega \approx -0.15 \pm 0.04 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\Gamma \approx 0.26 \pm 0.07$. La muestra S4 ($L=17.2 \pm 6.4 \text{ nm}$) presentó alta heterogeneidad (CV = 34%) e intensidad de emisión intermedia (9002 u.a., 40% del máximo) con desplazamiento $\Delta\omega \approx -0.36 \pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.3. Correlación estructura-propiedad

Estos resultados confirman que maximizar la intensidad de emisión requiere la optimización simultánea del tamaño de cristalito (rango de 8–12 nm) y la calidad cristalina. La optimización estadística ayudó para la identificación exitosa de condiciones de fabricación

que producen cristalitos dentro de este rango óptimo mientras minimizan defectos y contenido amorfo (128). La comparación entre S14 y S15 ilustra esta relación: a pesar de que S14 exhibe el mayor grado de confinamiento cuántico ($L = 4.8$ nm), su emisión es la más reducida del conjunto (959 u.a.), lo que se atribuye a la presencia de fase amorfa, la cual introduce centros de recombinación no radiativa que compiten con la emisión radiativa de los nanocristales. Esto confirma que el silicio amorfo no constituye una fuente relevante de PL en estas muestras, sino un factor de pérdida.

La Figura 13 ilustra la relación estructura–propiedad, Figura 13 (a) muestra un máximo cerca de $L \sim 8\text{--}12$ nm, consistente con reportes previos que identifican la ventana de 8–15 nm como óptima (1). Las condiciones optimizadas ($t = 522.84$ s, $C = 22.09$ %v/v, $I = 20$ mA), obtenidas mediante diseño factorial y ajuste polinomial ($R^2 = 0.92$), producen cristalitos suficientemente pequeños para mantener confinamiento cuántico efectivo, pero lo suficientemente grandes para evitar defectos estructurales y fase amorfa.

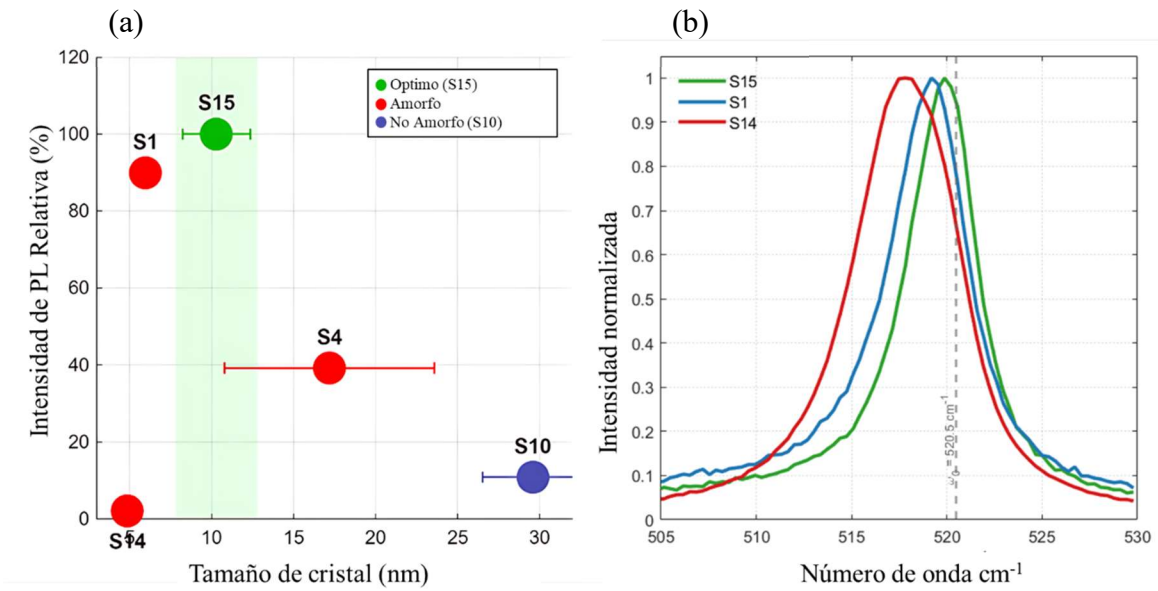


Figura 13 a) Correlación entre tamaño de cristalito L y PL relativa (%). Verde: S15 (óptima); rojo: S14, S4, S1 (fase amorfa presente); azul: S10 (sin fase amorfa, confinamiento débil). Zona sombreada: ventana óptima (8–12 nm). b) Espectros Raman de S15 (verde), S1 (azul) y S14 (rojo). Línea punteada: $\omega_0 \approx 520.5 \text{ cm}^{-1}$. La asimetría en S14 revela fase amorfa.

La capacidad de predecir y manipular tanto la intensidad como la posición espectral de la emisión de fotoluminiscencia mediante el ajuste preciso de los parámetros de fabricación tiene implicaciones importantes para aplicaciones prácticas. Los modelos estadísticos desarrollados constituyen herramientas cuantitativas para la fabricación controlada de SiP con propiedades ópticas específicas y reproducibles, estableciendo así una metodología para el desarrollo de dispositivos como sensores.

En general, las tendencias observadas en fotoluminiscencia y morfología pueden interpretarse dentro del marco de los mecanismos de ataque electroquímico del silicio en medios que contienen HF. En silicio tipo p, la disolución anódica está gobernada por la oxidación mediada por huecos, donde los huecos de la banda de valencia facilitan la formación de especies Si-F superficiales que son posteriormente removidas por ataque nucleofílico de iones fluoruro (1). El régimen de ataque químico está determinado principalmente por la disponibilidad de HF y la corriente aplicada: a concentraciones moderadas de HF y densidades de corriente, domina una vía de oxidación de dos electrones, conduciendo a la formación de capas porosas con características a nanoescala. A medida que la concentración de HF aumenta, el ataque ocurre uniformemente en todas direcciones, ensanchando los poros debido a la remoción eficiente de óxidos superficiales transitorios y la difusión mejorada de fluoruro, resultando en paredes de poro más anchas y nanocristalitos de silicio más grandes. Estas diferencias estructurales explican el corrimiento al rojo observado en la emisión y el aumento de la intensidad integrada a niveles más altos de HF. Por el contrario, a concentraciones más bajas de HF, la disponibilidad limitada de fluoruro conduce a la acumulación localizada de óxido y disolución anisotrópica, promoviendo dominios de silicio más pequeños y confinamiento cuántico más pronunciado. Estas consideraciones subrayan la fuerte interacción entre las condiciones electroquímicas y las propiedades ópticas resultantes del SiP (128).

No obstante, la viabilidad práctica del SiP como sensor no depende únicamente de sus propiedades ópticas óptimas. La estabilidad química del material en condiciones de operación es igualmente crítica. La inestabilidad puede comprometer tanto la reproducibilidad de las mediciones como el tiempo de vida útil del sensor. Por ello, antes de evaluar el desempeño como sensor, es necesario establecer un protocolo de estabilización superficial que permita conservar las propiedades fotoluminiscentes y proporcione resistencia química al material.

4.3. Estabilización química

Dada la inestabilidad del SiP recién fabricado debido a su terminación en hidrógeno, se implementó un proceso de estabilización por oxidación para asegurar mediciones reproducibles durante la adquisición de espectros. A continuación, se presentan los resultados de este tratamiento.

4.3.1. Evaluación de métodos de oxidación

La Figura 14 presenta los espectros de fotoluminiscencia del SiP antes (líneas sólidas) y después (líneas punteadas) de aplicar los tratamientos de estabilización. Las cuatro muestras, fabricadas bajo las mismas condiciones óptimas, fueron excitadas a 360 nm. Los espectros fueron normalizados respecto al valor de PL máximo de cada par (muestra inicial y muestra tratada) para facilitar la comparación del efecto de cada tratamiento sobre la intensidad de emisión.

El comportamiento de las muestras fue diferente para cada método de oxidación empleado, los resultados muestran marcadas diferencias entre cada uno. La muestra P1, sometida a

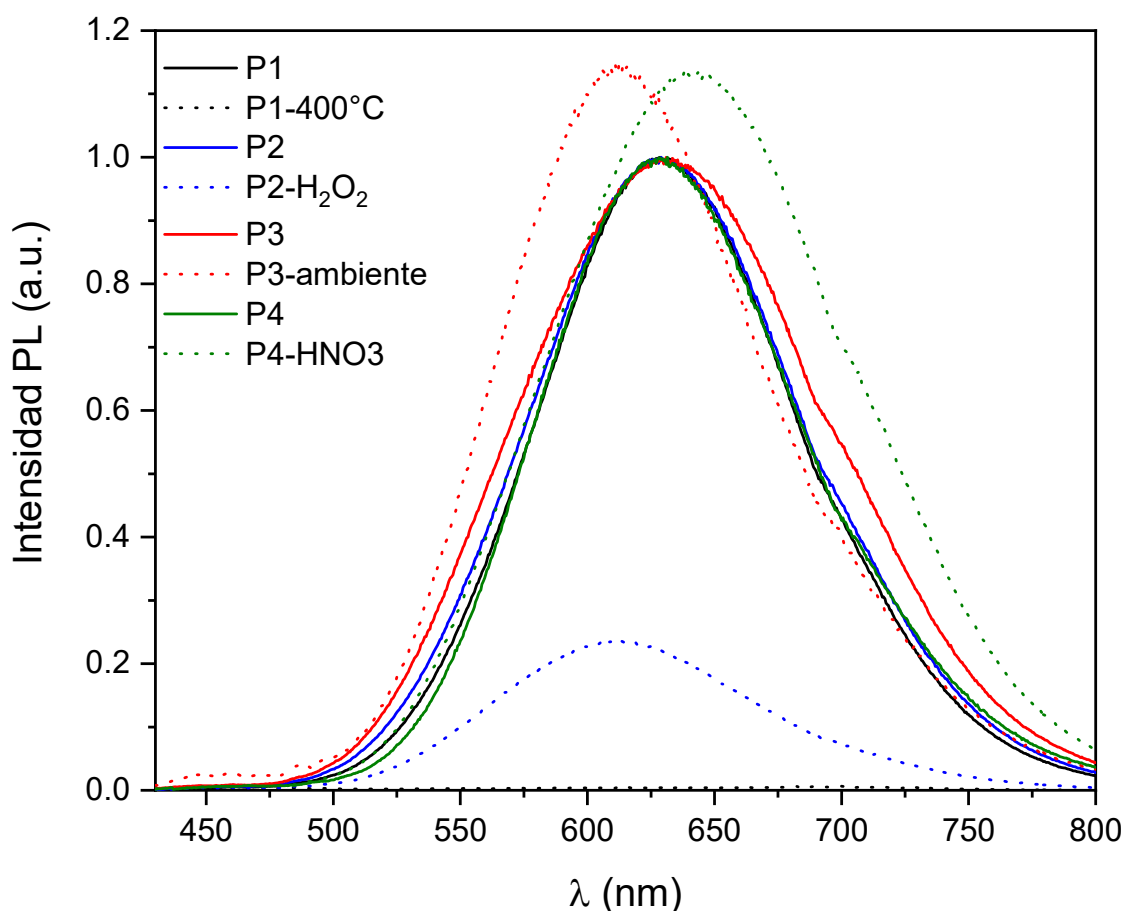


Figura 14 Espectros de fotoluminiscencia del SiP antes (líneas sólidas) y después (líneas punteadas) de los tratamientos de estabilización por oxidación: térmica a 400°C durante 1 h (P1), química con H_2O_2 al 30% durante 30 min (P2), ambiental durante 2 días (P3), y química con HNO_3 al 20% durante 30 min (P4). Excitación: 360 nm. Los espectros fueron normalizados respecto al valor máximo de cada par.

oxidación térmica a 400°C durante una hora, experimentó una degradación total de la fotoluminiscencia, conservando únicamente el 0.4% de su intensidad inicial. Este drástico deterioro indica que la temperatura empleada es excesivamente agresiva para la estructura del SiP fabricado bajo nuestras condiciones, provocando probablemente la destrucción de las estructuras porosas o la oxidación excesiva que destruye los nanocristales responsables de la emisión luminiscente.

La muestra P2, tratada con H_2O_2 al 30% durante 30 min, muestra una reducción significativa en la intensidad de PL, conservando aproximadamente el 22% de su valor inicial (pérdida del 78%). Aunque esta disminución puede parecer considerable, es importante evaluar este resultado en el contexto de la estabilidad del material bajo condiciones de sensado, donde la

fotoluminiscencia debe permanecer estable frente a la interacción con analitos en medios líquidos y procesos redox asociados, aspecto que se analizará posteriormente en esta sección.

La muestra P3, expuesta a oxidación ambiental durante dos días, exhibe un ligero incremento en la intensidad de fotoluminiscencia (2%). Esta muestra se empleó como referencia para observar el comportamiento natural del material sin tratamiento acelerado. Sin embargo, la oxidación ambiental presenta la desventaja de requerir tiempos prolongados, lo que la hace poco práctica para procesos de fabricación.

La muestra P4, tratada con HNO_3 al 20% durante 30 min, presenta el mejor desempeño con un incremento del 28% en la intensidad de fotoluminiscencia respecto a su estado inicial. Este comportamiento sugiere que el ácido nítrico no solo forma una capa de óxido que pasiva la superficie, sino que podría estar eliminando defectos superficiales que actuaban como centros de recombinación no radiativa, mejorando así la eficiencia cuántica del material (131).

Las muestras sin tratamiento (P1-P4) presentan emisión centrada en 628–631 nm, indicando tamaños cristalinos similares. Los tratamientos modifican esta posición: el calentamiento a 400°C (P1-400°C) elimina la fotoluminiscencia, mientras que los tratamientos químicos H_2O_2 y exposición al ambiente producen corrimientos al azul de ~19 nm (P2- H_2O_2 : 612 nm; P3-ambiente: 612.5 nm), atribuibles a reducción del tamaño cristalino por oxidación controlada. El tratamiento con HNO_3 genera un corrimiento al rojo de ~10 nm (641 nm), sugiriendo pasivación superficial sin reducción significativa del núcleo. La forma de banda se preserva en todos los tratamientos químicos, confirmando que mantienen la distribución estructural del material (132).

Los cambios observados en la intensidad y posición de los picos de emisión tras los tratamientos de oxidación indican modificaciones químicas superficiales. Sin embargo, la fotoluminiscencia por sí sola no permite identificar las especies químicas presentes en la superficie.

4.3.2. Caracterización FTIR

Para identificar las modificaciones químicas superficiales inducidas por los diferentes tratamientos de oxidación, se realizó un análisis mediante FTIR en 2 muestras fabricadas bajo las mismas condiciones electroquímicas óptimas. Estas muestras fueron sometidas a tres condiciones: (1) recién preparadas, (2) oxidadas en ambiente durante 7 días y (3) oxidadas mediante tratamiento químico con H_2O_2 o HNO_3 . La Tabla 9 resume la asignación de los principales modos vibracionales observados y su evolución bajo las diferentes condiciones de oxidación.

Oxidación con H_2O_2

La Figura 15 presenta los espectros FTIR de la muestra P2-2 en tres estados: recién preparada, oxidada en ambiente, y oxidada con H_2O_2 al 30% durante 30 min.

La región espectral correspondiente a los modos de estiramiento Si-H_x muestra una señal prominente en la muestra recién preparada, con picos en 2085 cm⁻¹ (SiH₂) y 2116 cm⁻¹ (SiH). Estos son indicativos de una superficie rica en hidrógeno, resultado directo del proceso de grabado electroquímico en soluciones de HF. A medida que el silicio se oxida, estas bandas disminuyen progresivamente tanto en la muestra oxidada en ambiente como en la tratada con H₂O₂. Esta tendencia indica que los sitios inicialmente hidrogenados son convertidos en especies oxidadas durante el tratamiento, con el H₂O₂.

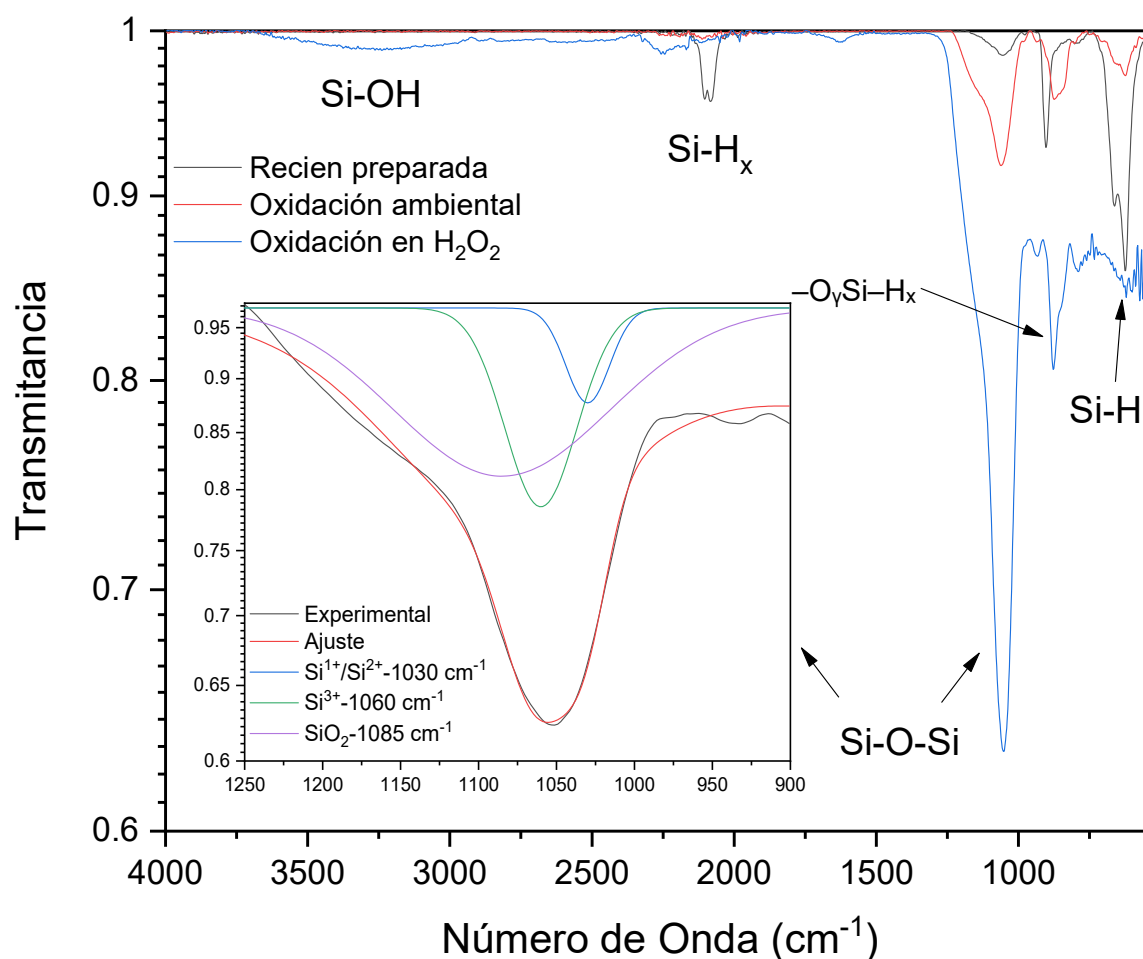


Figura 15. Espectros de transmisión para SiP recién preparado (negro), oxidado al ambiente por 7 días (rojo) y oxidado en H₂O₂ 30% por 30 min (azul). Las bandas principales indican: Si-H_x (2085-2116 cm⁻¹), -O_ySi-H_x (876-881 cm⁻¹), Si-O-Si (1050-1300 cm⁻¹) y H-O-H adsorbida (1620-1640 cm⁻¹). La deconvolución gaussiana de la banda Si-O-Si revela la coexistencia de al menos tres contribuciones.

La banda asignada a los modos de deformación -O_ySi-H_x, ubicada en 882 cm⁻¹, muestra un aumento progresivo desde la muestra recién preparada hacia la oxidada. Este incremento es más pronunciado en la muestra tratada con H₂O₂ que en la oxidada ambientalmente. Esta tendencia sugiere una transición estructural gradual desde grupos Si-H_x puros hacia especies

parcialmente oxidadas, en las que los átomos de silicio están unidos simultáneamente a oxígeno e hidrógeno. El crecimiento de esta señal puede atribuirse a la formación de hidruros oxidados superficiales, representando un estado intermedio entre la terminación hidrogenada inicial y la completa oxidación de la red de SiP.

La característica más prominente en los espectros de las muestras oxidadas es el crecimiento y ensanchamiento de una banda intensa en la región $900\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, atribuida a las vibraciones asimétricas de estiramiento de los enlaces Si–O–Si. En la muestra recién preparada, esta señal es muy débil o prácticamente ausente, indicando que la oxidación nativa es mínima inmediatamente después del grabado electroquímico. La muestra oxidada en ambiente muestra un incremento moderado en esta banda, mientras que el tratamiento con H_2O_2 resulta en el aumento más pronunciado en la intensidad y el ensanchamiento de la banda lo que confirma la formación de óxidos de silicio durante el tratamiento con H_2O_2 .

La deconvolución gaussiana de esta banda ($R^2 = 0.9917$) revela la coexistencia de tres contribuciones espectrales asociadas a distintos estados de oxidación del silicio. La primera componente, centrada en $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ (FWHM = 33.1 cm^{-1}), corresponde a subóxidos ricos en silicio ($\text{Si}^{1+}/\text{Si}^{2+}$) y representa el 7.6% del área total, lo que indica que los enlaces Si–Si sin oxidar son minoritarios tras el tratamiento. La segunda componente, a $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ (FWHM = 54.4 cm^{-1}), se asigna al estado Si^{3+} y contribuye con el 26.1% del área, reflejando la presencia de una interfaz con subóxidos. La componente dominante se ubica en $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$ (FWHM = 163.4 cm^{-1}) y corresponde al modo de estiramiento asimétrico del SiO_2 , representando el 66.3% del área total. La coexistencia de estas tres componentes confirma que el tratamiento con H_2O_2 promueve oxidación, pero no completamente estequiométrica, generando una distribución de estados con predominio del SiO_2 estequiométrico en la superficie de los poros (133).

Se observa la aparición de una banda en la región $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a los modos de deformación (tijera) del agua molecular adsorbida. Esta señal está ausente en la muestra recién preparada y en la oxidada ambientalmente, pero es claramente visible en la muestra tratada con H_2O_2 . Su presencia indica la incorporación de moléculas de agua en la estructura porosa durante el tratamiento en medio acuoso. Esta agua adsorbida puede jugar un papel en el mecanismo de oxidación y en las propiedades superficiales del material resultante.

La aparición de una banda débil en 2260 cm^{-1} , asignada a modos de estiramiento $\text{HSi}(\text{O}_3)$, se observa únicamente en la muestra tratada con H_2O_2 . Esta señal es característica de átomos de silicio altamente oxidados que mantienen un único enlace Si–H, confirmando la formación de especies de silicio en estados de oxidación avanzados durante el tratamiento químico(92).

Habiendo caracterizado las modificaciones superficiales inducidas por H_2O_2 , se analizó el comportamiento del sistema bajo oxidación con HNO_3 lo que podría resultar en una pasivación más rápida además de características estructurales y ópticas diferentes, debido a

su carácter fuertemente oxidante. La comparación directa entre ambos tratamientos mediante FTIR permite evaluar cómo la naturaleza del oxidante influye en la química superficial.

Oxidación con HNO_3

La Figura 16 presenta los espectros FTIR de la muestra tratada con HNO_3 al 20% durante 30 min, permitiendo la comparación con el tratamiento con H_2O_2 .

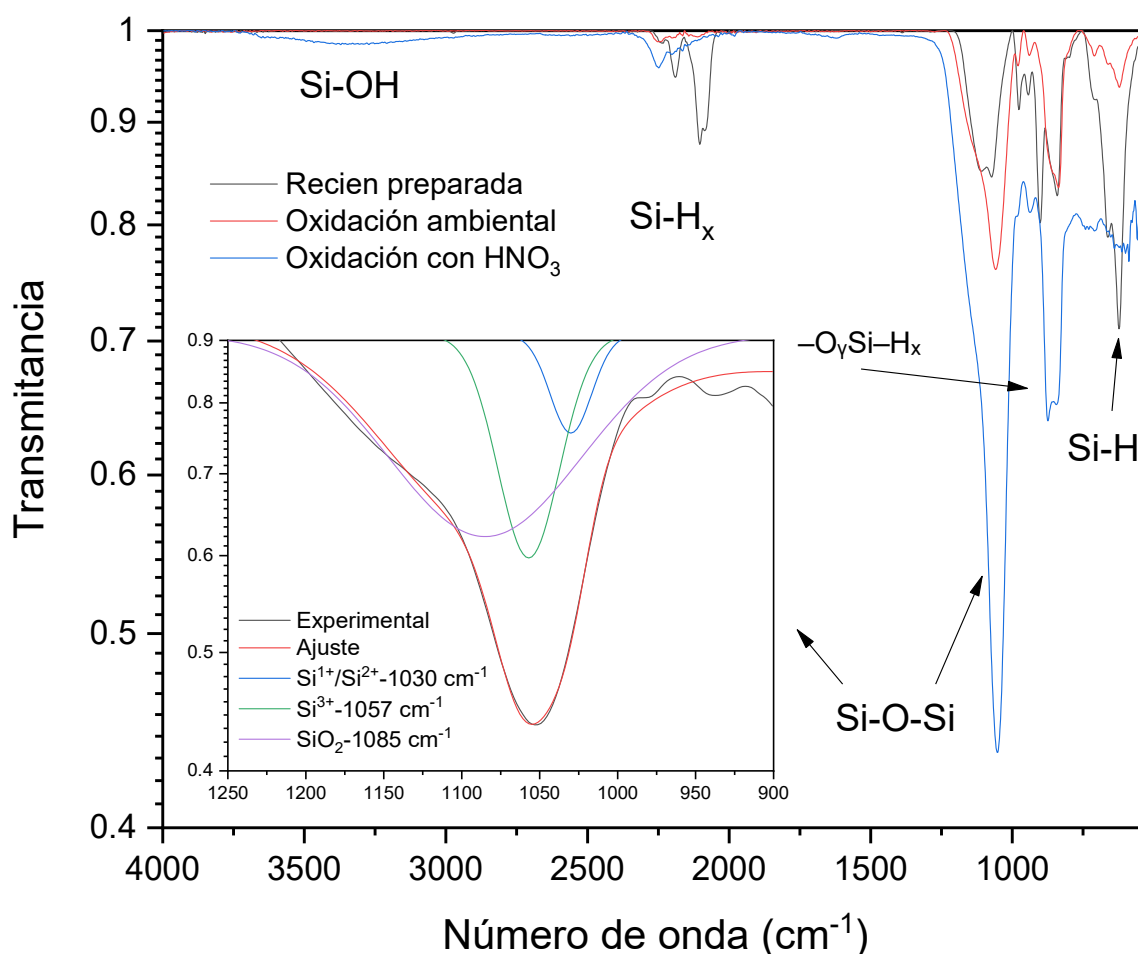


Figura 16. Espectros de SiP recién preparado (negro), envejecido al aire 7 d (rojo), y oxidado con HNO_3 20% por 30 min (azul). Las bandas principales indican reducción de Si-H_x ($2085\text{--}2116\text{ cm}^{-1}$), intensificación de $-\text{O}_y\text{Si-H}_x$ ($876\text{--}881\text{ cm}^{-1}$), (iii) formación de óxido con banda Si-O-Si ancha ($1050\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$), y especies altamente oxidadas $\text{HSi}(\text{O}_3)$ (2260 cm^{-1}). La deconvolución gaussiana de la banda Si-O-Si revela la coexistencia de al menos tres contribuciones.

El análisis espectral revela que las señales correspondientes a los modos de estiramiento Si-H_x son las más débiles después del tratamiento con HNO_3 entre las condiciones evaluadas, incluso más que en el tratamiento con H_2O_2 . Esta reducción indica que una proporción sustancial de los enlaces Si-H ha sido sustituida por enlaces Si-O y Si-OH mediante la

oxidación agresiva del ácido nítrico. Sin embargo, la persistencia de señales residuales en esta región sugiere que la oxidación, aunque extensa, permanece incompleta, dejando porciones del material con terminación hidrogenada residual.

Las señales en la región $900\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ confirman la formación de óxido de silicio en ambos tratamientos. La absorbancia máxima de la banda es notablemente mayor en las muestras tratadas con HNO_3 (~ 0.36) respecto a las tratadas con H_2O_2 (~ 0.21), lo que indica que el HNO_3 promueve una mayor cantidad de óxido superficial donde el SiO_2 estequiométrico es la componente dominante, con un área relativa de 68.7% (HNO_3) frente a 66.3% (H_2O_2), seguida del Si^{3+} con 24.1% y 26.1%, y una contribución minoritaria de $\text{Si}^{1+}/\text{Si}^{2+}$ inferior al 8% en ambas muestras. Sin embargo, las componentes del ajuste presentan anchuras mayores en las muestras tratadas con H_2O_2 : el FWHM de la componente Si^{3+} es de 54.4 cm^{-1} frente a 46.8 cm^{-1} en HNO_3 , y el FWHM del SiO_2 estequiométrico es de 163.4 cm^{-1} frente a 147.4 cm^{-1} . Este ensanchamiento sugiere una mayor dispersión estructural de la red de óxido en las muestras tratadas con H_2O_2 , lo que puede interpretarse como una distribución más amplia de enlaces Si-O-Si , indicativa de una transición más gradual entre los estados de oxidación intermedios y el SiO_2 estequiométrico (134).

La banda asociada con enlaces $-\text{O}_\gamma\text{Si-H}_x$ en la región $860\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ es significativamente más intensa en las muestras tratadas con HNO_3 que en aquellas oxidadas con H_2O_2 . Este resultado sugiere que el ácido nítrico favorece de manera preferencial la formación de especies hidrogenadas parcialmente oxidadas. La mayor concentración de estos grupos puede relacionarse con la naturaleza de la oxidación inducida por HNO_3 : un proceso rápido y agresivo que no permite una reorganización estructural completa durante la formación del óxido, resultando en una estructura más desordenada con mayor densidad de enlaces Si-O-H .

Similar al tratamiento con H_2O_2 , se observa la aparición de bandas en 2260 cm^{-1} ($\text{HSi(O}_3\text{)})$ y en la región $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ (H-O-H), confirmando la formación de especies altamente oxidadas y la incorporación de agua en la estructura porosa durante el tratamiento.

La caracterización por FTIR revela diferencias importantes en la naturaleza química de las capas de óxido generadas por cada método, con implicaciones directas para la estabilidad del sensor.

El HNO_3 actúa como un oxidante más agresivo que el H_2O_2 , resultando en una conversión más rápida y extensa de enlaces Si-H a Si-O , como lo evidencia la menor intensidad residual en la región $2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$. Esta mayor reactividad también se manifiesta en la formación preferencial de especies $-\text{O}_\gamma\text{Si-H}_x$ en mayor proporción, sugiriendo un proceso de oxidación menos controlado que deja más sitios en estados de oxidación intermedios.

Las diferencias entre ambos tratamientos se aprecian en la región espectral Si-O-Si . El HNO_3 genera componentes espectrales más estrechas: el FWHM de la componente SiO_2 es de 147.4

cm^{-1} y el de Si^{3+} es de 46.8 cm^{-1} , sugiriendo una red de óxido con menor dispersión estructural y una transición más directa hacia el SiO_2 estequiométrico. En contraste, el H_2O_2 produce componentes más anchas (FWHM de $\text{SiO}_2 = 163.4 \text{ cm}^{-1}$; FWHM de $\text{Si}^{3+} = 54.4 \text{ cm}^{-1}$), indicativas de una mayor distribución de enlaces Si–O–Si, lo que refleja una transición más gradual a través de los estados de oxidación intermedios. No obstante, la distribución de especies es similar en ambos tratamientos, con el SiO_2 estequiométrico como componente dominante en ambos casos (68.7% en HNO_3 vs 66.3% en H_2O_2). Estas características son coherentes con distintas cinéticas de oxidación: el HNO_3 actúa de forma más directa, mientras que el H_2O_2 promueve una oxidación más progresiva que resulta en una capa de óxido estructuralmente más dispersa.

La caracterización FTIR antes y después del tratamiento permite identificar los estados inicial y final de la muestra, pero no la dinámica del proceso de oxidación. El seguimiento temporal de la PL resulta útil para optimizar los tiempos de tratamiento y comprender los mecanismos cinéticos involucrados. Por ello, se implementó un protocolo de medición *in situ* que permite el monitoreo de los cambios espectrales durante la exposición a los oxidantes.

4.3.3. Estudio de Oxidación Química Prolongada

Con base en los resultados de la caracterización en la sección 4.3.1, donde se identificó que los tratamientos con H_2O_2 (P2) y HNO_3 (P4) preservaban mejor las propiedades de fotoluminiscencia del SiP en comparación con la oxidación térmica, se procedió a realizar un estudio del proceso de oxidación mediante mediciones *in-situ* de fotoluminiscencia. A diferencia de los experimentos previos, donde se compararon muestras antes y después del tratamiento, en esta etapa se monitoreó continuamente la evolución de los parámetros espectrales durante el proceso de oxidación.

Los resultados se presentan siguiendo la secuencia experimental descrita en la sección 3.5.3. Se caracterizan 2 muestras de SiP, las cuales se sometieron a tratamientos de oxidación química con H_2O_2 (P2-3) y HNO_3 (P4-3), analizando su evolución temporal mediante fotoluminiscencia.

Evolución temporal durante oxidación con H_2O_2

La Figura 17 presenta la evolución temporal de los parámetros espectrales obtenidos mediante deconvolución Gaussiana, cuyo ajuste se presenta en los espectros representativos correspondientes a los tiempos inicial (g), intermedio (h) y final del tratamiento (i). El análisis revela un comportamiento que involucra etapas diferenciadas de oxidación superficial y posterior estabilización.

Tras la adición de H_2O_2 , se observó un corrimiento al azul en la posición espectral de ambos picos de emisión (Figura 17a). El corrimiento hacia el azul en el pico 1 (línea roja) atribuido al confinamiento cuántico indica una reducción en el tamaño de los nanocristales debido a la oxidación superficial inicial. Este desplazamiento es consistente con el modelo de

confinamiento cuántico, donde la disminución del tamaño del núcleo cristalino de silicio por la formación de SiO_2 superficial resulta en un incremento de la energía del banda prohibida. Paralelamente, la transición de estados superficiales $\text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2$ contribuye al corrimiento espectral observado en la banda de estados superficiales (línea azul) (135). Posteriormente, ambas posiciones muestran un desplazamiento progresivo hacia longitudes de onda mayores, estabilizándose alrededor de los 360 min. Este comportamiento es consistente con la oxidación completa de los nanocristales de menor tamaño, los cuales dejan de contribuir a la emisión, desplazando progresivamente la contribución espectral hacia nanocristales de mayor diámetro y estados de interfaz Si/SiO_2 .

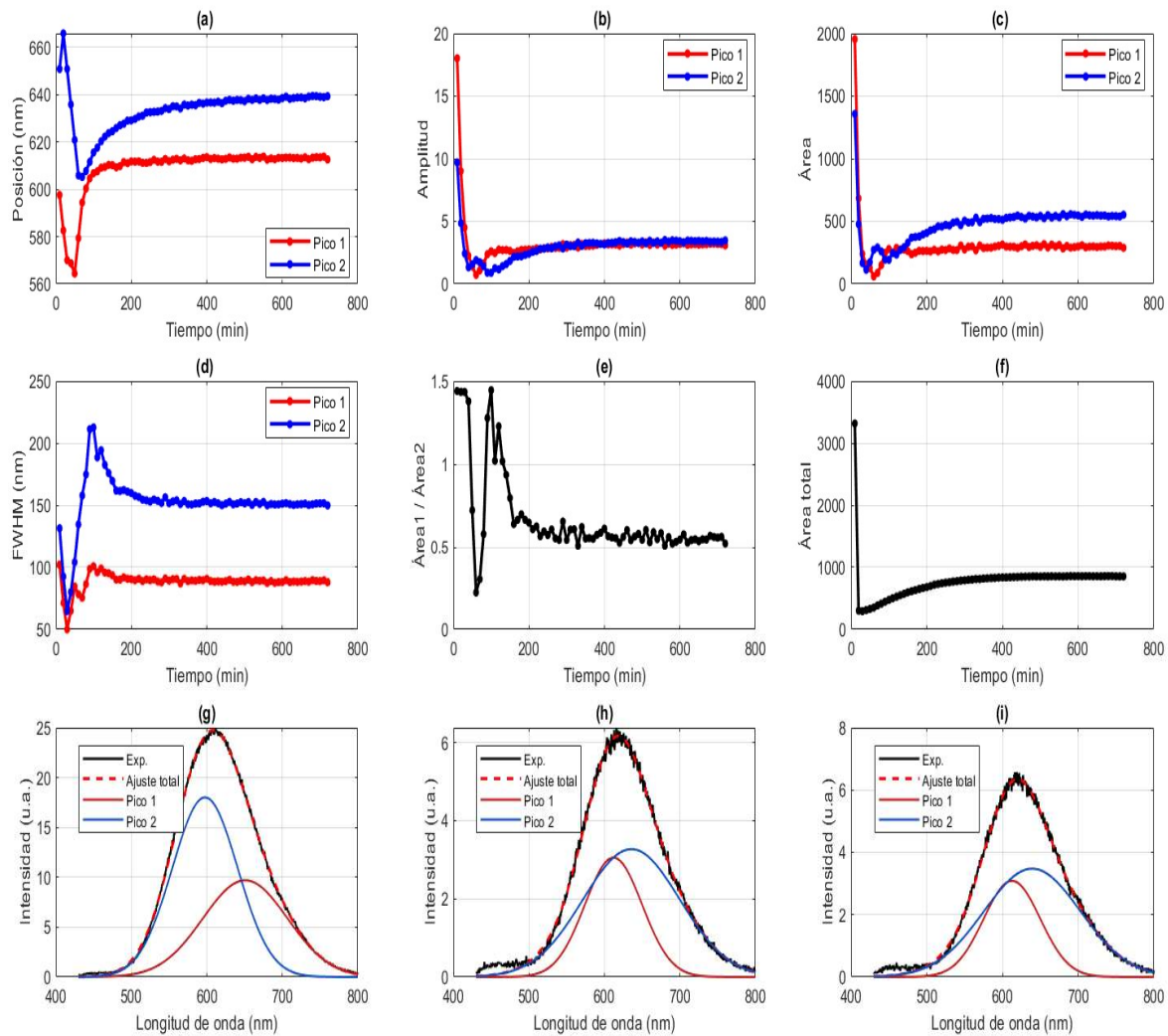


Figura 17. Evolución temporal de los parámetros espectrales obtenidos mediante deconvolución Gaussiana de los espectros de fotoluminiscencia durante la oxidación de SiP en H_2O_2 . Se muestran: posición del pico (a), intensidad (b), área integrada (c), FWHM (d), razón de áreas P1/P2 (e), y área bajo la curva total (f). Los paneles (g), (h) e (i) muestran ejemplos representativos de la deconvolución gaussiana al inicio, punto intermedio y etapa final del proceso de oxidación.

La intensidad de los picos de emisión (Figura 17b) presenta una caída inicial en ambas contribuciones, seguida de una recuperación gradual. Este patrón es consistente con una etapa temprana de desactivación de centros emisores por formación de defectos superficiales durante la oxidación inicial, seguida de una pasivación superficial que reduce los centros de recombinación no radiativa, permitiendo la recuperación de la emisión. El Pico 2, centrado a mayor longitud de onda ($\lambda \approx 630$ nm) y asociado con estados superficiales en regiones parcialmente oxidadas, exhibe una recuperación de intensidad más gradual y sostenida que el Pico 1.

La intensidad integrada de cada pico (Figura 17c) muestra un comportamiento similar: disminución inicial rápida seguida de incremento progresivo. Este aumento posterior indica una mejora en la eficiencia cuántica de emisión, atribuida a la pasivación de defectos superficiales mediante la formación de enlaces Si-O estables. Dichos defectos, que actuaban como trampas no radiativas para portadores de carga, son progresivamente eliminados por la capa de óxido creciente, permitiendo que una mayor proporción de portadores fotogenerados contribuya a la emisión radiativa.

La evolución del ancho de banda a media altura (Figura 17d) muestra un ensanchamiento inicial del Pico 2, seguido de una reducción gradual. Este comportamiento puede interpretarse como una distribución inicialmente amplia de tamaños de nanocristales que se homogeniza a medida que avanza el proceso de pasivación. En contraste, el Pico 1 exhibe cambios más moderados, sugiriendo una menor sensibilidad a las modificaciones inducidas por H_2O_2 .

La razón de áreas integradas entre los picos (Figura 17e) presenta una disminución desde valores iniciales. Este cambio indica una contribución creciente del Pico 2 en relación con el Pico 1, lo cual es consistente con el incremento en la oxidación superficial y la consecuente formación de estados emisores asociados a la interfaz Si/SiO₂.

La evolución de la intensidad integrada total del espectro de PL (Figura 17f) proporciona una perspectiva del comportamiento del material durante la oxidación. Se observa una disminución inicial pronunciada hasta aproximadamente 100 min, alcanzando un mínimo del valor inicial, seguida de una recuperación gradual que estabiliza después de 360 min. Este patrón confirma que, aunque el proceso de oxidación con H_2O_2 genera una desactivación temporal de los centros emisores, el sistema logra recuperar una porción significativa de su eficiencia de emisión mediante la pasivación efectiva de la superficie.

Evolución temporal durante oxidación con HNO_3

Las muestras tratadas con ácido nítrico exhiben una evolución espectral marcadamente diferente. La Figura 18 presenta el comportamiento temporal de los principales parámetros extraídos mediante deconvolución gaussiana, cuyo ajuste puede apreciarse en los espectros

representativos correspondientes a los tiempos inicial (g), intermedio (h) y final del tratamiento (i).

La evolución de la posición de los picos (Figura 18a) muestra un desplazamiento inicial hacia menores longitudes de onda para ambas contribuciones espectrales. En el pico 1, este corrimiento al rojo es consistente con el crecimiento progresivo de la capa de óxido superficial, donde la formación de estados de interfaz Si/SiO₂ desplaza la emisión hacia menores energías. En el caso del HNO₃, el desplazamiento al rojo continuo sin fase de recuperación, junto con la disminución de la intensidad integrada (Figura 18b y 18c), sugiere

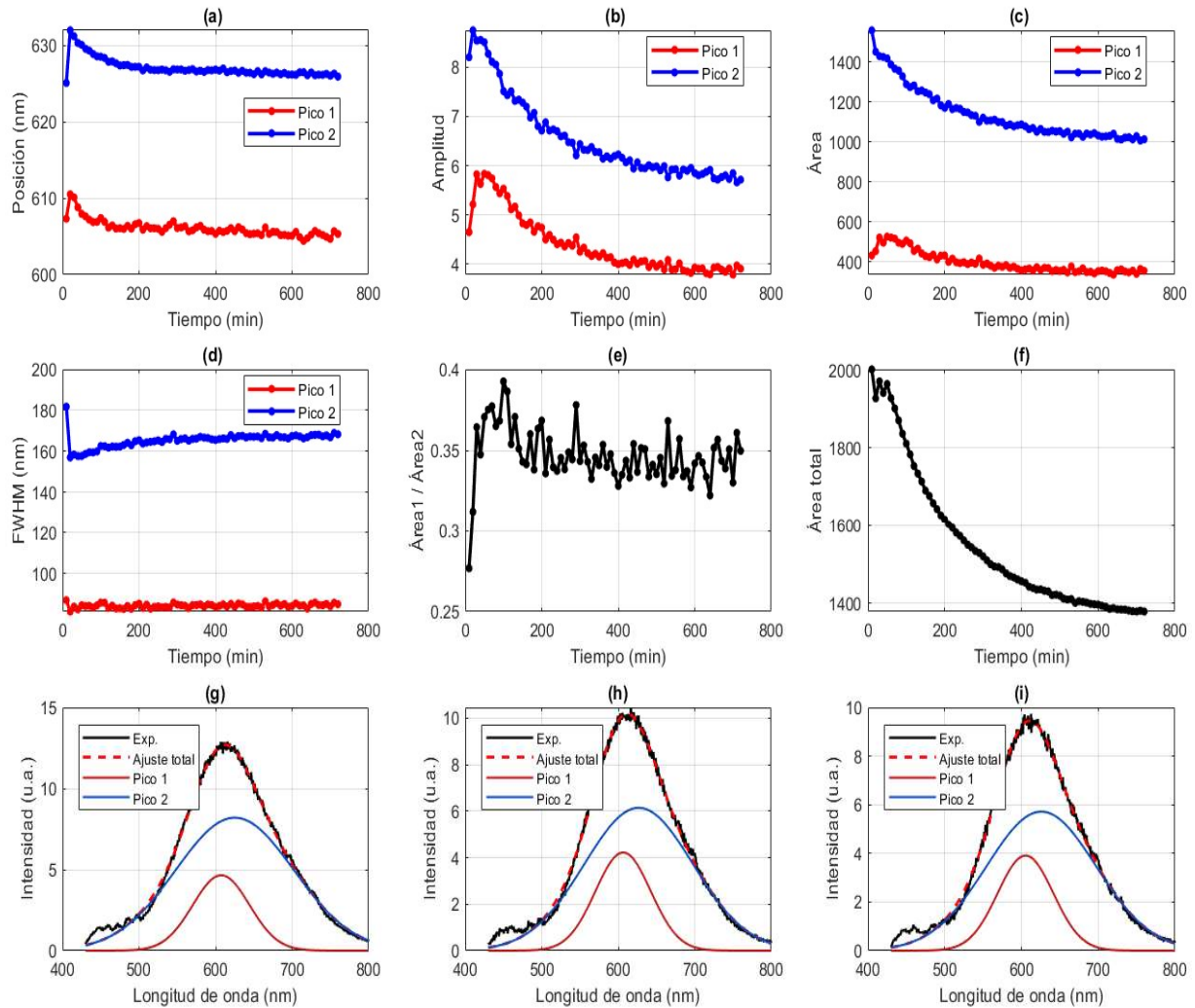


Figura 18. Evolución temporal de los parámetros espectrales obtenidos mediante deconvolución gaussiana durante la oxidación de SiP en HNO₃. Se muestran: posición del pico (a), amplitud (b), área integrada (c), FWHM (d), razón de áreas P1/P2 (e), e intensidad integrada total del espectro de PL (f). Los paneles (g), (h) e (i) muestran ejemplos representativos de la deconvolución gaussiana al inicio, punto intermedio y etapa final del proceso de oxidación.

que la oxidación progresa de forma gradual e irreversible sin generar una capa de óxido estabilizadora.

El análisis de la amplitud de los picos (Figura 18b) y de las áreas integradas (Figura 18c) revela una disminución continua a lo largo de todo el tratamiento para ambas contribuciones espectrales, indicando un incremento progresivo en la densidad de centros de recombinación no radiativa. A diferencia del tratamiento con H_2O_2 , no se observa recuperación en la intensidad de emisión, lo que sugiere que el HNO_3 induce una oxidación gradual e irreversible que degrada permanentemente las propiedades fotoluminiscentes del material. Este comportamiento es consistente con la incapacidad del HNO_3 para generar una capa de óxido estabilizadora, resultando en la acumulación de centros de recombinación no radiativa a lo largo del tiempo.

La anchura de banda a media altura (Figura 18d) muestra comportamientos diferentes para ambos picos. El Pico 1 presenta un FWHM notablemente estable (82-84 nm) durante todo el proceso de oxidación, indicando que la dispersión energética de los nanocristales emisores activos permanece relativamente constante a pesar del tratamiento. El Pico 2 presenta mayor variabilidad, con un ensanchamiento progresivo de 157 a 169 nm, sugiriendo que los estados de interfaz Si/SiO₂ son más sensibles a las modificaciones químicas inducidas por la oxidación. Este ensanchamiento es consistente con la acumulación progresiva de especies SiO_x intermedias, cuya diversidad estequiométrica y estructural amplía la distribución energética de los estados de interfaz a lo largo del tratamiento.

El cociente entre las áreas integradas de los picos (Figura 18e) muestra una transición inicial desde 0.28 hasta 0.38 durante los primeros 50 min, estabilizándose posteriormente en un rango estrecho entre 0.32 y 0.36 hasta el final del tratamiento. Esta estabilidad sugiere que ambos tipos de emisores son afectados de manera proporcional por la oxidación con HNO_3 una vez establecido el régimen de oxidación estacionario. Este comportamiento contrasta notablemente con el observado durante la oxidación con H_2O_2 , donde el cociente varía significativamente a lo largo del tiempo, reflejando modificaciones diferenciales en las poblaciones de emisores.

La evolución de la intensidad integrada total del espectro de PL (Figura 18f) muestra una disminución continua y drástica durante todo el período de tratamiento, alcanzando valores inferiores al 20% del inicial después de 450 min. Esta pérdida progresiva, sin evidencia de estabilización o recuperación, confirma que el HNO_3 genera una degradación irreversible de las propiedades ópticas del material en comparación con el tratamiento con H_2O_2 , donde se observa recuperación evidencia la diferencia en los mecanismos de oxidación y pasivación entre ambos métodos.

Los estudios cinéticos evidencian diferencias importantes en cómo cada oxidante modifica la superficie del SiP. No obstante, la eficacia de un tratamiento de pasivación se determina por la estabilidad posterior del material bajo condiciones reales de operación. En aplicación

como sensor en fase líquida, esto implica resistencia a la hidrólisis y conservación de la fotoluminiscencia durante la inmersión prolongada en medios acuosos. Los siguientes experimentos abordan este aspecto crítico.

4.3.4. Estabilidad en medios líquidos

Estabilidad química en medio acuoso

La Figura 19 presenta la evolución temporal de la intensidad de emisión durante la inmersión prolongada en agua desionizada de las muestras previamente oxidadas con H_2O_2 y HNO_3 . Esta evaluación es particularmente relevante para aplicaciones de sensado en medios acuosos, donde el material debe mantener sus propiedades ópticas durante períodos

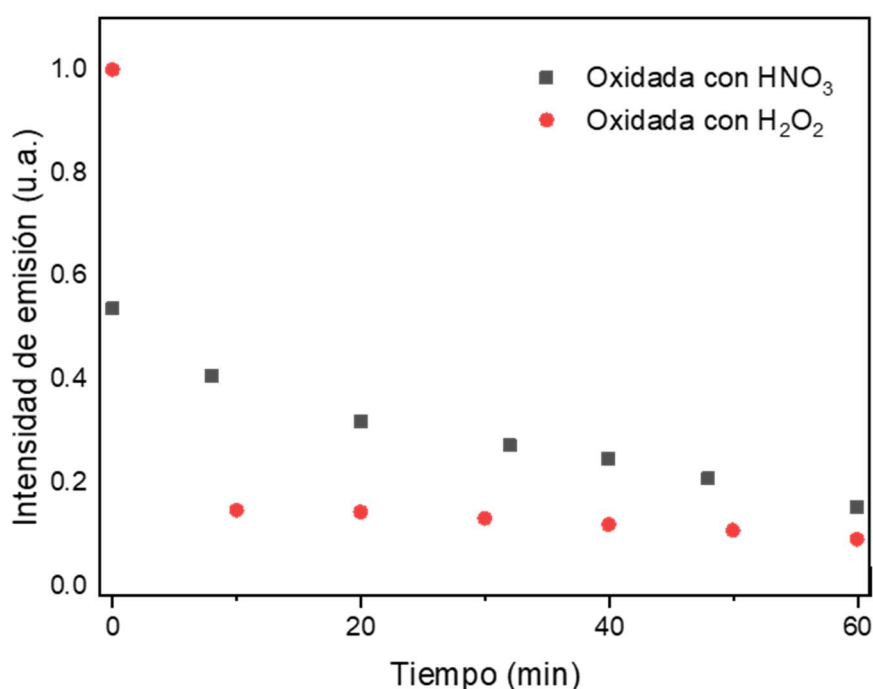


Figura 19. Estabilidad química comparativa en medio acuoso de muestras oxidadas con H_2O_2 y HNO_3 . Evolución de la intensidad de emisión integrada durante 60 min de inmersión a temperatura ambiente. La muestra oxidada con H_2O_2 (círculos rojos) retiene $85 \pm 5\%$ de su intensidad inicial con fluctuaciones $<10\%$, evidenciando mejor estabilidad química. En contraste, la muestra oxidada con HNO_3 (cuadrados negros) muestra degradación progresiva hasta 15% del valor inicial.

extendidos de exposición.

Los resultados revelan una diferencia marcada en el comportamiento de ambas muestras. La muestra tratada con HNO_3 exhibe una pérdida progresiva y sostenida de intensidad de fotoluminiscencia durante todo el período de inmersión. En contraste, la muestra oxidada con H_2O_2 muestra variaciones menores en la intensidad, manteniéndose relativamente estable con fluctuaciones inferiores durante el mismo período.

La marcada diferencia en estabilidad química observada entre las superficies oxidadas con H_2O_2 y HNO_3 puede explicarse considerando las diferencias estructurales identificadas por FTIR y los comportamientos cinéticos observados.

El tratamiento con H_2O_2 produce una capa de SiO_2 relativamente ordenada (según FTIR: bandas Si-O-Si más estrechas, menor concentración de especies $-\text{O}_\gamma\text{Si-H}_x$ intermedias). Los experimentos cinéticos demostraron que este tratamiento permite una etapa de recuperación de la fotoluminiscencia, mostrando una pasivación de defectos superficiales. La capa de óxido resultante puede presentar un espesor que balancea estabilidad química y funcionalidad, lo suficientemente gruesa para proteger contra el agua y suficientemente delgada para permitir transferencia de carga.

En contraste, el HNO_3 genera un óxido más desordenado (según FTIR: bandas Si-O-Si más anchas y asimétricas, mayor concentración de especies $-\text{O}_\gamma\text{Si-H}_x$) sin evidencia de recuperación en los experimentos cinéticos. Esta capa presenta mayor densidad de defectos y sitios superficiales reactivos. La mayor intensidad de fotoluminiscencia inicial y la degradación acelerada en medio acuoso sugieren una estructura con mayor concentración de defectos superficiales, consistente con reportes previos que indican que la oxidación con HNO_3 produce mayor densidad de grupos silanol y vacantes de oxígeno comparado con H_2O_2 (136,137). Adicionalmente, la naturaleza ácida del HNO_3 puede resultar en la retención de especies protónicas que crean un ambiente ácido.

La diferencia en interacción con el agua se fundamenta en la cinética de hidrólisis del SiO_2 , influenciada por la densidad de defectos. En las superficies tratadas con HNO_3 , los defectos actúan como centros de nucleación para la hidrólisis según las Ecuaciones 44 y 45.



La acidez residual acelera este proceso mediante la protonación de grupos silanol, facilitando la ruptura de enlaces Si-O y la disolución progresiva de la capa protectora. Este proceso autocatalítico expone gradualmente el silicio subyacente al medio acuoso, resultando en oxidación adicional y degradación irreversible de los centros emisores.

Las superficies oxidadas con H_2O_2 presentan una capa de SiO_2 más resistente a la hidrólisis debido a su estructura densa y menor concentración de sitios reactivos. Los defectos presentes se saturan rápidamente sin propagación significativa del proceso de disolución, manteniendo la integridad de la capa protectora.

La estabilidad demostrada en agua desionizada constituye un primer indicio favorable, pero la aplicación como sensor exige evaluar el desempeño en medios con distintas propiedades fisicoquímicas. En particular, la polaridad del solvente puede modificar las interacciones superficie-líquido y la cinética de degradación. Además, muchas quinonas de interés presentan solubilidad limitada en agua pura, lo que hace necesario el uso de mezclas hidroalcohólicas. Por ello, se analizó el comportamiento del sensor en tres medios de polaridad contrastante: agua pura (alta), etanol (moderada) y una mezcla intermedia.

Evaluación de estabilidad en diferentes medios líquidos

En la Figura 20 se observa que la muestra oxidada con H_2O_2 (P2-3) presenta una buena estabilidad en los tres medios líquidos evaluados. Durante los primeros 6 min de inmersión se observa una ligera variación de la intensidad normalizada, inferior al 1% en todos los casos. Este comportamiento transitorio puede atribuirse al equilibrio inicial entre la superficie del material y el medio líquido, incluyendo procesos de adsorción superficial y saturación de sitios más reactivos. Posteriormente, la intensidad de emisión se mantiene prácticamente constante durante el resto del periodo de medición, sin evidencia de degradación progresiva.

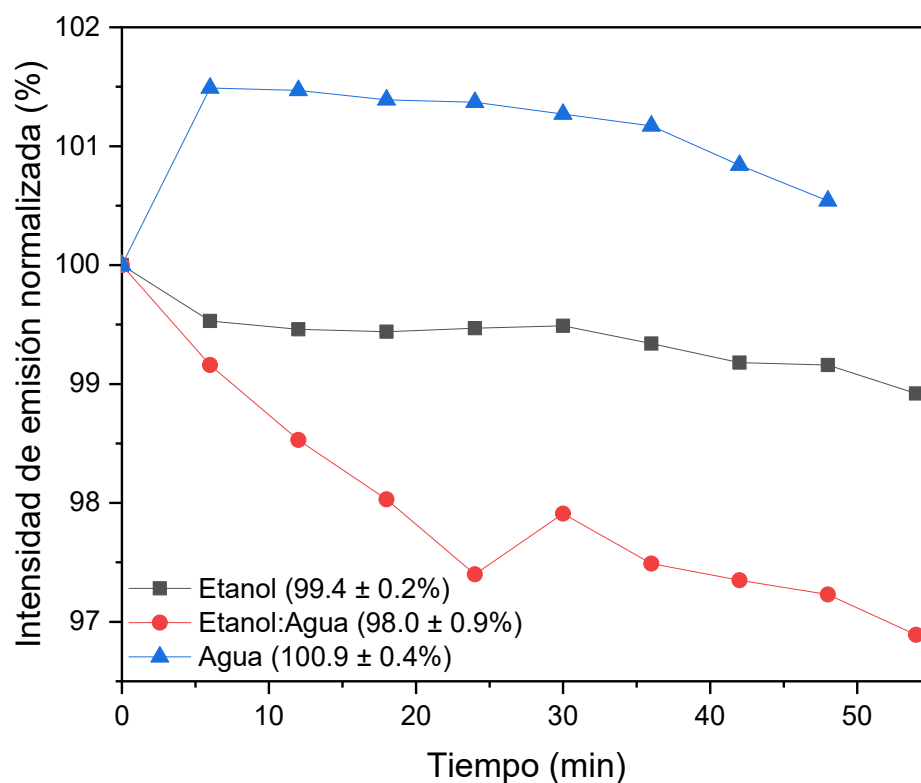


Figura 20. Evolución temporal de la intensidad de fotoluminiscencia normalizada (I/I_0) de la muestra P2-3 (oxidada con H_2O_2) en diferentes medios líquidos. Los tres medios conservan más del 97% de la intensidad inicial durante 54 min de inmersión, con variaciones inferiores al 1% durante los primeros 6 min. La estabilidad de la señal es independiente de la polaridad del medio, con promedios de $99.4 \pm 0.2\%$ (etanol), $98.0 \pm 0.9\%$ (etanol:agua) y $100.9 \pm 0.4\%$ (agua).

Comparando la respuesta en los tres medios, la intensidad normalizada promedio es independiente de la polaridad del medio: $99.4 \pm 0.2\%$ en etanol, $100.9 \pm 0.4\%$ en agua desionizada y $98.0 \pm 0.9\%$ en la mezcla etanol-agua. Cabe destacar que en agua la intensidad muestra un ligero incremento respecto al valor inicial, posiblemente asociado a una pasivación superficial parcial inducida por el medio acuoso. La pérdida total de intensidad después de 54 min de inmersión es inferior al 4% en todos los casos, confirmando la adecuada estabilidad fotoluminiscente del material independientemente de la polaridad del medio.

Esta estabilidad química del material oxidado con H_2O_2 contrasta marcadamente con el comportamiento observado en la muestra oxidada con HNO_3 , que experimentó degradación significativa durante la inmersión en agua desionizada (Figura 19). La ausencia de dependencia con la polaridad del medio es especialmente relevante para aplicaciones de sensado, ya que indica que el material puede operar de manera adecuada en diferentes solventes utilizados para disolver quinonas. Los resultados demuestran que el material oxidado con H_2O_2 mantiene sus propiedades ópticas en todo este rango de condiciones evaluadas, cumpliendo un requisito fundamental para su implementación como material de sensado.

4.4. Aplicación como sensor de concentración

4.4.1. Evaluación de reversibilidad

Además de la estabilidad química, una propiedad clave en sensores es la reversibilidad, entendida como la capacidad de recuperar la señal inicial tras retirar el analito. Los sensores reversibles permiten mediciones repetidas, reducen costos y residuos, y posibilitan el seguimiento continuo. La reversibilidad también aporta información sobre el mecanismo de interacción. Los procesos de adsorción física suelen ser reversibles, mientras que las reacciones químicas conducen a una pérdida permanente de funcionalidad. Para evaluar este comportamiento, el sensor se sometió a ciclos alternados de exposición al analito y lavado con el solvente puro.

La Figura 21a presenta la evolución temporal de la intensidad de emisión durante cuatro ciclos consecutivos de exposición. Cada ciclo comprende una fase de inhibición (exposición a la solución de AQS) seguida de una fase de recuperación (lavado con disolvente puro). Los resultados indican un comportamiento reversible.

Durante las fases de exposición al AQS, la fotoluminiscencia se inhibe de manera reproducible, alcanzando valores de $I_0/I_i \approx 2.9$. Al remover el analito mediante lavado con el disolvente puro, la señal se recupera eficientemente hasta valores de I_0/I_i entre 3.7 y 3.9. Esta respuesta tipo "on-off" es característica del mecanismo de inhibición por quinonas sobre SiP.

El sensor muestra capacidad de recuperación, manteniendo entre el 93% y 95% de su señal inicial después de cada ciclo completo de exposición y lavado. La magnitud de la inhibición se mantiene en todos los ciclos, con cambios relativos similares entre los estados "apagado"

y "encendido". Esta reproducibilidad en la respuesta indica que el proceso de inhibición es altamente reversible, con una recuperación promedio del $94\pm 1\%$ por ciclo, y que la adsorción irreversible del analito en la superficie del SiP es mínima pero no despreciable.

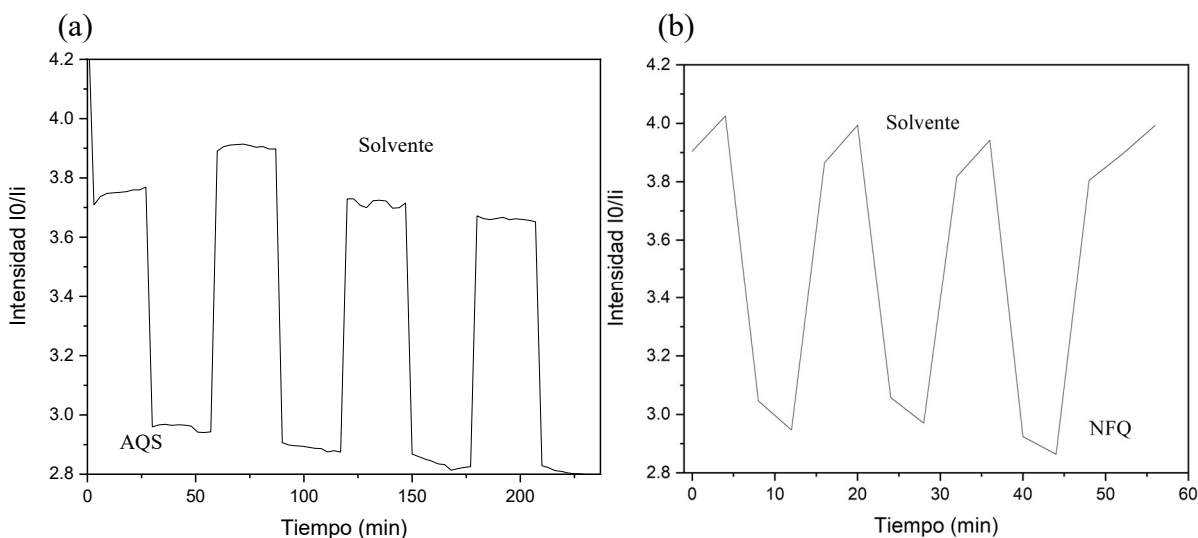


Figura 21. Reversibilidad de la inhibición fotoluminiscente en ciclos de quinona-solvente. *a)* Respuesta de intensidad (I_0/I) durante cuatro ciclos alternados entre solución de AQS (114 μM) y solvente puro. Recuperación promedio: $94\pm 1\%$ por ciclo. *b)* Respuesta análoga para NFQ (66.74 μM).

Se observa una ligera disminución gradual de la línea base a lo largo de los ciclos (aproximadamente 7% de pérdida después de cuatro ciclos). Este comportamiento es atribuible a la fotooxidación progresiva del SiP durante las mediciones bajo iluminación UV continua, fenómeno reportado que no compromete la funcionalidad del sensor dado que cada medición individual tiene una duración aproximada de 5 min, muy inferior al tiempo necesario para que la degradación acumulada sea significativa (138,139).

Para evaluar el comportamiento reversible observado con AQS, se realizaron experimentos similares utilizando 1,4-naftoquinona (NFQ) como analito a una concentración de 66.74 μM en la misma mezcla de agua desionizada con 10%v/v de etanol.

La Figura 21b muestra la respuesta del sensor durante ciclos alternados de exposición a NFQ y solvente. Se observa una respuesta reversible: el cociente I_0/I disminuye en presencia de NFQ (2.85 a 3.05) y se recupera al remover el analito mediante lavado con solvente (3.8 a 4.0), indicando una inhibición seguida de regeneración de la superficie del sensor. La consistencia de los valores entre ciclos sugiere que la adsorción irreversible del analito en la superficie del SiP es mínima, lo que confiere al sensor capacidad de reutilización.

Durante las mediciones iniciales con NFQ, se observó que la intensidad de fotoluminiscencia continúa evolucionando durante los primeros min de exposición al analito. Este

comportamiento sugiere una cinética de infiltración más lenta comparada con AQS, lo cual puede atribuirse a diferencias en solubilidad y a posibles interacciones entre la quinona y la superficie.

Similar a lo observado con AQS, el sensor tratado con H_2O_2 muestra una ligera disminución de la PL inicial lo largo de los ciclos (aproximadamente 5-7% después de múltiples exposiciones).

Debido a esta cinética de infiltración más lenta observada en experimentos preliminares, se estableció un protocolo de medición donde se esperó un tiempo de estabilización de 1 min tras la introducción del analito antes de registrar el espectro de fotoluminiscencia inhibida (I_i). Este tiempo de espera permitió alcanzar un estado homogéneo para las mediciones y obtener mediciones reproducibles, minimizando la variabilidad asociada a procesos de difusión y adsorción en curso.

4.4.2. Sistema binario AQS-NFQ

Tras confirmar la respuesta reversible del sensor frente a quinonas individuales, se analizó su comportamiento ante mezclas binarias, más representativas de sistemas reales. Para interpretar correctamente las señales obtenidas, se consideró el efecto de atenuación, originado por la absorción de AQS y NFQ en la longitud de onda de excitación, que reduce la radiación incidente sobre la muestra. Este efecto se cuantificó mediante mediciones para determinar la absorbancia en la región UV-Vis.

4.4.3. Caracterización óptica por espectroscopía UV-Vis

La Figura 22a presenta los espectros de absorción UV-Vis de las 20 mezclas binarias de AQS y NFQ preparadas según el diseño experimental descrito en la Tabla 2, sección 3.6.2. Los espectros muestran una banda de absorción intensa en la región UV con máximo alrededor de 330-340 nm, característica de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los sistemas quinónicos conjugados (140). La intensidad de esta banda varía con las concentraciones de ambos analitos, demostrando la contribución aditiva de cada especie a la absorción total.

Para el análisis cuantitativo de la atenuación óptica, se seleccionó la longitud de onda de 380 nm (línea vertical roja en la Figura 22) como punto de referencia. A 380 nm, la absorbancia es suficientemente baja para evitar la atenuación excesiva de la luz de excitación que limitaría la intensidad de fotoluminiscencia detectable, pero mantiene sensibilidad adecuada para discriminar entre diferentes concentraciones de quinonas. Trabajar directamente en los máximos de absorción (330-340 nm) resultaría en valores de absorbancia altos que dificultarían las mediciones de PL.

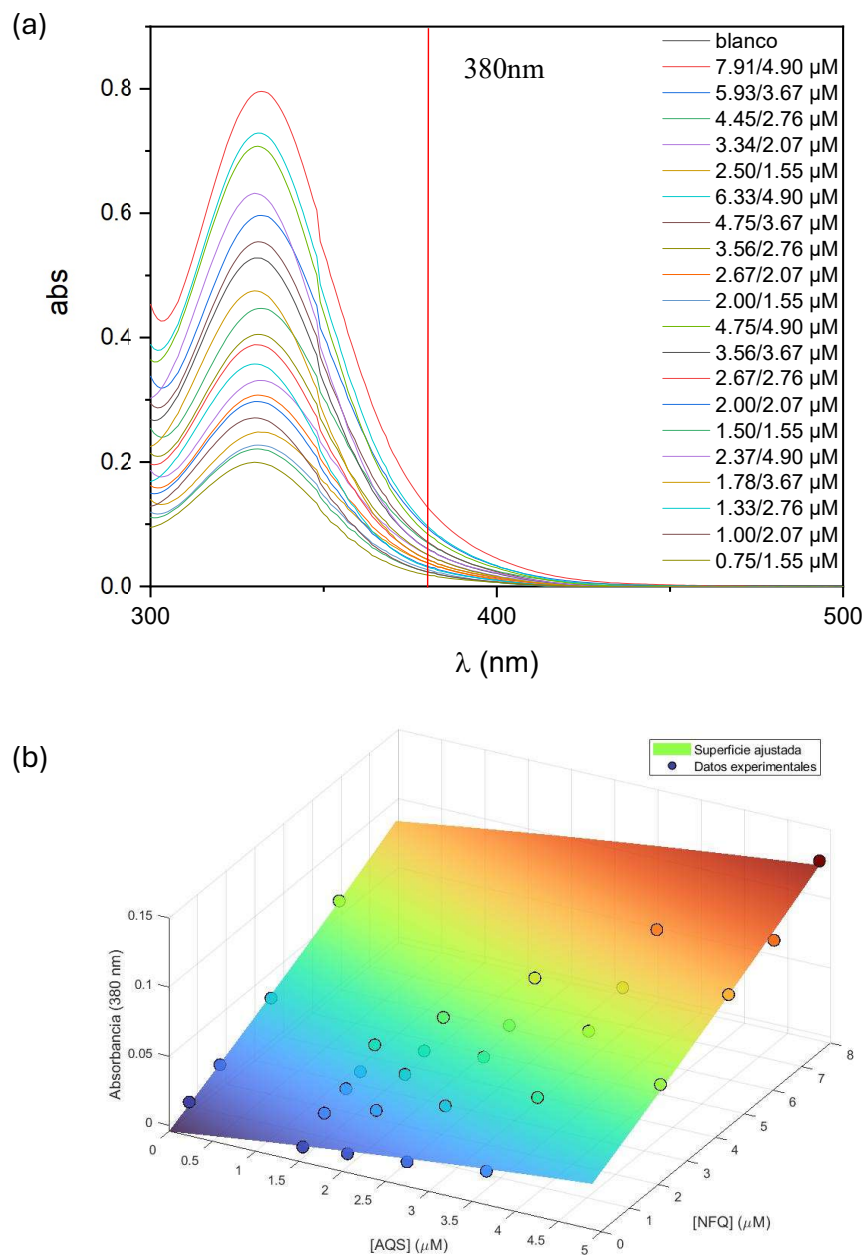


Figura 22. (a) Espectros de absorción UV-Vis de las 20 mezclas binarias con concentraciones en formato NFQ/AQS. Las concentraciones abarcan rangos de 1.55–4.90 μM para AQS y 0.75–7.91 μM para NFQ. La línea vertical roja indica la longitud de onda seleccionada (380 nm). La discontinuidad observada a ~ 348 nm es resultado de la transición entre las fuentes de iluminación del equipo y no representa una característica óptica de las muestras. (b) Superficie de respuesta de la absorbancia a 380 nm en función de las concentraciones de AQS y NFQ, obtenida mediante regresión polinomial de segundo orden ($R^2 = 0.9916$).

Los valores de absorbancia a 380 nm, extraídos de cada uno de los 20 espectros, se emplearon para construir un modelo de superficie de respuesta mediante regresión polinomial de

segundo orden (Figura 22b). El modelo ajustado relaciona la absorbancia con las concentraciones de ambos inhibidores según:

$$\begin{aligned} Abs_{380} = & -0.0045 + 8151.14[AQS] + 10239.45[NFQ] \\ & - 2.805 \times 10^8[AQS]^2 + 1.388 \times 10^8[NFQ]^2 \\ & + 1.527 \times 10^8[AQS][NFQ] \end{aligned} \quad (46)$$

donde las concentraciones están expresadas en unidades molares.

Los coeficientes lineales en la Ecuación 46 (8151 y 10239 para AQS y NFQ, respectivamente) representan las absorptividades molares efectivas de cada especie a 380 nm, indicando que NFQ absorbe aproximadamente 26% más que AQS a esta longitud de onda. Los términos cuadráticos indican desviaciones de la linealidad respecto a la ley de Beer-Lambert a concentraciones más elevadas, posiblemente asociadas a fenómenos de agregación molecular o interacciones intermoleculares que modifican las propiedades de absorción de las especies

El término de interacción cruzada positivo ($1.527 \times 10^8[AQS][NFQ]$) indica que existe un efecto cooperativo cuando ambas especies coexisten ya que la absorbancia del sistema es ligeramente mayor que la suma estricta de las contribuciones individuales. Este comportamiento podría atribuirse a interacciones débiles entre los sistemas aromáticos conjugados de AQS y NFQ, o a cambios en la organización del solvente alrededor de las moléculas cuando ambas especies están presentes simultáneamente. Sin embargo, la magnitud del coeficiente de interacción ($\sim 1.5 \times 10^8$) es del mismo orden que los términos cuadráticos puros (-2.8×10^8 para AQS y $+1.4 \times 10^8$ para NFQ), lo que indica que las desviaciones de la linealidad propias de cada especie son comparables en importancia a las interacciones intermoleculares entre AQS y NFQ.

La magnitud comparable de los términos cuadráticos e interacción indica que no hay formación de complejos estables de transferencia de carga ni cooperación molecular fuerte entre ambas quinonas en el rango de concentraciones estudiado. Desde una perspectiva práctica, las correcciones por atenuación pueden aplicarse considerando las contribuciones de cada quinona de manera semindependiente, sin necesidad de considerar especies complejas adicionales tipo [AQS-NFQ] en el tratamiento matemático.

Este modelo matemático resulta necesario para el análisis posterior de los datos de inhibición de PL. La ecuación obtenida permite calcular la absorbancia esperada para cualquier combinación de [AQS] y [NFQ]. Esta separación es necesaria para validar el modelo de inhibición por dos inhibidores propuesto y para establecer límites de detección realistas del

sensor en aplicaciones donde múltiples especies de quininas pueden estar presentes simultáneamente.

Con el modelo de atenuación óptica establecido, se evaluó experimentalmente la respuesta del sensor ante las 20 combinaciones de concentraciones de AQS y NFQ previamente definidas en la Tabla 2, junto con cinco diluciones individuales de cada quinona. Estas mediciones, en conjunto con el modelo de absorbancia, permiten determinar las constantes de Stern–Volmer específicas de AQS y NFQ, y analizar posibles efectos de sinergia o antagonistas en el proceso de inhibición cuando ambas especies coexisten.

4.4.4. Pruebas de inhibición

La Figura 23 (a) presenta los resultados experimentales de inhibición de PL del SiP en función de las concentraciones de AQS y NFQ presentes simultáneamente en solución. Cada punto representa una de las tres mediciones de la relación I_0/I_i para una combinación específica de concentraciones. Los valores están presentados con una escala de colores que abarca desde azul oscuro (inhibición mínima, $I_0/I_i \approx 1.03$) hasta rojo oscuro (inhibición máxima, $I_0/I_i \approx 1.33$), facilitando la visualización de las tendencias en el espacio tridimensional.

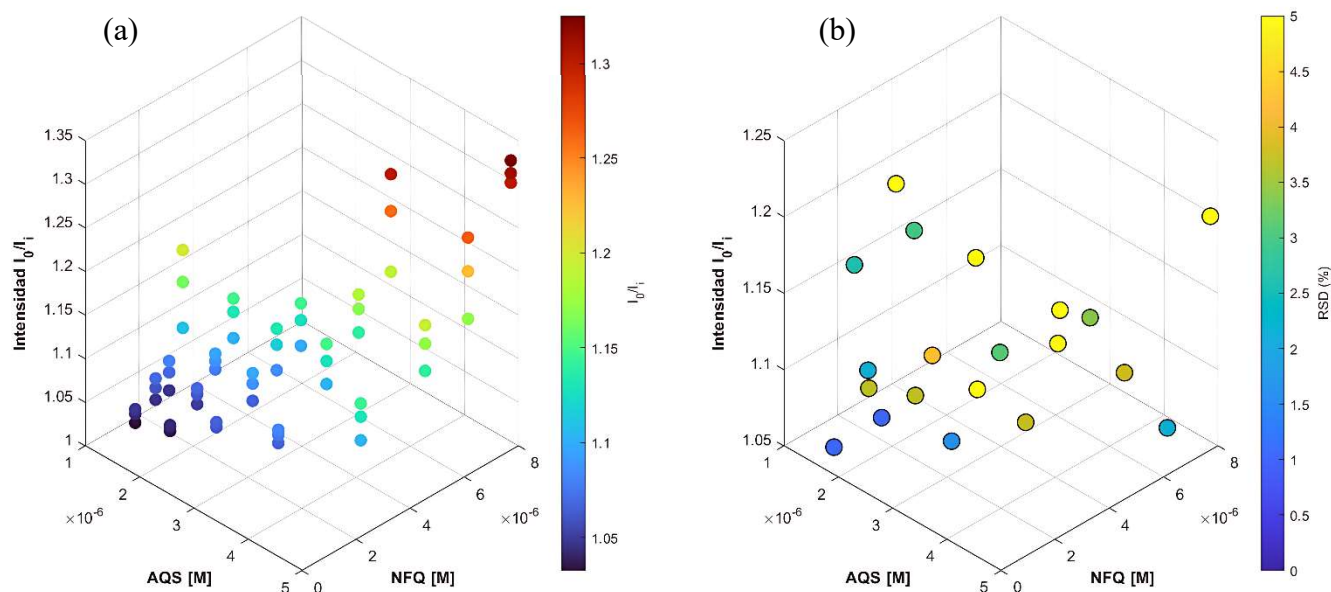


Figura 23. Inhibición de fotoluminiscencia por mezclas AQS-NFQ. (a) I_0/I_i para las 20 combinaciones de concentraciones (triplicados). (b) Desviación estándar relativa (RSD) codificada por color. RSD promedio = 1.87% (rango: 0.31-4.52%), confirmando excelente reproducibilidad (100% de puntos con RSD < 5%).

Con los datos experimentales se observa que ambas quinonas contribuyen de manera acumulativa a la inhibición de la fotoluminiscencia. Se observa un incremento de I_0/I_i

conforme aumenta la concentración de cualquiera de los dos inhibidores, manteniendo fija la concentración del otro. Esta tendencia es evidente en ambas direcciones del espacio de concentraciones: cuando [AQS] se incrementa desde 1.55 hasta 4.90 μM a [NFQ] constante, la inhibición aumenta progresivamente; de manera análoga, al incrementar la [NFQ] desde 0.75 hasta 7.91 μM manteniendo [AQS] constante, se observa el mismo comportamiento.

Un aspecto importante de mencionar es que los puntos de máxima inhibición corresponden a las condiciones donde ambas concentraciones son elevadas simultáneamente. Por el contrario, las inhibiciones mínimas se obtienen cuando ambas concentraciones son bajas. Este patrón confirma que los efectos de inhibición asociados a cada quinona son aditivos, siendo el efecto total en presencia de ambos inhibidores mayor que el que se obtendría con cualquiera de los dos actuando individualmente.

La realización de tres repeticiones para cada combinación de concentraciones permitió evaluar la reproducibilidad del sistema sensor. En la Figura 23 (b) se observa que los valores mostraron alta consistencia, con desviaciones estándar relativas (RSD) inferiores al 5% para la totalidad de los puntos experimentales (RSD promedio = 1.87%). El 85% de los puntos presentaron RSD inferiores al 3%, con varios casos alcanzando valores menores al 0.5%. El único punto con variabilidad ligeramente mayor (RSD = 4.52%) corresponde a la combinación [AQS] = 3.67 y [NFQ] = 5.93 μM , sin embargo este valor permanece dentro del umbral aceptable de reproducibilidad para mediciones espectroscópicas. Esta reproducibilidad es importante considerando que cada medición implicó el reemplazo completo de la solución, tiempos de estabilización, y ciclos de lavado intermedios. La baja variabilidad observada respalda la estabilidad del sensor de SiP pasivado con H_2O_2 y la confiabilidad del protocolo de medición empleado.

La distribución relativamente uniforme de los puntos en el espacio tridimensional, sin agrupamientos anómalos ni desviaciones, sugiere que no existen efectos antagonistas o sinérgicos entre los inhibidores en el rango de concentraciones estudiado. Este comportamiento es consistente con mecanismos de inhibición paralelos donde cada quinona contribuye de forma independiente al quenching de la fotoluminiscencia.

El rango de inhibición observado (I_0/I_i desde 1.03 hasta 1.33) indica que el sistema presenta una respuesta moderada pero distinguible frente a las concentraciones de quinonas evaluadas. Este rango dinámico es apropiado para análisis cuantitativo, ya que las variaciones de intensidad son suficientemente grandes para ser medidas con precisión, pero no tan extremas que resulten en pérdida total de la señal de fotoluminiscencia.

Los datos experimentales muestran una respuesta predecible del sensor frente a las variaciones de concentración de ambas quinonas; sin embargo, su interpretación cuantitativa requiere un modelo teórico que integre dos fenómenos físicos distintos pero relacionados. Por un lado, la extinción dinámica de la PL por transferencia de energía entre el SiP excitado y las moléculas de quinona, y la atenuación de la radiación de excitación debido a la

absorción de las quinonas en solución. Ambos procesos reducen la intensidad fotoluminiscente medida, aunque a través de mecanismos diferentes que deben incorporarse al modelo. A continuación, se desarrolla este modelo a partir de primeros principios, considerando la cinética de poblaciones excitadas bajo iluminación continua.

4.4.5. Modelo de inhibición de fotoluminiscencia

En el estudio de la inhibición de la fotoluminiscencia del SiP en presencia de quinonas, es importante considerar que el analito en solución puede absorber una fracción significativa de la radiación de excitación antes de que esta alcance la superficie del sensor. Este efecto de filtro interno, descrito por la ley de Beer-Lambert, puede contribuir de manera importante a la disminución aparente de la intensidad de fotoluminiscencia, de forma adicional al mecanismo de inhibición por transferencia de energía entre estados excitados. Por esta razón, se desarrolló un modelo que incorpora simultáneamente ambos fenómenos: la extinción dinámica por transferencia de energía y la atenuación de la intensidad de excitación por absorción del analito.

La complejidad del fenómeno de inhibición en este sistema radica en que ocurren simultáneamente dos mecanismos diferentes con efectos sobre la intensidad de fotoluminiscencia. Por un lado, la transferencia de energía desde los estados excitados del SiP hacia las moléculas inhibidoras (quinonas) constituye un proceso de extinción que reduce la población de centros luminiscentes en el estado excitado. Por otro lado, la absorción de la radiación de excitación por parte de las moléculas inhibidoras presentes en la solución disminuye la intensidad de la luz que incide sobre el sensor, reduciendo así la tasa de generación de estados excitados. Este segundo efecto es particularmente relevante cuando el analito presenta un pico de absorción que coincide con la longitud de onda de excitación utilizada en las mediciones de fotoluminiscencia.

La magnitud de esta atenuación depende de la concentración del analito y de la longitud del camino óptico que la radiación debe atravesar en la solución. Por lo tanto, para obtener una mejor descripción de la respuesta del sensor y determinar correctamente los parámetros cinéticos del proceso de inhibición, es necesario desarrollar un modelo matemático que incorpore tanto el mecanismo de extinción dinámica por transferencia de energía como el efecto de atenuación debido a la absorción del analito en solución.

En particular, cuando se estudia la respuesta del sensor frente a mezclas de diferentes inhibidores, es necesario considerar que cada especie puede contribuir independientemente tanto al proceso de transferencia de energía como a la absorción de la radiación de excitación, y que además pueden existir efectos de sinergia entre ambos analitos.

La densidad de donantes (SiP) en el estado excitado (N_D^1) sin (Ecuación 47) y con dos inhibidores (Ecuación 48) se describe mediante las ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dN_{D_0}^1}{dt} = F_0 \phi N_{D_0}^0 - \gamma N_{D_0}^1 \quad (47)$$

$$\frac{dN_{D_i}^1}{dt} = F_i \phi N_{D_i}^0 - \gamma N_{D_i}^1 - C_A N_{D_i}^1 N_A^0 - C_B N_{D_i}^1 N_B^0 \quad (48)$$

donde:

ϕ es la constante de excitación (tasa de absorción de fotones)

γ es la constante de desexcitación radiativa

C_A y C_B son las constantes de transferencia de energía a los inhibidores A y B, respectivamente

N_A^0 y N_B^0 son las concentraciones de los inhibidores en el estado base

N_D^0 es la concentración de donantes en el estado base

N_D^1 es la concentración de donantes en el estado excitado

F_0 y F_i son los factores de atenuación de la radiación sin inhibidor y con inhibidores, respectivamente.

En las ecuaciones anteriores el primer término corresponde a la generación de estados excitados por absorción de fotones, el segundo a la desexcitación radiativa (emisión de fotoluminiscencia), y tercero y cuarto en la ecuación con inhibidores describen los procesos de transferencia de energía no radiativa hacia las moléculas inhibidoras.

En estado estacionario ($\frac{dN_D^1}{dt} = 0$), se obtienen las siguientes expresiones para la densidad de donantes en el estado excitado sin inhibidor (Ecuación 49) y con dos inhibidores (Ecuación 50).

$$\frac{dN_{D_0}^1}{dt} = 0 = F_0 \phi N_{D_0}^0 - \gamma N_{D_0}^1 \quad (49)$$

$$\frac{dN_{D_i}^1}{dt} = 0 = F_i \phi N_{D_i}^0 - \gamma N_{D_i}^1 - C_A N_{D_i}^1 N_A^0 - C_B N_{D_i}^1 N_B^0 \quad (50)$$

Despejando la densidad de donantes en el estado excitado sin inhibidor:

$$N_{D_0}^1 = \frac{F_0 \phi}{\gamma} N_{D_0}^0 \quad (51)$$

Despejando y reacomodando para la densidad de donantes en el estado excitado con inhibidores:

$$N_{D_i}^1 = \frac{F_i \phi N_{D_i}^0}{\gamma + C_A N_A^0 + C_B N_B^0} \quad (52)$$

Dado que la densidad de donantes en el estado excitado es directamente proporcional a la intensidad de fotoluminiscencia ($I \propto N_D^1$), las Ecuaciones 51 y 52 se pueden expresar en términos de intensidades medibles:

$$I_0 = \frac{F_0 \phi}{\gamma} N_{D_0}^0 \quad (53)$$

$$I_i = \frac{F_i \phi N_{D_i}^0}{\gamma + C_A N_A^0 + C_B N_B^0} \quad (54)$$

Para obtener la relación I_0/I_i que se mide experimentalmente, dividimos las Ecuaciones 53 y 54:

$$\frac{I_0}{I_i} = \frac{\frac{F_0 \phi N_{D_0}^0}{\gamma}}{\frac{F_i \phi N_{D_i}^0}{\gamma + C_A N_A^0 + C_B N_B^0}} = \frac{F_0 \phi N_{D_0}^0 (\gamma + C_A N_A^0 + C_B N_B^0)}{F_i \gamma \phi N_{D_i}^0} \quad (55)$$

Considerando que la concentración total de donantes es la misma en ambos casos ($N_{D_0}^0 = N_{D_i}^0$), la expresión se simplifica a:

$$\frac{I_0}{I_i} = \frac{F_0(\gamma + C_A N_A^0 + C_B N_B^0)}{F_i \gamma} = \frac{F_0}{F_i} \left(1 + \frac{C_A}{\gamma} N_A^0 + \frac{C_B}{\gamma} N_B^0 \right) \quad (56)$$

Definiendo las constantes de inhibición $K_A = C_A/\gamma$ y $K_B = C_B/\gamma$

$$\frac{I_0}{I_i} = \frac{F_0}{F_i} (1 + K_A N_A^0 + K_B N_B^0) \quad (57)$$

Esta expresión muestra la contribución de ambos efectos: el término $(1 + K_A N_A^0 + K_B N_B^0)$ corresponde a la extinción dinámica por transferencia de energía (modelo de Stern-Volmer generalizado para múltiples inhibidores), mientras que el factor F_0/F_i representa la atenuación diferencial de la radiación de excitación debido a la absorción por los inhibidores.

Aplicando la ley de Beer-Lambert (Ecuación 58), la atenuación de la radiación de excitación al atravesar la solución se describe mediante:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (58)$$

donde:

I es la intensidad de la radiación después de atravesar la muestra

I_0 es la intensidad de la radiación incidente

α es el coeficiente de absorción del medio

l es la longitud del camino óptico que atraviesa la radiación

El coeficiente de absorción se relaciona con la absorbancia medida mediante:

$$\alpha = 2.303 A_{380}$$

En el sistema experimental utilizado, la configuración geométrica de la celda de medición implica que la radiación de excitación atraviesa aproximadamente $l = 0.5$ cm de solución antes de alcanzar la superficie del SiP. Por lo tanto, el factor de atenuación F queda expresado como:

$$F_i = \exp\left(-\frac{2.303A_{380}}{2}\right) \quad (59)$$

Para la condición de referencia sin inhibidores ($[AQS] = [NFQ] = 0$):

$$F_0 = \exp\left(-\frac{2.303(-0.0045)}{2}\right) = \exp(0.00518) \approx 1.00 \quad (60)$$

La relación entre los factores de atenuación resulta:

$$\frac{F_0}{F_i} = \frac{1}{\exp\left(-\frac{2.303A_{380}}{2}\right)} = \exp\left(\frac{2.303A_{380}}{2}\right) \quad (61)$$

Sustituyendo esta relación en el modelo general de inhibición con dos inhibidores (Ecuación 57), el modelo completo que integra tanto la extinción dinámica como la atenuación queda expresado como:

$$\boxed{\frac{I_0}{I_i} = \exp(1.1515A_{380}) \cdot (1 + K_{AQS}[AQS] + K_{NFQ}[NFQ])} \quad (62)$$

donde A_{380} se representa mediante la ecuación polinomial previamente establecida. El ajuste de los datos experimentales a este modelo permitirá determinar las constantes de Stern-Volmer K_{AQS} y K_{NFQ} , que cuantifican la eficiencia de la transferencia de energía del SiP hacia cada quinona.

4.4.6. Ajuste del modelo con los datos experimentales

Los datos experimentales de inhibición de fotoluminiscencia fueron ajustados al modelo propuesto mediante regresión no lineal de mínimos cuadrados. La Figura 24 presenta la superficie ajustada superpuesta a los datos experimentales, donde se observa un buen ajuste entre las predicciones del modelo (superficie coloreada) y las mediciones realizadas (puntos

rojos). La superficie muestra una tendencia en todo el dominio de concentraciones, sin irregularidades o discontinuidades que sugieran sobreajuste.

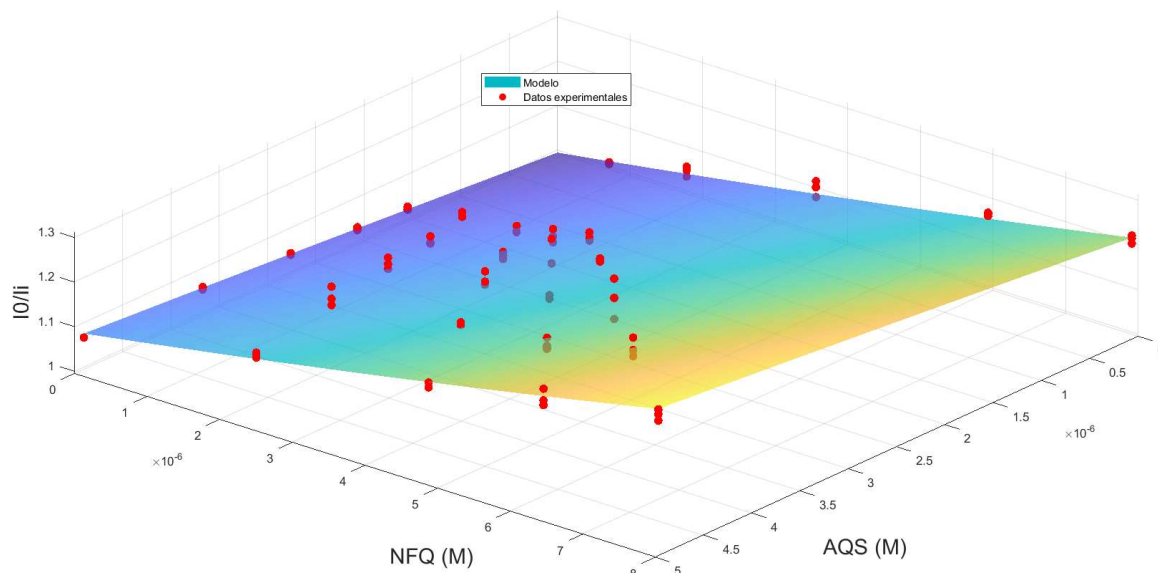


Figura 24. Validación del modelo de inhibición binaria considerando inhibición y efecto de atenuación. Superficie coloreada: predicción del modelo de inhibición (ecuación 53). Puntos rojos: datos experimentales ($n=90$, triplicados de 20 combinaciones binarias, 5 AQS y 5 NFQ). Estadísticas del ajuste: $R^2=0.9591$, $RMSE=0.0148$, los parámetros ajustados son $K_{AQS}=8076\pm313\text{ M}^{-1}$ y $K_{NFQ}=12431\pm245\text{ M}^{-1}$.

Para evaluar cuantitativamente la calidad del ajuste, se calcularon indicadores estadísticos estándar, los estadísticos calculados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros estadísticos de validación del modelo de inhibición para AQS y NFQ.

Parámetro	Global	AQS solo	NFQ solo	Mezclas
n (puntos experimentales)	90	15	15	60
R^2	0.96	0.91	0.98	0.94
R^2 ajustado	0.96	—	—	—
RMSE	0.015	0.005	0.012	0.017
χ^2	0.017	< 0.001	0.002	0.015
grados de libertad	88	14	14	59
Valor- p (χ^2)	> 0.99	> 0.99	> 0.99	> 0.99
Valor -p (normalidad) ^a	0.08	0.50 ^b	0.30	0.46

^a Prueba de Lilliefors, $\alpha = 0.05$, ^b Valor máximo tabulado, indicando ajuste excepcional a distribución normal.

Los parámetros estadísticos resumidos en la Tabla 6 muestran que el modelo presenta un ajuste excelente a los datos experimentales. El coeficiente de determinación global es $R^2 = 0.96$, indicando que el 96% de la variabilidad en la razón I_0/I es explicada por el modelo; el R^2 ajustado (0.96) confirma que no existe sobreajuste. A nivel individual, el modelo describe con mayor precisión los datos de NFQ ($R^2 = 0.9753$) que los de AQS ($R^2 = 0.9141$),

mientras que las mezclas presentan un ajuste igualmente bueno ($R^2 = 0.9402$), lo que sugiere que un modelo aditivo es suficiente para representar el sistema.

Los valores de RMSE son bajos en todos los casos, con un error global de 0.015, equivalente a aproximadamente 1.5% de la señal típica y comparable con la incertidumbre instrumental de la medición. El menor RMSE se observa para AQS (0.0048), debido a su menor variabilidad en I_0/I . finalmente, la prueba de χ^2 muestra valores $p = 1$ en todos los conjuntos de datos, indicando ausencia de falta de ajuste, los valores de χ^2 son extremadamente pequeños frente a los grados de libertad, confirmando que las desviaciones entre los valores observados y predichos son incluso menores que las esperadas aleatoriamente.

El análisis de residuales mediante la prueba de Lilliefors confirma la normalidad de los errores en todos los modelos ($p > 0.05$), validando así el supuesto fundamental de distribución normal requerido para la inferencia estadística de los parámetros. El valor $p = 0.50$ obtenido para el sistema con AQS corresponde al límite superior tabulado por la función *lillietest*, lo que indica que los residuales se ajustan extremadamente bien a la distribución normal, excediendo la capacidad de resolución estadística de dicha prueba.

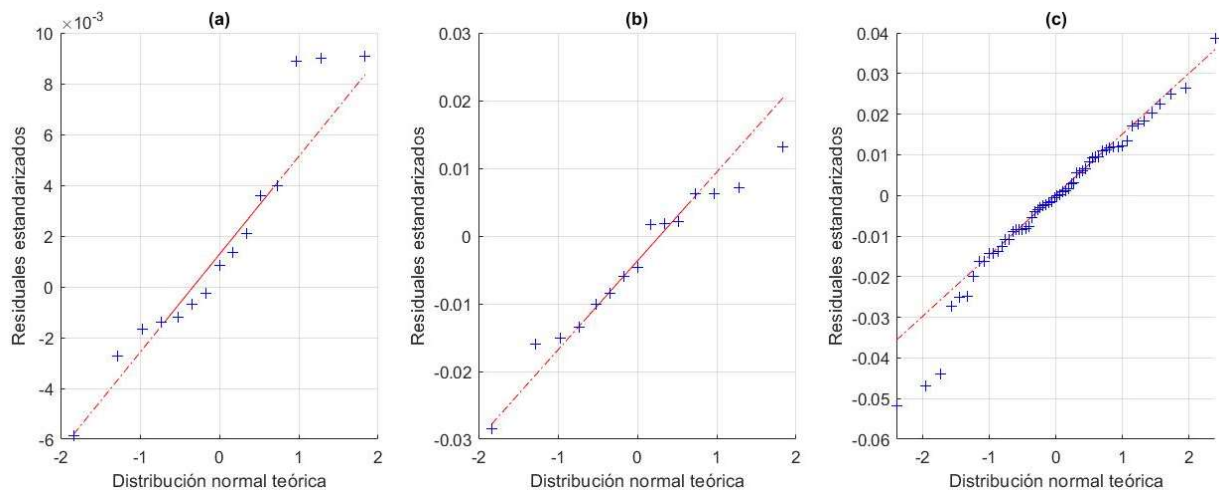


Figura 25. Gráficos Q–Q para la evaluación de normalidad de los residuales. Los puntos azules representan los residuales del modelo y la línea roja corresponde a la distribución normal teórica de referencia, para: (a) AQS solo, (b) NFQ solo, y (c) mezclas binarias. La alineación de los puntos con la línea teórica confirma que los residuales siguen una distribución normal.

Los gráficos Q–Q (Figura 25) muestran que los residuales se alinean adecuadamente con la distribución normal teórica. Los puntos experimentales siguen de manera consistente la línea diagonal de referencia, y las ligeras desviaciones en los extremos son esperables para el tamaño de muestra empleado.

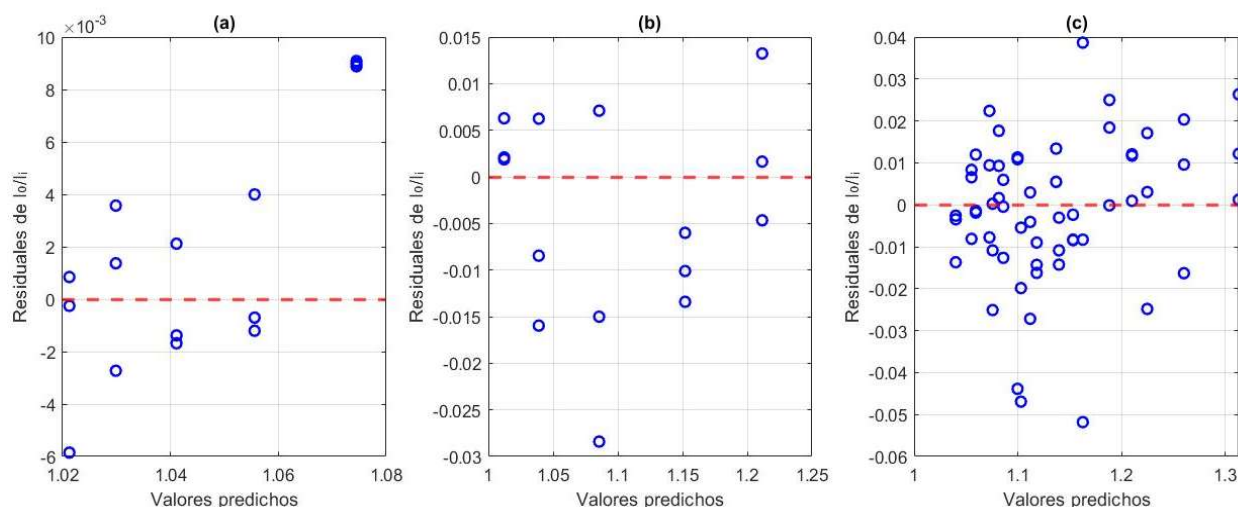


Figura 26. Gráficos de residuales versus valores predichos para el modelo de inhibición. (a) AQS solo, (b) NFQ solo, (c) Mezclas binarias AQS-NFQ. La línea discontinua roja representa $\text{residual} = 0$. La distribución aleatoria de los puntos alrededor de cero confirma la ausencia de sesgo sistemático y la varianza constante de los residuales.

Los gráficos de residuales vs. valores predichos (Figura 26) no presentan patrones distinguibles, ni estructuras en forma de embudo, lo cual confirma la varianza constante de los residuales a lo largo del rango de valores predichos. La distribución aleatoria de los puntos alrededor de cero respalda la validez del supuesto de varianza constante y justifica el uso de mínimos cuadrados ordinarios (OLS) sin necesidad de transformaciones adicionales o métodos de estimación alternativos como mínimos cuadrados ponderados.

Finalmente, los histogramas de residuales con la curva normal teórica superpuesta (Figura 27) muestran una coincidencia visual notable. La forma simétrica y aproximadamente gaussiana, centrada en cero, es consistente con errores aleatorios normalmente distribuidos y concuerda con los resultados obtenidos mediante las pruebas de normalidad.

Con el objetivo de verificar la validez del modelo aditivo, se evaluó la inclusión de un término de interacción $K_{AB}[AQS][NFQ]$ en la Ecuación 62. El ajuste con este término adicional no produjo mejora estadísticamente significativa (test F, $p > 0.05$), confirmando que los efectos de inhibición de ambas quinonas son independientes y aditivos. Este resultado es consistente con un mecanismo de inhibición dinámica donde cada molécula interactúa de forma independiente con los estados excitados del SiP, sin que existan efectos de sinergia o antagonismos detectables entre las especies inhibitoras.

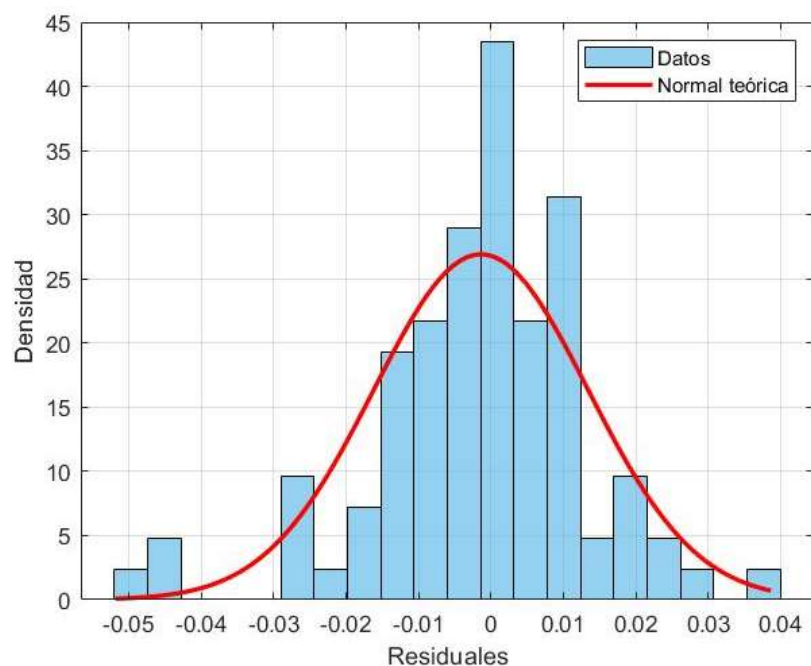


Figura 27. Distribución de residuales del modelo de inhibición. El histograma (barras azules) muestra la distribución de los residuales experimentales, y la línea roja representa la distribución normal teórica. La concordancia entre ambas confirma el supuesto de normalidad de los errores

4.4.7. Parámetros de validación del sensor de concentraciones

Los parámetros de desempeño analítico calculados para el sensor de SiP se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros de validación del sensor para detección de AQS y NFQ.

Parámetro	AQS	NFQ
Constante de Stern-Volmer, K (M^{-1})	8.07×10^3	1.24×10^4
Sensibilidad analítica, S	1.67×10^4	2.46×10^4
Límite de detección, LOD (μM)	0.89	1.49
Límite de cuantificación, LOQ (μM)	2.70	4.53
Coefficiente de variación, CV (%)	0.23	0.81
Rango lineal (μM)	1.55 - 4.90	0.71 - 7.91
Rango dinámico (μM)	0.89 - 4.90	1.49 - 7.91
Factor de selectividad (K_{NFQ}/K_{AQS})	—	1.54

4.4.7.1. Sensibilidad y límites de detección

El sensor presenta alta sensibilidad para ambos analitos, con valores de 1.67×10^4 y 2.46×10^4 para AQS y NFQ, respectivamente. La mayor sensibilidad hacia NFQ (1.47 veces superior) es consistente con su mayor constante de Stern-Volmer y se debe a la combinación de dos factores: (1) mayor eficiencia de inhibición por transferencia electrónica, y (2) mayor contribución del efecto de atenuación debido a su mayor coeficiente de absorción molar.

Los límites de detección obtenidos son $0.89 \mu\text{M}$ para AQS y $1.5 \mu\text{M}$ para NFQ. Estos valores son competitivos con métodos reportados en la literatura para detección de quinonas y derivados de naftoquinona (Tabla 8).

Tabla 8. Comparación de parámetros analíticos para detección de AQS y NFQ.

Método	Analito	LOD (μM)	Referencia
SiP fotoluminiscente	AQS	0.89	Este trabajo
SiP fotoluminiscente	Naftoquinona	1.5	Este trabajo
Voltametría (p-AgSAE)	AQS	1.0	Skalová et al., 2017 (26)
Voltametría (m-AgSAE)	AQS	0.4	Skalová et al., 2017 (26)
Espectrofotometría UV-Vis	2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (NQ)	0.88	Aseeva et al., 2024 (25)
Espectrofotometría UV-Vis	3-cloro-2-((4-hidroxifenilamino)-1,4-naftoquinona (NQ1)	0.094	Aseeva et al., 2024 (25)
Espectrofotometría UV-Vis	4-((3-cloro-1,4-naftoquinon-2-il)amino)fenil sulfofluoridato (NQS)	0.073	Aseeva et al., 2024 (25)
Electroquímico (IMGE)	2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (NQ)	7.2	Aseeva et al., 2024 (24)
Electroquímico (IMGE)	3-cloro-2-((4-hidroxifenilamino)-1,4-naftoquinona (NQ1)	0.80	Aseeva et al., 2024 (24)
Electroquímico (IMGE)	4-((3-cloro-1,4-naftoquinon-2-il)amino)fenil sulfofluoridato (NQS)	0.086	Aseeva et al., 2024 (24)

Para AQS, Skalová et al. reportaron LODs de $1.0 \mu\text{M}$ y $0.4 \mu\text{M}$ mediante voltametría de pulso diferencial, valores muy similares al obtenido en este trabajo ($0.89 \mu\text{M}$) (26). Esta concordancia confirma que el sensor de SiP fotoluminiscente presenta sensibilidad

comparable con métodos electroquímicos establecidos para AQS. El LOD ligeramente inferior del electrodo m-AgSAE puede atribuirse a las propiedades catalíticas del mercurio y a su mayor área superficial activa.

Para derivados de naftoquinona, los métodos espectrofotométricos y electroquímicos han reportado LODs desde 0.073 hasta 7.2 μM , dependiendo del compuesto específico y la técnica empleada. Aseeva et al. (2024) obtuvieron mediante espectrofotometría UV-Vis un LOD de 0.88 μM para 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona y LODs de 0.094-0.073 μM para derivados amino-sustituidos (NQ1 y NQS) demostrando que la introducción de grupos funcionales específicos mejora significativamente la detectabilidad espectrofotométrica. El mismo grupo reportó mediante voltametría (IMGE) LODs de 7.2 μM para NQ, 0.80 μM para NQ1 y 0.086 μM para NQS, mostrando que la sensibilidad electroquímica varía considerablemente según la estructura molecular y las condiciones de pH.

Los LODs obtenidos en este trabajo (0.89 μM para AQS y 1.5 μM para naftoquinona) son del mismo orden de magnitud que los valores reportados para AQS mediante voltametría (0.4-1.0 μM) y para derivados de naftoquinona mediante métodos espectrofotométricos y electroquímicos (0.073-7.2 μM), confirmando la sensibilidad del sensor de SiP para la detección de compuestos quinónicos. La diferencia en sensibilidad entre los métodos puede atribuirse a las propiedades redox específicas de cada especie, las condiciones experimentales (pH, medio de reacción), la naturaleza de la superficie sensora (SiP vs electrodos metálicos o de carbono), y el mecanismo de detección.

Precisión

El sensor muestra excelente precisión, con coeficientes de variación de 0.23% para AQS y 0.81% para NFQ. Estos valores, inferiores a 1%, indican alta repetibilidad de las mediciones y confirman la estabilidad del sistema de detección durante el periodo de medición.

La menor variabilidad observada para AQS (CV = 0.23%) puede atribuirse a varios factores: (1) menor tendencia a la agregación en solución acuosa debido al grupo sulfonato, que confiere mayor solubilidad; (2) menor rango de concentraciones trabajado, resultando en menor variabilidad absoluta; y (3) comportamiento más lineal debido al menor efecto de atenuación.

El CV de 0.81% para NFQ, aunque ligeramente superior, sigue siendo excelente y puede reflejar una mayor sensibilidad del sistema a variaciones en las condiciones de medición.

Selectividad

El factor de selectividad calculado indica que el sensor presenta mayor afinidad por NFQ que por AQS en un factor de 1.54. Esta selectividad moderada es ventajosa para aplicaciones que

requieran la determinación simultánea de ambos analitos en mezclas, ya que ambos producen respuestas medibles sin que uno domine excesivamente sobre el otro.

La selectividad observada es suficiente para distinguir cualitativamente entre los dos compuestos cuando se encuentran en concentraciones comparables, pero no permitiría una discriminación absoluta sin información adicional. Para aplicaciones que requieran selectividad total hacia uno de los analitos, sería necesario implementar estrategias complementarias.

El modelo matemático desarrollado permite explotar de manera eficiente esta selectividad moderada, permitiendo la cuantificación simultánea de ambos analitos mediante deconvolución de la señal total en las contribuciones individuales de cada inhibidor.

Rango lineal y dinámico

El rango lineal, definido como el intervalo donde el gráfico de Stern-Volmer modificado presenta $R > 0.995$, se extiende desde aproximadamente 1.55 hasta 4.90 μM para AQS y desde 0.71 hasta 7.91 μM para NFQ. Dentro de estos rangos, puede emplearse un modelo lineal simplificado para cuantificación rutinaria, facilitando los cálculos y reduciendo el tiempo de procesamiento de datos.

Fuera del rango lineal, especialmente a concentraciones superiores, la no linealidad introducida por el factor de atenuación exponencial se hace más pronunciada. En esta región (concentraciones $> 5 \mu\text{M}$ para AQS y $> 8 \mu\text{M}$ para NFQ), es necesario utilizar el modelo completo con corrección por efecto de filtro interno para mantener la exactitud en la cuantificación. La desviación del comportamiento lineal puede alcanzar hasta un 15% a las concentraciones más altas si no se aplica la corrección adecuada.

El rango dinámico total del sensor (desde LOD hasta la concentración máxima evaluada) abarca desde 0.89 hasta 4.90 μM para AQS (factor de 5.5) y desde 1.49 hasta 7.91 μM para NFQ (factor de 5.3). Aunque estos rangos abarcan aproximadamente un orden de magnitud, son suficientes para numerosas aplicaciones analíticas. El rango dinámico podría potencialmente extenderse a concentraciones mayores manteniendo el modelo exponencial, aunque sería necesario validar experimentalmente el comportamiento a concentraciones superiores para confirmar que no ocurren fenómenos adicionales.

Los valores de las constantes de Stern-Volmer obtenidos ($K_{\text{AQS}} = 8.07 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ y $K_{\text{NFQ}} = 1.24 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) reflejan la eficiencia de los procesos de transferencia electrónica entre los estados excitados del SiP y las quinonas en solución. Estos valores son del orden de magnitud esperado para procesos de inhibición dinámica en sistemas de fotoluminiscencia de semiconductores nanoestructurados (10^3 - 10^5 M^{-1}) (1,28,141).

La mayor constante observada para NFQ (1.54 veces superior a AQS) puede racionalizarse considerando varios factores estructurales y electrónicos:

Potencial redox: El grupo nitro ($-\text{NO}_2$) en la estructura de NFQ es un fuerte aceptor electrónico, lo que favorece la transferencia electrónica desde los estados excitados del SiP. En contraste, el grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) en AQS, aunque también es un grupo aceptor, presenta menor capacidad de estabilización de carga negativa, resultando en un potencial de reducción menos favorable (142).

Interacciones superficiales: La superficie del SiP oxidado presenta grupos hidroxilo y silanol que pueden interactuar mediante puentes de hidrógeno con los analitos. La estructura de NFQ, con múltiples grupos polares (carbonilo, nitro, amida), puede establecer múltiples puntos de interacción con la superficie, aumentando su tiempo de residencia en la interfaz sólido-líquido y consecuentemente la probabilidad de transferencia electrónica. El grupo sulfonato de AQS, siendo aniónico, podría experimentar cierta repulsión electrostática con grupos Si-O^- presentes en la superficie limitando la aproximación molecular.

Geometría molecular: La geometría molecular compacta de NFQ, con su sistema de dos anillos (naftaleno) y estructura predominantemente planar, podría facilitar su difusión en los poros del silicio y su acceso a los sitios activos de fotoluminiscencia comparado con AQS, que presenta un sistema de tres anillos (antraceno) más el voluminoso grupo sulfonato que sobresale del plano molecular.

Efectos de solvatación: El carácter iónico de AQS resulta en una mayor energía de solvatación en medio acuoso, lo que dificulta su desolvatación parcial necesaria para la interacción íntima con la superficie hidrofóbica del silicio. NFQ, siendo una molécula neutra con menor carácter iónico, presenta menor barrera energética para la adsorción en la superficie.

4.4.8. Validación mediante muestreo cruzado

Para evaluar la estabilidad y generalización del modelo, se implementó un protocolo de validación cruzada con partición aleatoria de los datos. El conjunto experimental completo consistió en 90 mediciones: 60 correspondientes a las 20 combinaciones binarias de AQS y NFQ (triplicados), 15 mediciones de AQS individual a cinco concentraciones diferentes (triplicados), y 15 mediciones de NFQ individual a cinco concentraciones diferentes (triplicados). Este conjunto se dividió aleatoriamente en cinco grupos. En cada iteración, cuatro grupos (80% de los datos) se emplearon para ajustar el modelo, mientras que el grupo restante (20% de los datos) se utilizó para evaluar su capacidad predictiva. Este proceso se rotó sistemáticamente hasta que cada uno de los cinco grupos sirvió como conjunto de evaluación exactamente una vez, completando así un ciclo de validación cruzada. Se realizaron 30 iteraciones independientes del protocolo completo de validación cruzada, los resultados se muestran en la Figura 28.

Los resultados del procedimiento de validación presentados en la Figura 28 mostraron consistencia. El RMSE promedio obtenido fue 0.0149 ± 0.0002 , donde la desviación estándar extremadamente baja indica alta reproducibilidad del ajuste independientemente del

subconjunto de datos utilizado para el entrenamiento. El coeficiente de determinación promedio fue $R^2 = 0.9492 \pm 0.0064$, lo que demuestra que el modelo mantiene su capacidad explicativa (aproximadamente 95% de la varianza) incluso cuando se entrena con solo el 80% de los datos disponibles. La pequeña diferencia entre el R^2 del ajuste completo (0.9591) y el R^2 promedio de validación cruzada (0.9492) sugiere que el modelo no presenta sobreajuste significativo y posee buena capacidad de generalización.

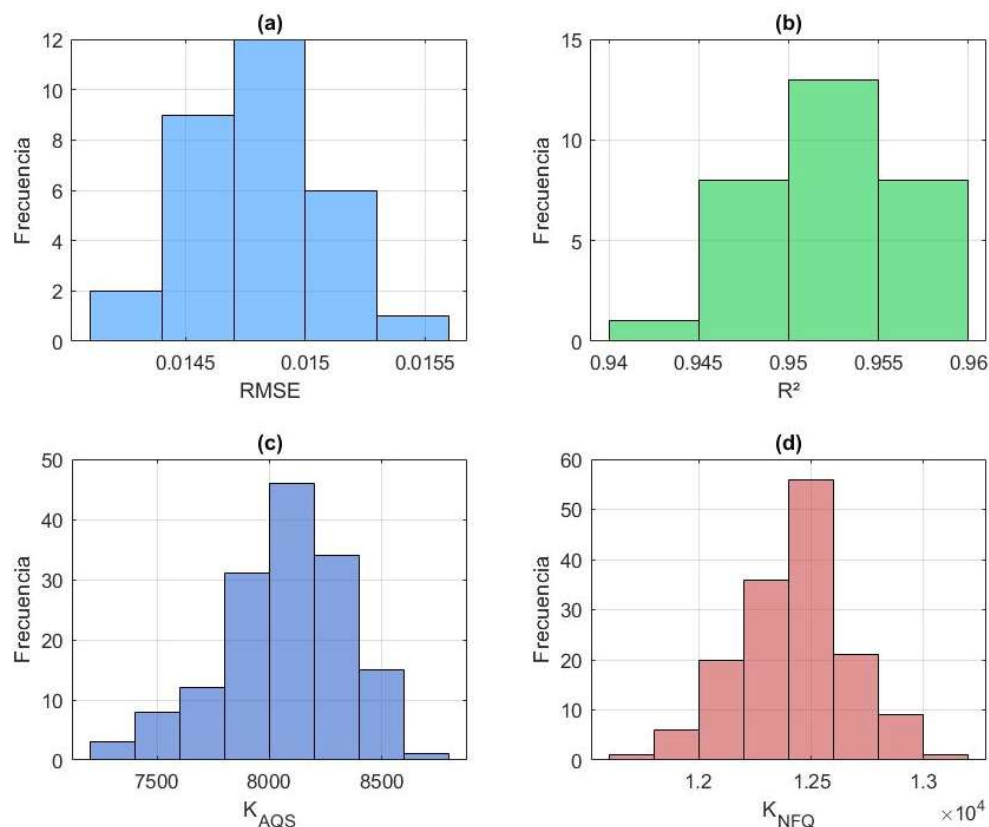


Figura 28. Validación cruzada del modelo de inhibición binaria mediante 30 iteraciones con partición 80/20. (a) $RMSE = 0.0149 \pm 0.0002$, (b) $R^2 = 0.9492 \pm 0.0064$, (c) constante de Stern-Volmer $K_{AQS} = 8076 \pm 313 \text{ M}^{-1}$, y (d) $K_{NFQ} = 12431 \pm 245 \text{ M}^{-1}$. La baja dispersión de los parámetros entre iteraciones confirma la estabilidad y capacidad de generalización del modelo. La relación $K_{NFQ}/K_{AQS} = 1.54$ indica que el NFQ presenta una eficiencia de inhibición aproximadamente 54% mayor que el AQS.

Coeficientes de inhibición

Los coeficientes de inhibición promedio extraídos del proceso de validación cruzada fueron $K_{AQS} = 8076 \pm 313 \text{ M}^{-1}$ para AQS y $K_{NFQ} = 12431 \pm 245 \text{ M}^{-1}$ para NFQ. La relación $K_{NFQ}/K_{AQS} \approx 1.54$ indica que NFQ es aproximadamente 54% más eficiente que AQS como inhibidor de fotoluminiscencia. Esta mayor eficiencia puede atribuirse a diferencias en las

propiedades fisicoquímicas de ambas quinonas. En primer lugar, NFQ presenta menor polaridad que AQS debido a la ausencia de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) cargados, lo que puede facilitar su adsorción en la superficie oxidada del SiP y reducir efectos de repulsión electrostática con grupos silóxido (Si-O^-) superficiales (143,144). En segundo lugar, las diferencias en potenciales redox entre ambas quinonas influyen en la termodinámica del proceso de transferencia electrónica desde el silicio excitado hacia el aceptor. Estudios previos sobre inhibición por transferencia electrónica han demostrado que naftoquinonas exhiben constantes de inhibición significativamente mayores comparadas con antraquinonas sulfonadas, reflejando mayor eficiencia en procesos de aceptación electrónica (110,145).

Estos valores son consistentes con constantes de Stern-Volmer previamente reportadas para sistemas de quinonas actuando como inhibidores de fotoluminiscencia en materiales semiconductores, que típicamente se encuentran en el rango de 10^3 a 10^5 M^{-1} . En particular, estudios previos sobre inhibición de SiP por quinonas aromáticas han reportado constantes entre 3590 y 404000 M^{-1} (15), dependiendo de las características estructurales del material poroso, las propiedades redox del inhibidor y las condiciones experimentales. Los valores obtenidos en este trabajo se ubican en la región intermedia de este intervalo, lo cual es esperable para un sistema de SiP pasivado.

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que el sensor de SiP fotoluminiscente presenta características que lo posicionan como una alternativa competitiva frente a métodos establecidos para la detección de quinonas, particularmente en aplicaciones donde la reversibilidad, el bajo costo operativo y la simplicidad son prioritarios.

La capacidad del sensor de recuperar el $94 \pm 1\%$ de su señal inicial después de ciclos repetidos de exposición-lavado (Figura 21) constituye una ventaja significativa frente a métodos electroquímicos, donde la suciedad del electrodo limita el número de mediciones consecutivas y requiere procedimientos de limpieza complejos. Esta característica permite la implementación de sistemas de medición permanente sin reemplazo frecuente del elemento sensor, reduciendo los costos operativos.

4.4.9. Aplicaciones Potenciales

Monitoreo ambiental de efluentes industriales

La industria papelera, textil y petroquímica genera efluentes que contienen quinonas como subproductos de procesos de oxidación y blanqueo (22,32). Se ha reportado que en aguas residuales las concentraciones de quinonas pueden alcanzar valores del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$ (21). Con base en esto, los LOD obtenidos en este trabajo ($0.89 \mu\text{M}$ para AQS y $1.5 \mu\text{M}$ para NFQ) corresponden aproximadamente a $\sim 269 \mu\text{g L}^{-1}$ (AQS) y $\sim 335 \mu\text{g L}^{-1}$ (NFQ), lo que indica que en su configuración actual el sensor es apropiado para el monitoreo de efluentes industriales de alta carga, previo a los procesos de tratamiento. Sin embargo, una mejora en

el límite de detección sería necesaria para su aplicación en aguas residuales tratadas o aguas superficiales, donde las concentraciones esperadas son significativamente menores. La reversibilidad del sensor permitiría su integración en sistemas de monitoreo continuo, donde el sensor permanece sumergido en el efluente y transmite datos en tiempo real. Esta configuración es económicamente inviable con HPLC debido al costo de análisis por muestra, pero factible con el sensor de SiP debido a su naturaleza reutilizable.

Control de calidad en síntesis química

La producción farmacéutica de compuestos con estructura quinónica (p. ej., doxorubicina, menadiona) requiere control de calidad riguroso en múltiples etapas del proceso (146). El método estándar (HPLC) es preciso, pero con tiempos de análisis altos (20-45 min/muestra). Una estrategia de dos niveles podría implementarse haciendo primero una prueba inicial rápida con el sensor de SiP para todas las muestras, identificando aquellas fuera de especificación y posteriormente confirmación por HPLC solo para muestras sospechosas. Esta aproximación podría reducir el volumen de análisis HPLC disminuyendo costos y acelerando el flujo de trabajo.

Detección portátil

La compatibilidad del sensor con LEDs UV como fuente de excitación (380 nm) y fotodiodos de bajo costo como detectores abre la posibilidad de miniaturización en dispositivos portátiles. El desarrollo de espectrofluorómetros portátil ha avanzado significativamente en la última década (34). La integración del sensor de SiP en estas plataformas permitiría análisis de campo en monitoreo ambiental, donde el transporte de muestras al laboratorio no es práctico.

5. Conclusiones

El presente trabajo logró sus objetivos fundamentales al desarrollar y validar experimental y teóricamente un sistema sensor basado en silicio poroso fotoluminiscente capaz de detectar simultáneamente dos especies quinónicas en solución acuosa. Los hallazgos más relevantes de esta investigación se discuten a continuación en el contexto de cada objetivo planteado.

5.1. Desarrollo del modelo teórico extendido

Se desarrolló exitosamente un modelo matemático para describir la inhibición de fotoluminiscencia en presencia de dos inhibidores actuando simultáneamente, extendiendo así el modelo clásico de Stern-Volmer que tradicionalmente considera un solo inhibidor. El modelo propuesto establece que cuando dos especies inhibidoras (A y B) coexisten en solución, sus efectos sobre la fotoluminiscencia son aditivos tanto en el mecanismo de extinción dinámica como en la atenuación óptica, expresándose mediante la ecuación:

$$\frac{I_0}{I_i} = \exp(1.1515 Abs_{\lambda}) \cdot (1 + K_A[A] + K_B[B]) \quad (62)$$

donde cada inhibidor contribuye de manera independiente con su propia constante de Stern-Volmer (K_A y K_B), y la absorbancia a la longitud de onda de excitación (Abs_{λ}) incorpora las contribuciones de ambas especies a la atenuación óptica según la ley de Beer-Lambert.

La innovación principal está en demostrar que el modelo de dos inhibidores puede separar las señales individuales de cada especie cuando ambas están presentes, permitiendo su cuantificación simultánea mediante un único experimento de fotoluminiscencia. Esta capacidad de discriminación dual representa un avance metodológico significativo respecto a los modelos tradicionales de Stern-Volmer que requieren mediciones separadas para cada analito. El modelo además incorpora el efecto de atenuación óptica (filtro interno), fenómeno frecuentemente ignorado en tratamientos simplificados pero que resulta crítico cuando los inhibidores absorben significativamente en la longitud de onda de excitación.

La validación experimental del modelo con el sistema binario AQS-NFQ confirmó la hipótesis fundamental del efecto aditivo, no se observaron efectos sinérgicos ni antagonistas entre ambos inhibidores en el rango de concentraciones estudiado, lo que respalda la validez del tratamiento matemático propuesto donde cada quinona contribuye de forma independiente a la inhibición total de la fotoluminiscencia.

5.2. Síntesis y caracterización del material sensor

La fabricación de silicio poroso mediante anodización electroquímica permitió obtener un material con propiedades fotoluminiscentes adecuadas para aplicaciones de detección. El diseño experimental factorial empleado para optimizar los parámetros de síntesis (concentración de HF, densidad de corriente y tiempo de grabado) resultó en un modelo

predictivo que establece relaciones cuantitativas claras entre las condiciones de fabricación y la intensidad de emisión resultante ($R^2 = 0.977$). La caracterización estructural mediante espectroscopía Raman reveló que el tamaño óptimo de cristalito para maximizar la fotoluminiscencia se encuentra en el rango de 8 a 12 nm, consistente con el régimen de confinamiento cuántico intermedio donde los efectos de superficie y cuánticos se equilibran. Las mediciones de SEM confirmaron la formación de una estructura porosa con dimensiones nanométricas.

5.3. Estabilización química y reversibilidad del sensor

El estudio comparativo de métodos de pasivación superficial demostró que el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) proporciona estabilidad química superior al tratamiento con ácido nítrico (HNO_3). Las muestras pasivadas con H_2O_2 mantuvieron su intensidad de fotoluminiscencia estable durante periodos prolongados inmersas en soluciones acuosas, mientras que las tratadas con HNO_3 experimentaron degradación progresiva. Esta diferencia puede atribuirse a la formación de una capa de óxido de silicio más uniforme y menos propensa a la oxidación cuando se emplea H_2O_2 .

La evaluación de reversibilidad mediante ciclos repetidos de exposición-lavado reveló que el sensor recupera consistentemente el $94 \pm 1\%$ de su señal inicial tras remover el analito, confirmando que el mecanismo de inhibición es predominantemente dinámico sin adsorción irreversible significativa. Este comportamiento reversible representa una ventaja operativa frente a sensores basados en reacciones químicas irreversibles, ya que permite mediciones repetidas con el mismo elemento sensor, reduce costos operativos y posibilita el monitoreo continuo en tiempo real.

5.4. Desempeño analítico del sistema sensor

El sensor desarrollado demostró capacidad para cuantificar simultáneamente antraquinona-2-sulfonato de sodio (AQS) y 1,4-naftoquinona (NFQ) en mezclas binarias con desempeño analítico competitivo. Los límites de detección alcanzados fueron $0.89 \mu M$ para AQS y $1.5 \mu M$ para NFQ, valores comparables a los reportados en la literatura mediante técnicas voltamétricas y espectrofotométricas para compuestos quinónicos estructuralmente relacionados. La precisión del sistema, evidenciada por coeficientes de variación inferiores al 1% (0.23% para AQS y 0.81% para NFQ), confirma la estabilidad y reproducibilidad del método de detección durante el periodo experimental.

Las constantes de Stern-Volmer determinadas ($K_{AQS} = 8076 \pm 313 M^{-1}$ y $K_{NFQ} = 12431 \pm 245 M^{-1}$) se ubican en el rango esperado para procesos de extinción dinámica en materiales semiconductores nanoestructurados (10^3 - $10^5 M^{-1}$). La relación $K_{NFQ}/K_{AQS} \approx 1.54$ indica que naftoquinona es aproximadamente 54% más eficiente como inhibidor que antraquinona-2-sulfonato, diferencia que puede explicarse por factores estructurales (menor polaridad de NFQ facilita adsorción superficial), electrónicos (potenciales redox más favorables para

transferencia electrónica) y geométricos (tamaño molecular compacto permite mejor acceso a sitios activos).

5.5. Validación estadística del modelo

El modelo propuesto fue sometido a validación mediante análisis estadísticos y validación cruzada. El coeficiente de determinación global $R^2 = 0.9591$ indica que el modelo explica aproximadamente el 96% de la variabilidad experimental, mientras que el valor de R^2 ajustado (0.96) confirma ausencia de sobreajuste. El procedimiento de validación cruzada con 30 iteraciones independientes produjo parámetros consistentes ($RMSE = 0.0149 \pm 0.0002$, $R^2 = 0.9492 \pm 0.0064$), demostrando que el modelo posee capacidad de generalización adecuada y no depende del subconjunto de datos empleado para el ajuste.

Los análisis de residuales mediante gráficos Q-Q y pruebas de normalidad de Lilliefors confirmaron que los errores se distribuyen normalmente ($p > 0.05$ en todos los casos), validando el supuesto fundamental para la inferencia estadística de los parámetros. La ausencia de patrones sistemáticos en los gráficos de residuales versus valores predichos confirma la homocedasticidad de los errores, respaldando la validez del método de ajuste por mínimos cuadrados ordinarios empleado.

5.6. Aplicabilidad práctica y proyecciones

El sensor desarrollado presenta características favorables para aplicaciones prácticas en monitoreo ambiental de efluentes industriales, control de calidad en procesos de síntesis química y detección portátil en campo. La reversibilidad inherente del mecanismo de detección podría permitir la implementación de sistemas de monitoreo continuo donde el sensor permanece operativo durante periodos prolongados sin reemplazo frecuente. La compatibilidad con fuentes de excitación LED de bajo costo (380 nm) y detectores simples abre posibilidades para miniaturización en dispositivos portátiles, reduciendo significativamente los costos de instrumentación respecto a métodos cromatográficos tradicionales.

5.7. Consideraciones finales

Si bien los objetivos originales contemplaban trabajar con aminocromo, adrenocromo y viológenos, las circunstancias experimentales orientaron el trabajo hacia el sistema AQS-NFQ, que finalmente resultó altamente apropiado para demostrar la validez del enfoque metodológico propuesto. El sistema quinónico estudiado presenta ventajas experimentales significativas en términos de estabilidad química, solubilidad y reproducibilidad de mediciones, facilitando la obtención de resultados que validan el modelo teórico extendido.

Los resultados obtenidos establecen una base metodológica que puede extenderse a otros sistemas de múltiples inhibidores, incluyendo los originalmente contemplados (aminocromo, adrenocromo, viológenos) u otras especies de interés ambiental o biomédico. El modelo matemático desarrollado es suficientemente general para aplicarse a cualquier combinación

de inhibidores que cumplan con los supuestos fundamentales: contribución aditiva a la extinción dinámica y superposición de efectos de atenuación óptica según la ley de Beer-Lambert.

En síntesis, este trabajo logró desarrollar, validar y caracterizar un sistema sensor fotoluminiscente basado en silicio poroso capaz de detectar simultáneamente dos especies quinónicas con sensibilidad, precisión y reversibilidad competitivas. El modelo teórico extendido propuesto demostró capacidad predictiva y constituye una herramienta valiosa para el diseño de sensores ópticos multianalito basados en materiales semiconductores nanoestructurados.

Tabla 9. Asignación de los principales modos vibracionales FTIR en SiP y su evolución bajo diferentes condiciones de oxidación

Frecuencia (cm ⁻¹)	Modo de vibración	Muestra P2-2			Muestra P4-2		
		Recién preparada	Oxidación ambiental	Oxidación H ₂ O ₂	Recién preparada	Oxidación ambiental	Oxidación HNO ₃
620-670 (86,147)	Deformación Si-H	✓	↓	↑	✓	↓	↓
830 (148)	Estiramiento Si-N	X	X	X	✓	✓	↑
876- 881(92)	Deformación -O _γ Si-H _x	X	↑	↑	✓	↓	↑
910- 940(149)	Flexión SiH	✓	↓	↓	✓	↓	↑
1050-1300 (150,151)	Estiramiento Si-O-Si	✓	↑	↑	✓	↑	↑
1620-1640 (152)	Flexión (H- O-H)	X	X	↑	X	X	↑
2085 (153)	Estiramiento SiH ₂	✓	↓	↓	✓	↓	↓
2116(153)	Estiramiento SiH	✓	↓	↓	✓	↓	↓
2260 (148)	Estiramiento HSi(O ₃)	X	X	↑	X	X	↑

Nota: Símbolos: ✓ = presente, X = ausente, ↑ = incremento, ↓ = disminución relativa al estado recién preparado.

6. Referencias

1. Sailor MJ. Porous Silicon in Practice. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011. doi:10.1002/9783527641901
2. Jane A, Dronov R, Hodges A, Voelcker NH. Porous silicon biosensors on the advance. Trends Biotechnol. 2009 Apr;27(4):230–9. doi:10.1016/J.TIBTECH.2008.12.004 PubMed PMID: 19251329.
3. Sailor MJ, Wu EC. Photoluminescence-Based Sensing With Porous Silicon Films, Microparticles, and Nanoparticles. Adv Funct Mater. 2009 Oct 23;19(20). doi:10.1002/adfm.200900535
4. Park JH, Gu L, Von Maltzahn G, Ruoslahti E, Bhatia SN, Sailor MJ. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications. Nature Materials 2009 8:4. 2009 Feb 22;8(4):331–6. doi:10.1038/nmat2398 PubMed PMID: 19234444.
5. Uhler A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. Bell System Technical Journal. 1956 Mar;35(2). doi:10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x
6. Lehmann V, Gösele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. Appl Phys Lett. 1991 Feb 25;58(8). doi:10.1063/1.104512
7. Canham LT. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. Appl Phys Lett. 1990 Sep 3;57(10). doi:10.1063/1.103561
8. Cullis AG, Canham LT, Calcott PDJ. The structural and luminescence properties of porous silicon. J Appl Phys. 1997 Aug 1;82(3):909–65. doi:10.1063/1.366536
9. Nayef UM, Hussein HT, Abdul Hussien AM. Study of photoluminescence quenching in porous silicon layers that using for chemical solvents vapor sensor. Optik (Stuttg). 2018 Nov;172. doi:10.1016/j.ijleo.2018.07.112
10. Rittersma ZM, Splinter A, Bödecker A, Benecke W. A novel surface-micromachined capacitive porous silicon humidity sensor. Sens Actuators B Chem. 2000 Aug;68(1–3). doi:10.1016/S0925-4005(00)00431-7
11. Pancheri L, Oton CJ, Gaburro Z, Soncini G, Pavesi L. Very sensitive porous silicon NO₂ sensor. Sens Actuators B Chem. 2003 Apr;89(3). doi:10.1016/S0925-4005(02)00471-9
12. Gao J, Gao T, Sailor MJ. Porous-silicon vapor sensor based on laser interferometry. Appl Phys Lett. 2000 Aug 7;77(6). doi:10.1063/1.1306640

13. Syshchyk O, Skryshevsky VA, Soldatkin OO, Soldatkin AP. Enzyme biosensor systems based on porous silicon photoluminescence for detection of glucose, urea and heavy metals. *Biosens Bioelectron.* 2015 Apr;66. doi:10.1016/j.bios.2014.10.075
14. Létant S, Sailor MJ. Detection of HF Gas with a Porous Silicon Interferometer. *Advanced Materials.* 2000 Mar;12(5). doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200003)12:5<355::AID-ADMA355>3.0.CO;2-H
15. Hollett G, Roberts DS, Sewell M, Wensley E, Wagner J, Murray W, et al. Quantum Ensembles of Silicon Nanoparticles: Discrimination of Static and Dynamic Photoluminescence Quenching Processes. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2019 Jul 25;123(29). doi:10.1021/acs.jpcc.9b04334
16. Content S, Trogler WC, Sailor MJ. Detection of Nitrobenzene, DNT, and TNT Vapors by Quenching of Porous Silicon Photoluminescence. *Chemistry - A European Journal.* 2000 Jun 16;6(12). doi:10.1002/1521-3765(20000616)6:12<2205::AID-CHEM2205>3.0.CO;2-A
17. Devi SS, Mehendale HM. Quinone. In: *Encyclopedia of Toxicology.* Elsevier; 2014. p. 26–8. doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.00350-X
18. Bioactive Naphthoquinones from Higher Plants. In. 2014. p. 119–60. doi:10.1016/B978-0-444-63294-4.00005-X
19. Wellington KW. Understanding cancer and the anticancer activities of naphthoquinones – a review. *RSC Adv.* 2015;5(26):20309–38. doi:10.1039/C4RA13547D
20. Jahan S, Ikram M, Siraj S, Ullah S, Zakria M, Ahmad N. Emodin, a Potent Anthraquinone Mitigates MPTP-Induced Parkinsons' Disease Pathology by Regulating Nrf2 and Its Downstream Targets: In Silico and In Vivo Approach. *Mol Neurobiol.* 2025 Feb 20. doi:10.1007/s12035-025-04762-3
21. Tolkou AK, Athanasios , Mitropoulos C, Kyzas GZ. Removal of anthraquinone dye from wastewaters by hybrid modified activated carbons [Internet]. Vol. 30. 2023;30:73688–701. doi:10.1007/s11356-023-27550-9
22. Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The Total Environment.* 2020 May 15;717:137222. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2020.137222 PubMed PMID: 32084689.
23. Sakunphueak A, Panichayupakaranant P. Simultaneous determination of three naphthoquinones in the leaves of *Impatiens balsamina* L. by reversed-phase high-

performance liquid chromatography. *Phytochem Anal.* 2010;21(5):444–50. doi:10.1002/PCA.1216 PubMed PMID: 20931623.

24. Aseeva N V., Danilenko N V., Plotnikov E V., Korotkova EI, Lipskikh OI, Solomonenko AN, et al. Synthesis of New 1,4-Naphthoquinone Fluorosulfate Derivatives and the Study of Their Biological and Electrochemical Properties. *Int J Mol Sci.* 2024 Nov 14;25(22):12245. doi:10.3390/ijms252212245
25. Aseeva N V., Elena I. Korotkova, Olga I. Lipskikh, Andrey I. Khlebnikov, Nadezhda V. Danilenko. Study of 1,4-naphthoquinones Properties by Spectroscopic Methods. *Journal of Siberian Federal University.* 2024;186–95.
26. Skalová Š, Navrátil T, Barek J, Vyskočil V. Voltammetric determination of sodium anthraquinone-2-sulfonate using silver solid amalgam electrodes. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly.* 2017 Mar 9;148(3):577–83. doi:10.1007/s00706-017-1926-8
27. Lauerhaas JM, Sailor MJ. Chemical Modification of the Photoluminescence Quenching of Porous Silicon. *Science* (1979). 1993 Sep 17;261(5128):1567–8. doi:10.1126/science.261.5128.1567
28. Lakowicz Joseph R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd ed. Vol. 1. Maryland: Springer; 2006.
29. Crisalli P, Kool ET. Multiple Pathway Quenchers: Efficient Quenching of Common Fluorophores. *Bioconjug Chem.* 2011 Nov 16;22(11):2345. doi:10.1021/BC200424R PubMed PMID: 22034828.
30. Ibañez GA, Escandar GM. Luminescence Sensors Applied to Water Analysis of Organic Pollutants—An Update. *Sensors (Basel).* 2011 Dec;11(12):11081. doi:10.3390/S111211081 PubMed PMID: 22247654.
31. Zacharioudaki DE, Fitis I, Kotti M. Review of Fluorescence Spectroscopy in Environmental Quality Applications. *Molecules.* 2022 Aug 1;27(15):4801. doi:10.3390/MOLECULES27154801 PubMed PMID: 35956751.
32. dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour Technol.* 2007 Sep 1;98(12):2369–85. doi:10.1016/J.BIORTECH.2006.11.013 PubMed PMID: 17204423.
33. Minotti G, Menna P, Salvatorelli E, Cairo G, Gianni L. Anthracyclines: molecular advances and pharmacologic developments in antitumor activity and cardiotoxicity. *Pharmacol Rev.* 2004 Jun;56(2):185–229. doi:10.1124/PR.56.2.6 PubMed PMID: 15169927.

34. Bi Z, Zhang Y, Zhang S, Wang L, Gu E, Tian Z. A HANDHELD MINIATURE ULTRAVIOLET LED FLUORESCENCE DETECTION SPECTROMETER. *J Appl Spectrosc.* 2019;86(3). doi:10.1007/s10812-019-00855-9
35. Kubista M, Sjöback R, Eriksson S, Albinsson B. Experimental correction for the inner-filter effect in fluorescence spectra. *Analyst.* 1994 Jan 1;119(3):417–9. doi:10.1039/AN9941900417
36. Sze SM, Ng KK. *Physics of Semiconductor Devices.* Wiley; 2006. doi:10.1002/0470068329
37. Plummer JD., Deal MD., Griffin PB. *Silicon VLSI technology : fundamentals, practice, and modeling.* Prentice Hall; 2000. 817 p.
38. Sze SM., Ng KKwok. *Physics of semiconductor devices.* Wiley-Interscience; 2007. 815 p.
39. Streetman BG., Banerjee Sanjay. *Solid state electronic devices.* Pearson; 2015. 596 p.
40. Sailor MJ. *Porous silicon in practice : preparation, characterization and applications.* Wiley-VCH; 2012. 249 p.
41. Lehmann V. The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon. *J Electrochem Soc.* 1993 Oct 1;140(10):2836–43. doi:10.1149/1.2220919
42. Alivisatos AP. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* (1979). 1996 Feb 16;271(5251):933–7. doi:10.1126/science.271.5251.933
43. Trwoga PF, Kenyon AJ, Pitt CW. Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters. *J Appl Phys.* 1998 Apr 1;83(7):3789–94. doi:10.1063/1.366608
44. Brus LE. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J Chem Phys.* 1984 May 1;80(9):4403–9. doi:10.1063/1.447218
45. Kovalev D, Heckler H, Polisski G, Koch F. Optical Properties of Si Nanocrystals. *physica status solidi (b).* 1999 Oct;215(2):871–932. doi:10.1002/(SICI)1521-3951(199910)215:2<871::AID-PSSB871>3.0.CO;2-9
46. Richter H, Wang ZP, Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Commun.* 1981 Aug;39(5):625–9. doi:10.1016/0038-1098(81)90337-9

47. Campbell IH, Fauchet PM. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Commun.* 1986 Jun;58(10):739–41. doi:10.1016/0038-1098(86)90513-2
48. Prokes SM. Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence. *Appl Phys Lett.* 1993 Jun 21;62(25):3244–6. doi:10.1063/1.109087
49. Ben-Chorin M, Möller F, Koch F, Schirmacher W, Eberhard M. Hopping transport on a fractal: ac conductivity of porous silicon. *Phys Rev B.* 1995 Jan 15;51(4):2199–213. doi:10.1103/PhysRevB.51.2199
50. Konstantinova EA. Characterization of Porous Silicon by EPR and ENDOR. In: *Handbook of Porous Silicon*. Cham: Springer International Publishing; 2018. p. 627–54. doi:10.1007/978-3-319-71381-6_121
51. Wolkin M V., Jorne J, Fauchet PM, Allan G, Delerue C. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. *Phys Rev Lett.* 1999 Jan 4;82(1):197–200. doi:10.1103/PhysRevLett.82.197
52. Canham L. Introductory lecture: origins and applications of efficient visible photoluminescence from silicon-based nanostructures. *Faraday Discuss.* 2020;222:10–81. doi:10.1039/D0FD00018C
53. Carrier P. Curvature effects on optical response of Si nanocrystals in SiO_2 having interface silicon suboxides. *Phys Rev B.* 2009 Aug 26;80(7):075319. doi:10.1103/PhysRevB.80.075319
54. Gelloz B, Juangsa FB, Nozaki T, Asaka K, Koshida N, Jin L. Si/SiO₂ Core/Shell Luminescent Silicon Nanocrystals and Porous Silicon Powders With High Quantum Yield, Long Lifetime, and Good Stability. *Front Phys.* 2019 Apr 4;7. doi:10.3389/fphy.2019.00047
55. Brus L. Model for carrier dynamics and photoluminescence quenching in wet and dry porous silicon thin films. *Phys Rev B.* 1996 Feb 15;53(8):4649–56. doi:10.1103/PhysRevB.53.4649
56. Canham L. Routes of Formation for Porous Silicon. In: *Handbook of Porous Silicon*. Cham: Springer International Publishing; 2018. doi:10.1007/978-3-319-71381-6_1
57. Loni A. Porous Silicon Formation by Anodization. In: *Handbook of Porous Silicon*. Cham: Springer International Publishing; 2018. doi:10.1007/978-3-319-71381-6_2

58. Bessaïs B. Porous Silicon Formation by HNO₃/HF Vapor Etching. In: Handbook of Porous Silicon. Cham: Springer International Publishing; 2018. doi:10.1007/978-3-319-71381-6_7
59. Jensen MO, Brett MJ. Porosity engineering in glancing angle deposition thin films. *Applied Physics A*. 2005 Feb 1;80(4):763–8. doi:10.1007/s00339-004-2878-5
60. Ye DX, Karabacak T, Picu RC, Wang GC, Lu TM. Uniform Si nanostructures grown by oblique angle deposition with substrate swing rotation. *Nanotechnology*. 2005 Sep 1;16(9):1717–23. doi:10.1088/0957-4484/16/9/052
61. Adachi S. Porous Silicon Formation by Photoetching. In: Handbook of Porous Silicon. Cham: Springer International Publishing; 2018. doi:10.1007/978-3-319-71381-6_6
62. Smith RL, Collins SD. Porous silicon formation mechanisms. *J Appl Phys*. 1992 Apr 15;71(8):R1–22. doi:10.1063/1.350839
63. Zhang XGregory. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*. 2007.
64. Zhang GX. Porous Silicon: Morphology and Formation Mechanisms. In. 2006. p. 65–133. doi:10.1007/978-0-387-31701-4_2
65. Buriak JM. Organometallic chemistry on silicon surfaces: formation of functional monolayers bound through Si–C bonds. *Chemical Communications*. 1999;(12):1051–60. doi:10.1039/a900108e
66. Lehmann V, Stengl R, Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering: B*. 2000 Jan;69–70:11–22. doi:10.1016/S0921-5107(99)00286-X
67. Lehmann V. The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon. *J Electrochem Soc*. 1993 Oct 1;140(10):2836–43. doi:10.1149/1.2220919
68. Lévy-Clément C, Lagoubi A, Tomkiewicz M. Morphology of Porous n-Type Silicon Obtained by Photoelectrochemical Etching: I . Correlations with Material and Etching Parameters. *J Electrochem Soc*. 1994 Apr 1;141(4):958–67. doi:10.1149/1.2054865
69. Föll H, Christophersen M, Carstensen J, Hasse G. Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2002 Nov;39(4):93–141. doi:10.1016/S0927-796X(02)00090-6
70. Haldar S, De A, Chakraborty S, Ghosh S, Ghanta U. Effect of Dimethylformamide, Current Density and Resistivity on Pore Geometry in P-type Macroporous Silicon. *Procedia Materials Science*. 2014;5:764–71. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.326

71. Abdulrahman RB, Kadhem HA, Sh. Mohammed AH, Z. Hassan I. Study the Effect of Hydrofluoric (HF) Concentration on the Topography of the Porous Silicon Layer Prepared by Sunlight Photochemical Etching (SLPCE). *East European Journal of Physics*. 2023 Sep 4;(3):340–5. doi:10.26565/2312-4334-2023-3-35
72. Hasan PMZ, Sajith VK, Shah Nawaze Ansari M, Iqbal J, Alshahrie A. Influence of HF concentration and current density on characteristic morphological features of mesoporous silicon. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017 Sep;249:176–90. doi:10.1016/j.micromeso.2017.04.059
73. Turner DR. Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions. *J Electrochem Soc*. 1958;105(7):402. doi:10.1149/1.2428873
74. Ramesh M, Nagaraja HS. The effect of etching time on structural properties of Porous silicon at the room temperature. *Mater Today Proc*. 2016;3(6):2085–90. doi:10.1016/j.matpr.2016.04.112
75. Al-Douri Y, Badi N, Voon CH. Etching time effect on optical properties of porous silicon for solar cells fabrication. *Optik (Stuttg)*. 2017 Oct;147:343–9. doi:10.1016/j.ijleo.2017.08.107
76. Sivaprakash P, Venkatesan R, Muthu SE, Rafe Hatshan M, Vetcher AA, Kim SC, et al. RETRACTED: Effect of different etching times on the structural, morphological, electrical, and antimicrobial properties of mesoporous silicon. *Heliyon*. 2023 Dec;9(12):e23105. doi:10.1016/j.heliyon.2023.e23105
77. HOSSAIN SM, DAS J, DUTTA SK, SAHA H. MECHANISM AND SIMULATION OF UNIFORM NANOWIRES OF POROUS SILICON GROWTH ON p-Si SUBSTRATE. *Int J Nanosci*. 2006 Feb 21;05(01):69–90. doi:10.1142/S0219581X0600419X
78. Dian J, Macek A, Nižňanský D, Němec I, Vrkoslav V, Chvojka T, et al. SEM and HRTEM study of porous silicon—relationship between fabrication, morphology and optical properties. *Appl Surf Sci*. 2004 Nov;238(1–4):169–74. doi:10.1016/j.apsusc.2004.05.218
79. Ogata Y, Niki H, Sakka T, Iwasaki M. Oxidation of Porous Silicon under Water Vapor Environment. *J Electrochem Soc*. 1995 May 1;142(5):1595–601. doi:10.1149/1.2048619
80. Lees IN, Lin H, Canaria CA, Gurtner C, Sailor MJ, Miskelly GM. Chemical Stability of Porous Silicon Surfaces Electrochemically Modified with Functional Alkyl Species. *Langmuir*. 2003 Nov 1;19(23):9812–7. doi:10.1021/la035197y

81. Nagamori M, Boivin JA, Claveau A. Gibbs free energies of formation of amorphous Si₂O₃, SiO and Si₂O. *J Non Cryst Solids*. 1995 Sep;189(3):270–6. doi:10.1016/0022-3093(95)00239-1
82. Sarikov A, Zacharias M. Gibbs free energy and equilibrium states in the Si/Si oxide systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012 Sep 26;24(38):385403. doi:10.1088/0953-8984/24/38/385403
83. Schnurre SM, Gröbner J, Schmid-Fetzer R. Thermodynamics and phase stability in the Si–O system. *J Non Cryst Solids*. 2004 Apr;336(1):1–25. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.057
84. Pap AE, Kordás K, George TF, Leppävuori S. Thermal Oxidation of Porous Silicon: Study on Reaction Kinetics. *J Phys Chem B*. 2004 Aug 1;108(34):12744–7. doi:10.1021/jp049323y
85. Petrova-Koch V, Muschik T, Kux A, Meyer BK, Koch F, Lehmann V. Rapid-thermal-oxidized porous Si–The superior photoluminescent Si. *Appl Phys Lett*. 1992 Aug 24;61(8):943–5. doi:10.1063/1.107736
86. Gupta P, Dillon AC, Bracker AS, George SM. FTIR studies of H₂O and D₂O decomposition on porous silicon surfaces. *Surf Sci*. 1991 Apr;245(3):360–72. doi:10.1016/0039-6028(91)90038-T
87. Gondek C, Lippold M, Röver I, Bohmhammel K, Kroke E. Etching Silicon with HF–H₂O₂-Based Mixtures: Reactivity Studies and Surface Investigations. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014 Jan 30;118(4):2044–51. doi:10.1021/jp4105757
88. Bsiesy A, Vial JC, Gaspard F, Herino R, Ligeon M, Muller F, et al. Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers. *Surf Sci*. 1991 Aug;254(1–3):195–200. doi:10.1016/0039-6028(91)90652-9
89. Liu Z, Sun T, An J, Wang J, Xu X, Cui R. Silicon Etching in HF/HNO₃/NH₃·H₂O System. *J Electrochem Soc*. 2007;154(1):D21. doi:10.1149/1.2374940
90. Steinert M, Acker J, Oswald S, Wetzig K. Study on the Mechanism of Silicon Etching in HNO₃-Rich HF/HNO₃ Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007 Feb 1;111(5):2133–40. doi:10.1021/jp066348j
91. Hecini M, Khelifa A, Bouzid B, Drouiche N, Aoudj S, Hamitouche H. Study of formation, stabilization and properties of porous silicon and porous silica. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013 Sep;74(9):1227–34. doi:10.1016/j.jpcs.2013.03.021

92. Mawhinney DB, Glass JA, Yates JT. FTIR Study of the Oxidation of Porous Silicon. *J Phys Chem B*. 1997 Feb 1;101(7):1202–6. doi:10.1021/jp963322r
93. Steinmetz MG. Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules. *J Am Chem Soc*. 2010 Jun 23;132(24):8524–8524. doi:10.1021/ja1036176
94. Valeur B, Berberan-Santos MN. *Molecular Fluorescence*. Wiley; 2012. doi:10.1002/9783527650002
95. Yu Y, Fan G, Fermi A, Mazzaro R, Morandi V, Ceroni P, et al. Size-Dependent Photoluminescence Efficiency of Silicon Nanocrystal Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017 Oct 19;121(41):23240–8. doi:10.1021/acs.jpcc.7b08054
96. Søballe B, Poole RK. Microbial ubiquinones: multiple roles in respiration, gene regulation and oxidative stress management. *Microbiology (N Y)*. 1999 Aug 1;145(8):1817–30. doi:10.1099/13500872-145-8-1817
97. Bolton JL, Trush MA, Penning TM, Dryhurst G, Monks TJ. Role of Quinones in Toxicology. *Chem Res Toxicol*. 2000 Mar 1;13(3):135–60. doi:10.1021/tx9902082
98. Klopčič I, Dolenc MS. Chemicals and Drugs Forming Reactive Quinone and Quinone Imine Metabolites. *Chem Res Toxicol*. 2019 Jan 22;32(1):1–34. doi:10.1021/acs.chemrestox.8b00213
99. Wan X, Liang G, Wang D. Potential human health risk of the emerging environmental contaminant 6-PPD quinone. *Science of The Total Environment*. 2024 Nov;949:175057. doi:10.1016/j.scitotenv.2024.175057
100. Oettmeier W. Herbicides, Inhibitors of Photosynthesis at Photosystem <scp>II</scp>. In: *Encyclopedia of Agrochemicals*. Wiley; 2002. doi:10.1002/047126363X.agr129
101. Sprang F, Waldvogel SR. Electrochemical Synthesis of Quinones and Hydroquinones. *ACS Electrochemistry*. 2025 Jan 2;1(1):25–35. doi:10.1021/acselectrochem.4c00049
102. Prince RC, Dutton PL, Gunner MR. The aprotic electrochemistry of quinones. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. 2022 Aug;1863(6):148558. doi:10.1016/j.bbabbio.2022.148558
103. Loeff I, Treinin A, Linschitz H. The photochemistry of 9,10-anthraquinone-2-sulfonate in solution. 2. Effects of inorganic anions: quenching vs. radical formation at moderate and high anion concentrations. *J Phys Chem*. 1984 Oct 1;88(21):4931–7. doi:10.1021/j150665a028

104. Aminin D, Polonik S. 1,4-Naphthoquinones: Some Biological Properties and Application. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*. 2020 Jan 1;68(1):46–57. doi:10.1248/cpb.c19-00911
105. Kemegne GA, Mkounga P, Essia Ngang JJ, Sado Kamdem SL, Nkengfack AE. Antimicrobial structure activity relationship of five anthraquinones of emodine type isolated from *Vismia laurentii*. *BMC Microbiol*. 2017 Dec 22;17(1):41. doi:10.1186/s12866-017-0954-1
106. Zhuo J, Sun G. Antimicrobial Functions on Cellulose Materials Introduced by Anthraquinone Vat Dyes. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013 Nov 13;5(21):10830–5. doi:10.1021/am403029w
107. Görner H. Photoreduction of 9,10-Anthraquinone Derivatives: Transient Spectroscopy and Effects of Alcohols and Amines on Reactivity in Solution¶. *Photochem Photobiol*. 2007 May 1;77(2):171–9. doi:10.1562/0031-8655(2003)0770171POADTS2.0.CO2
108. Liu N, Sun G, Zhu J. Photo-induced self-cleaning functions on 2-anthraquinone carboxylic acid treated cotton fabrics. *J Mater Chem*. 2011;21(39):15383. doi:10.1039/c1jm12805a
109. Yang B, Hooper-Burkhardt L, Wang F, Surya Prakash GK, Narayanan SR. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *J Electrochem Soc*. 2014 Jun 19;161(9):A1371–80. doi:10.1149/2.1001409jes
110. Xu N, Wang TL, Li WJ, Wang Y, Chen JJ, Liu J. Tuning Redox Potential of Anthraquinone-2-Sulfonate (AQS) by Chemical Modification to Facilitate Electron Transfer From Electrodes in *Shewanella oneidensis*. *Front Bioeng Biotechnol*. 2021 Aug 10;9. doi:10.3389/fbioe.2021.705414
111. Garbaczewska S, Cieniecka-Rosłonkiewicz A, Michalczyk A, Kielczewska A. The use of components of the extract from the leaves of walnut *Juglans regia* L against the fungus *Ascosphaera apis*. Vol. 2. 2014 Feb;2:117–22.
112. van der Kooy F, Meyer JJM, Lall N. Antimycobacterial activity and possible mode of action of newly isolated neodiospyrin and other naphthoquinones from *Euclea natalensis*. *South African Journal of Botany*. 2006 Aug;72(3):349–52. doi:10.1016/j.sajb.2005.09.009
113. Mahapatra A, Mativandlela SPN, Binneman B, Fourie PB, Hamilton CJ, Meyer JJM, et al. Activity of 7-methyljuglone derivatives against *Mycobacterium tuberculosis* and as subversive substrates for mycothiol disulfide reductase. *Bioorg Med Chem*. 2007 Dec;15(24):7638–46. doi:10.1016/j.bmc.2007.08.064

114. Polonik SG, Tolkach AM, Stekhova SI, Shentsova EB, Uvarova NI. Synthesis of acetylated glycosides of hydroxyjuglones and study of their antifungal activity. *Pharm Chem J*. 1992 Jun;26(6):500–2. doi:10.1007/BF00773077
115. Guin PS, Das S, Mandal PC. Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review. *International Journal of Electrochemistry*. 2011;2011:1–22. doi:10.4061/2011/816202
116. Song JH, Sailor MJ. Quenching of Photoluminescence from Porous Silicon by Aromatic Molecules. *J Am Chem Soc*. 1997 Aug 1;119(31):7381–5. doi:10.1021/ja971209o
117. Montgomery D, St C. *Design and Analysis of Experiments*, 9th Edition. 2022.
118. Myers RH., Montgomery DC., Anderson-Cook CM. *Response surface methodology : process and product optimization using designed experiments*. Wiley; 2016.
119. Montgomery DC., Runger GC. *Applied statistics and probability for engineers*. Wiley; 2018. 21 p.
120. Kutner MH., Nachtsheim Chris, Neter John. *Applied linear regression models*. McGraw-Hill/Irwin; 2004. 701 p.
121. Starmer Josh. *The StatQuest illustrated guide to machine learning!!! [StatQuest]*; 2022. 305 p.
122. Armbruster DA, Pry T. Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. *Clin Biochem Rev*. 2008 Aug;29 Suppl 1(Suppl 1):S49-52. PubMed PMID: 18852857.
123. Wilson WL, Szajowski PF, Brus LE. Quantum Confinement in Size-Selected, Surface-Oxidized Silicon Nanocrystals. *Science* (1979). 1993 Nov 19;262(5137):1242–4. doi:10.1126/science.262.5137.1242
124. Cooke DW, Bennett BL, Farnum EH, Hults WL, Sickafus KE, Smith JF, et al. SiO_x luminescence from light-emitting porous silicon: Support for the quantum confinement/luminescence center model. *Appl Phys Lett*. 1996 Mar 18;68(12):1663–5. doi:10.1063/1.115898
125. Cooke DW, Muenchausen RE, Bennett BL, Jacobsohn LG, Nastasi M. Quantum confinement contribution to porous silicon photoluminescence spectra. *J Appl Phys*. 2004 Jul 1;96(1):197–203. doi:10.1063/1.1756217

126. Dohnalová K, Gregorkiewicz T, Kůsová K. Silicon quantum dots: surface matters. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2014 Apr 30;26(17):173201. doi:10.1088/0953-8984/26/17/173201
127. Takeoka S, Fujii M, Hayashi S. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. *Phys Rev B*. 2000 Dec 15;62(24):16820–5. doi:10.1103/PhysRevB.62.16820
128. Pap AE, Kordás K, Tóth G, Levoska J, Uusimäki A, Vähäkangas J, et al. Thermal oxidation of porous silicon: Study on structure. *Appl Phys Lett*. 2005 Jan 24;86(4):041501. doi:10.1063/1.1853519
129. Nakajima A, Itakura T, Watanabe S, Nakayama N. Photoluminescence of porous Si, oxidized then deoxidized chemically. *Appl Phys Lett*. 1992 Jul 6;61(1):46–8. doi:10.1063/1.107663
130. Wei H, Zhang M, Jia Z, Zhang H, Wang J, Huang X, et al. Detection using a quantum dots/porous silicon optical biosensor based on digital fluorescence images. *Sens Actuators B Chem*. 2020 Jul;315:128108. doi:10.1016/j.snb.2020.128108
131. Moreno JD, Guerrero-Lemus R, Martínez-Duart JM, Marcos ML, González-Velasco J. On the electroluminescence and photoluminescence of porous silicon layers submitted to electrooxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997 Nov;437(1–2):135–9. doi:10.1016/S0022-0728(97)00290-8
132. Kanjilal A, Song M, Furuya K, Mallik B. Observation of room-temperature resonant photoluminescence in porous silicon. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*. 2006 Oct;35(1):151–6. doi:10.1016/j.physe.2006.07.030
133. Theiss W, Grosse P, Münder H, Lüth H, Herino R, Ligeon M. Chemical composition of porous silicon layers studied by IR spectroscopy. *Appl Surf Sci*. 1993 Jan;63(1–4):240–4. doi:10.1016/0169-4332(93)90098-V
134. Ellerbrock R, Stein M, Schaller J. Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR. *Sci Rep*. 2022 Jul 9;12(1):11708. doi:10.1038/s41598-022-15882-4
135. Jimenéz-Vivanco MR, García G, Carrillo J, Agarwal V, Díaz-Becerril T, Doti R, et al. Porous Si-SiO₂ based UV Microcavities. *Sci Rep*. 2020 Feb 10;10(1):2220. doi:10.1038/s41598-020-59001-7
136. Sailor MJ. Chemical Reactivity and Surface Chemistry of Porous Silicon. In: *Handbook of Porous Silicon*. Cham: Springer International Publishing; 2017. p. 1–20. doi:10.1007/978-3-319-04508-5_37-2

137. Petitdidier S, Bertagna V, Rochat N, Rouchon D, Besson P, Erre R, et al. Growth mechanism and characterization of chemical oxide films produced in peroxide mixtures on Si(100) surfaces. *Thin Solid Films*. 2005 Apr;476(1):51–8. doi:10.1016/j.tsf.2004.09.008
138. Koropecski RR, Arce RD, Schmidt JA. Photo-oxidation effects in porous silicon luminescence. *Phys Rev B*. 2004 May 26;69(20):205317. doi:10.1103/PhysRevB.69.205317
139. Tamura T, Adachi S. Photo-oxidation effects of light-emitting porous Si. *J Appl Phys*. 2009 Jun 1;105(11). doi:10.1063/1.3140677
140. Thomson RH. Naturally Occurring Quinones IV : Recent advances. Springer Netherlands; 1996. 760 p.
141. Pacholski C. Photonic Crystal Sensors Based on Porous Silicon. *Sensors*. 2013 Apr 9;13(4):4694–713. doi:10.3390/s130404694
142. Clayden Jonathan, Greeves Nick, Warren SG. Organic chemistry. Oxford University Press; 2012. 1234 p.
143. ANGLIN E, CHENG L, FREEMAN W, SAILOR M. Porous silicon in drug delivery devices and materials☆. *Adv Drug Deliv Rev*. 2008 Aug 17;60(11):1266–77. doi:10.1016/j.addr.2008.03.017
144. Sailor MJ, Park J. Hybrid Nanoparticles for Detection and Treatment of Cancer. *Advanced Materials*. 2012 Jul 24;24(28):3779–802. doi:10.1002/adma.201200653
145. Loeff I, Goldstein S, Treinin A, Linschitz H. Interactions of formate ion with triplets of anthraquinone-2-sulfonate, 1,4-naphthoquinone, benzophenone-4-carboxylate and benzophenone-4-sulfonate. *J Phys Chem*. 1991 May 1;95(11):4423–30. doi:10.1021/j100164a048
146. Loadman PM, Calabrese CR. Separation methods for anthraquinone related anti-cancer drugs. *J Chromatogr B Biomed Sci Appl*. 2001 Nov 25;764(1–2):193–206. doi:10.1016/S0378-4347(01)00281-X PubMed PMID: 11817028.
147. Canham LT. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*. 1990 Sep 3;57(10):1046–8. doi:10.1063/1.103561
148. Xiong ZH, Liao LS, Yuan S, Yang ZR, Ding XM, Hou XY. Effects of O, H and N passivation on photoluminescence from porous silicon. *Thin Solid Films*. 2001 Jun;388(1–2):271–6. doi:10.1016/S0040-6090(00)01887-3

149. Outemzabet R, Cherkaoui M, Gabouze N, Ozanam F, Kesri N, Chazalviel JN. Origin of the Anisotropy in the Anodic Dissolution of Silicon. *J Electrochem Soc*. 2006;153(2):C108. doi:10.1149/1.2142209
150. Belogorokhov AI, Belogorokhova LI. Optical properties of porous silicon layers processed with a HF:HCl:C₂H₅OH electrolyte. *Semiconductors*. 1999 Feb;33(2):169–74. doi:10.1134/1.1187665
151. Salonen J, Lehto VP, Laine E. The room temperature oxidation of porous silicon. *Appl Surf Sci*. 1997 Dec;120(3–4):191–8. doi:10.1016/S0169-4332(97)00385-1
152. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. 3rd ed By George Socrates (The University of West London, Middlesex, U.K.). J. Wiley and Sons: Chichester. 2001. xviii + 348 pp. \$185.00. ISBN: 0-471-85298-8. *J Am Chem Soc*. 2002 Feb 1;124(8):1830–1830. doi:10.1021/ja0153520
153. Walter Jaimes Salcedo, Francisco J. Ramirez Fernandez, Elisabete Galeazzo. Structural Characterization of Photoluminescent Porous Silicon with FTIR Spectroscopy. *Brazilian Journal of Physics*. 1997 Dec 4;27(4):158–61.
154. Parker JH, Feldman DW, Ashkin M. Raman Scattering by Silicon and Germanium. *Physical Review*. 1967 Mar 15;155(3):712–4. doi:10.1103/PhysRev.155.712
155. Ledinský M, Paviet-Salomon B, Vetushka A, Geissbühler J, Tomasi A, Despeisse M, et al. Profilometry of thin films on rough substrates by Raman spectroscopy. *Sci Rep*. 2016 Dec 6;6(1):37859. doi:10.1038/srep37859
156. Long DA. *The Raman Effect*. Wiley; 2002. doi:10.1002/0470845767
157. Paillard V, Puech P, Laguna MA, Carles R, Kohn B, Huisken F. Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals. *J Appl Phys*. 1999 Aug 15;86(4):1921–4. doi:10.1063/1.370988
158. fractional selectivity. In: *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC); 2014. doi:10.1351/goldbook.F02496

7. APÉNDICE A: Determinación del Tamaño de Nanocrystal en Silicio Poroso mediante Espectroscopía Raman

A.1 Fundamento físico

El silicio cristalino macroscópico (c-Si) presenta el modo transversal óptico (TO) de primer orden centrado en $\omega_0 \approx 520.5 \text{ cm}^{-1}$ con un ancho a media altura (FWHM) característico de $\Gamma_0 \approx 3.5 \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente (154). El silicio amorfo exhibe una banda ancha alrededor de $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ (155).

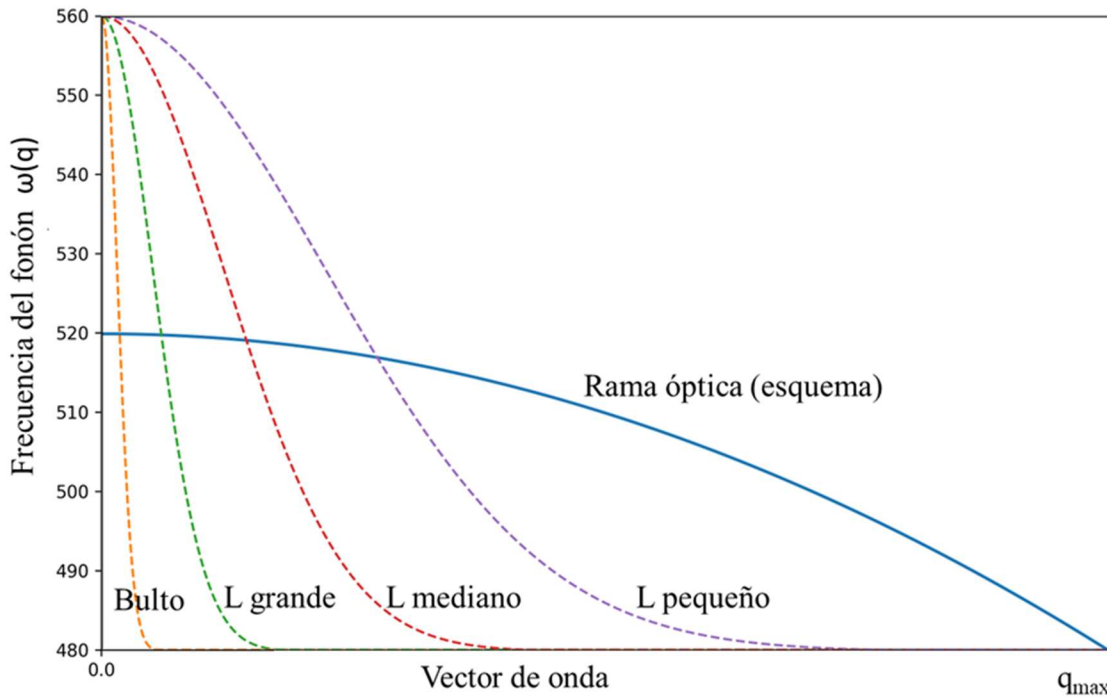


Figura A1. Esquema del modelo de confinamiento de fonones. La curva azul sólida representa la relación de dispersión $\omega(q)$ de la rama TO del silicio. En silicio cristalino masivo (curva naranja), la regla de selección restringe las transiciones Raman a $q \approx 0$ (punto Γ , $\omega_0 = 520.5 \text{ cm}^{-1}$). La reducción del tamaño cristalino genera una incertidumbre $\Delta q \approx 1/L$ en el vector de onda, permitiendo la participación de fonones con $q \neq 0$ (curvas punteadas: verde $L \approx 30 \text{ nm}$, roja $L \approx 10 \text{ nm}$, morada $L \approx 5 \text{ nm}$). Debido a la dispersión negativa de la rama TO, estas contribuciones poseen frecuencias $\omega < \omega_0$, originando el corrimiento al rojo ($\Delta\omega$), el ensanchamiento ($\Delta\Gamma$) y la asimetría del modo observados experimentalmente.

En nanocristales de silicio, el confinamiento espacial de los fonones ópticos produce dos efectos observables en el espectro Raman, ilustrados en la Figura A1:

- Corrimiento al espectral ($\Delta\omega < 0$): desplazamiento del pico TO hacia menores frecuencias respecto a ω_0 .
- Ensanchamiento espectral ($\Delta\Gamma > 0$): aumento del FWHM respecto a la referencia cristalina.

Estos efectos son consecuencia de la relajación de las reglas de selección de momento cuando el tamaño del cristalito (L) se vuelve comparable a la longitud de onda del fonón. Según el principio de incertidumbre de Heisenberg, el confinamiento espacial genera una dispersión del vector de onda $\Delta q \approx 1/L$, permitiendo la participación de fonones con $q \neq 0$ (46).

A.2 Ajustes Lorentzianos — réplicas representativas

La Figura A2 muestra los ajustes Lorentzianos obtenidos para una réplica representativa de cada muestra, seleccionada como aquella con R^2 más cercano a la mediana del conjunto de seis mediciones. Los detalles del procedimiento experimental (condiciones instrumentales,

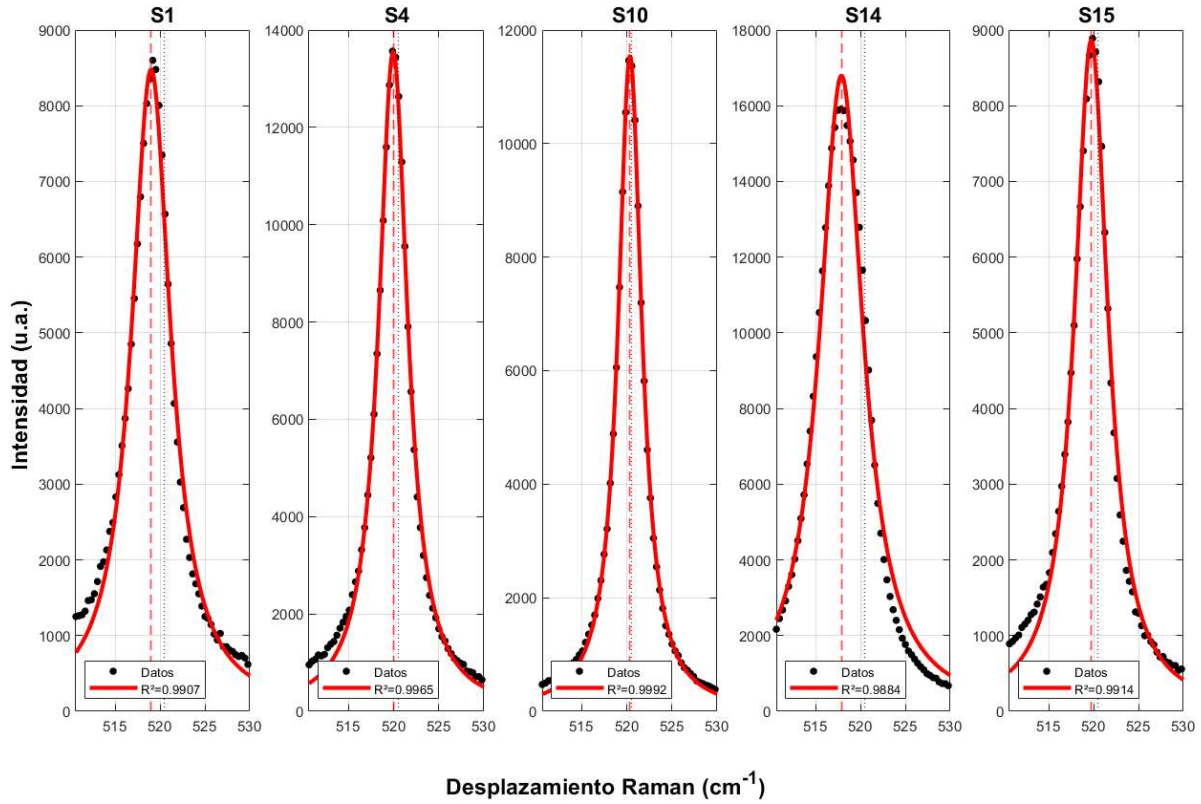


Figura A 2. Ajustes Lorentzianos (línea roja) de los espectros Raman experimentales (puntos negros) en la región del modo óptico transversal (TO) del silicio para las cinco muestras estudiadas. Las líneas discontinuas rojas indican la posición ajustada ω_p de cada muestra, mientras que la línea punteada negra señala la posición de referencia del Si cristalino en bulto ($\omega_0 = 520.5 \text{ cm}^{-1}$). El corrimiento de ω_p hacia menores frecuencias respecto a ω_0 es consistente con el efecto de confinamiento de fonones esperado para nanocristales de silicio en el rango de tamaños analizado.

adquisición y análisis espectral) se describen en la sección 3.3.3 de Metodología del cuerpo principal de la tesis.

A.3 Correcciones y métricas espectrales

A.3.1. Corrección instrumental del ancho

El FWHM medido (Γ_{med}) incluye contribuciones del ancho intrínseco de la muestra y del ensanchamiento instrumental. Para aislar el ancho intrínseco, se aplicó la corrección estándar para perfiles gaussianos (156):

$$\Gamma_{corr} = \sqrt{\Gamma_{med}^2 - \Gamma_{inst}^2} \quad (A1)$$

donde Γ_{corr} es el FWHM intrínseco corregido (cm^{-1}) y Γ_{inst} es el ensanchamiento instrumental (cm^{-1}).

El ensanchamiento instrumental se determinó despejando la Ecuación A1 a partir de las seis mediciones de referencia en c-Si, donde el ancho intrínseco Γ_{intr} a temperatura ambiente es conocido (154):

$$\Gamma_{inst} = \sqrt{\Gamma_{med}^2(c-Si) - \Gamma_{intr}^2} \quad (A2)$$

donde:

- $\Gamma_{med}(c-Si) = 2.986 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM medido en la referencia cristalina)
- $\Gamma_{intr}(300 \text{ K}) = 2.50 \text{ cm}^{-1}$ (ancho intrínseco del Si cristalino a temperatura ambiente)

Sustituyendo:

$$\Gamma_{inst} = \sqrt{(2.986)^2 - (2.50)^2} = 1.63 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1} \quad (A2)$$

Este valor se utilizó para corregir todos los espectros de las muestras porosas mediante la Ecuación A1.

A.3.2. Magnitudes espectrales relativas

Se definen el corrimiento y el ensanchamiento espectrales relativos respecto a la referencia cristalina:

$$\Delta\omega = \omega_p - \omega_0 \quad (A3)$$

$$\Delta\Gamma = \Gamma_{corr} - \Gamma_0 \quad (A4)$$

donde ω_p es la posición del pico observada (cm^{-1}) obtenida del ajuste Lorentziano, $\omega_0 = 520.50 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ es la posición de referencia del Si cristalino en bulto, Γ_{corr} es el FWHM intrínseco corregido de la muestra porosa, y $\Gamma_0 = 2.50 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ es el FWHM de referencia. Un valor $\Delta\omega < 0$ indica corrimiento al rojo consistente con confinamiento de fonones; un valor $\Delta\Gamma > 0$ indica ensanchamiento adicional atribuible al confinamiento espacial.

A.4 Modelos de determinación de tamaño

A.4.1. Modelo de Richter (ruta por corrimiento)

El modelo de confinamiento de fonones de Richter et al. (46) relaciona el corrimiento espectral con el tamaño de cristalito mediante la Ecuación 2, descrita en la sección 2.2.1.1:

$$L_R = 2a_0 \left(\frac{A}{|\Delta\omega|} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (2)$$

Rango de validez: $3 \leq L \leq 50 \text{ nm}$ (46).

A.4.2. Modelo de Campbell–Fauchet (ruta por ensanchamiento)

El método de Campbell–Fauchet (47) estima el tamaño a partir del ensanchamiento adicional según la Ecuación 3 descrita en la sección 2.2.1.1:

$$L_c = \frac{B}{\Delta\Gamma} \quad (3)$$

Este método es menos sensible a efectos de tensión mecánica que el modelo de Richter.

A.4.3. Criterio de validación entre modelos

Cuando ambos métodos fueron aplicables, se consideró la estimación robusta si la diferencia relativa cumplía:

$$\frac{|L_R - L_c|}{\langle L \rangle} < 0.2 \quad (A5)$$

donde $\langle L \rangle = (L_R + L_C)/2$ es el promedio de ambas estimaciones.

Este criterio del 20% está basado en la incertidumbre típica reportada para métodos de determinación de tamaño de nanocristales ($\sim 10\text{--}15\%$) (47), con un margen adicional para discrepancias entre modelos. En caso de discrepancia mayor, se priorizó L_C por su menor sensibilidad a tensión mecánica en estructuras porosas.

A.4.4. Clasificación del régimen de confinamiento

Con base en los valores de L obtenidos, se estableció la siguiente clasificación operativa del régimen de confinamiento cuántico de fonones:

Categoría	Criterio
Fuerte	$L \leq 7 \text{ nm}$
Moderado	$7 < L \leq 12 \text{ nm}$
Débil	$L > 12 \text{ nm}$

Para $L \leq 7 \text{ nm}$, el corrimiento $\Delta\omega$ es suficientemente grande ($\Delta\omega > 2 \text{ cm}^{-1}$) para producir modificación significativa de la brecha óptica respecto al Si en bulto, resultando en emisión fotoluminiscente en el visible. Para $L > 12 \text{ nm}$, el corrimiento es menor a 0.5 cm^{-1} y el confinamiento cuántico de electrones es prácticamente despreciable (46,157).

A.5 Caracterización de fase amorfa

A.5.1. Índice de asimetría

La presencia de silicio amorfo (banda centrada en $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$) induce asimetría en el pico TO. Esta asimetría se cuantificó mediante:

$$A = \frac{I_{izq} - I_{der}}{I_{izq} + I_{der}} \quad (A6)$$

donde I_{izq} e I_{der} son las intensidades integradas (áreas bajo la curva) a la izquierda y derecha del máximo del pico TO, respectivamente. Los límites de integración se establecieron en $[\omega_p - 2\Gamma_{corr}, \omega_p + 2\Gamma_{corr}]$ para capturar $>95\%$ de la intensidad total.

A.5.2. Criterio de detección de fase amorfa

El umbral operativo se calibró con muestras de referencia (c-Si puro: $|A| < 0.05$; Si amorfo: $|A| > 0.25$):

Categoría	Criterio	Interpretación
No	$ A \leq 0.10$	Compatible con Si cristalino puro
Mínimo	$0.10 < A \leq 0.15$	Traza de fase amorfa, no significativa
Sí	$0.15 < A \leq 0.25$	Presencia detectable de fase amorfa
Sí (alto)	$ A > 0.25$	Contribución amorfa significativa

A.5.3. Clasificación del nivel de fotoluminiscencia

La intensidad de fotoluminiscencia se cuantificó como la intensidad integrada E (u.a.) bajo la banda de emisión ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). La clasificación se estableció con base en la distribución del conjunto de muestras analizado:

Nivel	Criterio (E, u.a.)
Muy bajo	$E < 2500$
Bajo	$2500 \leq E < 10000$
Alto	$10000 \leq E < 20000$
Máximo	$E \geq 20000$

Esta clasificación es relativa al conjunto de muestras estudiado y no constituye un estándar absoluto. Los valores de E para cada muestra se reportan en la Tabla 5 del cuerpo principal de la tesis.

A.6 Homogeneidad estructural

La dispersión espacial del tamaño de cristalito se cuantificó mediante el coeficiente de variación (equivalente al RSD% en terminología IUPAC (158)):

$$CV = \frac{\sigma L}{\bar{L}} \times 100 \quad (A7)$$

donde σL es la desviación estándar de los tamaños medidos en diferentes puntos de la muestra y $\bar{L}$ es el valor promedio. Los criterios de clasificación son:

- $CV < 15\%$: Muy homogéneo (distribución de tamaños estrecha)
- $CV = 15\text{--}30\%$: Homogeneidad aceptable (dispersión moderada)
- $CV > 30\%$: Heterogéneo (distribución ancha o multimodal)

A.7 Propagación de incertidumbre

A.7.1. Para el modelo de Richter

La incertidumbre relativa en L_R se aproxima mediante diferenciación de la Ecuación 2:

$$\frac{\delta L_R}{L_R} \approx \left(\frac{1}{\gamma}\right) \left(\frac{\delta(\Delta\omega)}{|\Delta\omega|}\right) \quad (A8)$$

donde $\delta(\Delta\omega)$ incluye las incertidumbres de ω_p (del ajuste Lorentziano) y ω_0 (de la referencia cristalina).

A.7.2. Para el modelo de Campbell–Fauchet

Análogamente de la Ecuación 3:

$$\frac{\delta L_C}{L_C} = \frac{\delta(\Delta\Gamma)}{|\Delta\Gamma|} + \frac{\delta B}{B} \quad (A9)$$

En la práctica, $\delta B/B \ll \delta(\Delta\Gamma)/|\Delta\Gamma|$, por lo que el segundo término es despreciable.