

Universidad Autónoma de Puebla
Intituto de Física “Luis Rivera Terrazas”

Estudio de ondas longitudinales en medios porosos

Tesis presentada por

Ing. Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda

para obtener el grado de

**Maestría
(en Ciencia de Materiales)**

Dirigida por
Marzo 2016

©2016 - Ing. Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda

Derechos Reservados

Agradecimientos

Aqui aparecen los agradecimientos... familia, amigos, Instituciones, Conacyt, etc.

Dedicado a ...

Estudio de ondas longitudinales en medios porosos

Resumen

El estudio de la propagación de ondas elásticas en materiales porosos infiltrados con fluidos ha sido de gran interés debido a que sus propiedades acústicas son diferentes a las de los sólidos. La teoría de poroelasticidad fue desarrollada por Biot en 1956, en donde predice la propagación de una segunda onda longitudinal (onda lenta), considerando las propiedades físicas del sólido que forma la estructura porosa y el fluido infiltrado en ella. Cabe señalar que este segundo modo longitudinal en pocos reportes experimentales se ha observado. En este trabajo se pretende identificar esta segunda onda longitudinal en monocapas de Silicio Poroso (SiP), para ello se realizaron tres muestras de SiP mediante el método de anodización electroquímica. Las muestras tienen la misma porosidad, solo el espesor difiere entre ellas. Mediante la caracterización óptica se pudo determinar el índice de refracción y la porosidad haciendo uso del modelo de Bruggeman. La caracterización acústica se realizó con un par de transductores (rango de operación 1GHz) y un VNA (Vector Network Analyzer), con ello se determinó la dependencia de la velocidad longitudinal transmitida con la porosidad cuando los poros están llenos de aire, también se pudo identificar a que interfaz corresponde a cada uno de los picos del espectro acústico en el dominio del tiempo. La respuesta acústica de las capas (moncapas) de SiP infiltradas con etanol y etilenglicol presenta una dependencia de la velocidad longitudinal con la densidad del fluido infiltrado. El análisis teórico se realiza mediante la MMT (Matriz de transferencia) y la ecuación que describe a la onda rápida de la teoría de Biot, los resultados calculados con los experimentales tienen buen acuerdo. En nuestro sistema el segundo modo longitudinal no se observó, las hipótesis correspondientes se discutirán en este trabajo. Sin embargo, nuestros resultados muestran que la onda rápida es bien descrita por la teoría de Biot, con lo cual este modelo podría ser usado para la caracterización de medios saturados para encontrar grosores, porosidades y densidades de las muestras analizadas.

Title of thesis in english

Abstract

Here begins the abstract in English...

Participación en eventos

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

Contenido

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introducción | 1 |
| 2 | Poroelasticidad: Teoría de Biot | 5 |
| 2.1 | Características de la Teoría de Biot para un medio poroso | 5 |
| 2.2 | Esfuerzo y deformación en medios porosos | 6 |
| 2.3 | Formulación y resolución de las ecuaciones de movimiento | 11 |
| 3 | Silicio Poroso | 17 |
| 3.1 | Antecedentes del Silicio Poroso | 17 |
| 3.2 | Formación del Silicio Poroso | 18 |
| 3.3 | Morfología del Silicio Poroso | 21 |
| 3.4 | Parámetros de la formación del Silicio Poroso | 21 |
| 3.5 | Arreglo experimental para la fabricación del Silicio Poroso | 22 |
| 4 | Caracterización de las monocapas | 25 |
| 4.1 | Espesor y porosidad | 25 |
| 4.2 | Índice de refracción del SiP y Si cristalino | 28 |
| 4.3 | Teoría del medio efectivo en monocapas de SiP | 31 |
| 4.4 | Caracterización acústica | 32 |
| 4.5 | Transmisión acústica dependiente de la porosidad | 34 |
| 5 | Resultados, análisis y discusión | 37 |
| 5.1 | Transmisión Acústica | 38 |
| 6 | Conclusiones | 47 |
| A | Nombre del apéndice | 49 |
| | Bibliografía | 50 |

Capítulo 1

Introducción

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

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

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

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

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

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

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

Un material poroso que ha sido utilizado ampliamente en diversos campos de investigación, es el silicio poroso (SiP). El SiP fue descubierto accidentalmente por Arthur Uhlir en los Laboratorios Bell a mediados de 1950 cuando intentaba desarrollar medios electroquímicos para moldear obleas de silicio usadas en circuitos micro-electrónicos [17]. Arthur Uhlir encontró que bajo condiciones apropiadas de corriente aplicada y composición de la solución en la que se encontraba el silicio, en vez de disolverse uniformemente, aparecían pequeños poros. Este resultado fue ignorado hasta la década de 1980 cuando Leigh Canham en Inglaterra descubrió la fotoluminiscencia del SiP [18, 19], lo que detonó el desarrollo de switches opto-electrónicos, displays [20] y espejos láser [21] basados en este material.

Las características únicas del material, como son: su gran área superficial específica ($> 220m^2/cm^3$), el tamaño controlado de los poros, la compatibilidad con las tecnologías convencionales de micro-fabricación con silicio, e incluso la facilidad para fabricarlo, han

inspirado la investigación en diversas aplicaciones, que incluyen la fabricación de sensores químicos y biológicos [22–25] .

El método para preparar multicapas de SiP es la anodización electroquímica, consiste en la aplicación de una corriente eléctrica a una oblea de silicio cristalino tipo p o n dentro de una solución de HF y etanol. La porosidad está en función de la densidad de corriente mientras que el tiempo de aplicación de la corriente nos dicta el espesor de la capa obtenida. La concentración y composición del electrolito, la temperatura del proceso de anodización electroquímica, la corriente aplicada y el tiempo de anodización, son parámetros que determinan el tamaño de los poros que puede ser desde unos cuantos nanómetros (microporos) hasta decenas de nanómetros (mesoporos) [26]. Un control adecuado de los parámetros en el proceso de crecimiento permite obtener capas de espesor, porosidad (o densidad de masa) y tamaño de poro específicos.

La posibilidad de controlar la porosidad y el tamaño de los poros, ha dado lugar a la investigación del SiP infiltrado con líquidos. Por ejemplo en el campo de la óptica, desde 1995 se ha buscado la manera de reducir la pérdida en las guías de onda infiltrando acetona, metanol y propanol [27]. También se han investigado aplicaciones en el campo de la medicina como biosensor, e incluso como sistema para la liberación controlada de fármacos [28]. Por estas razones, en la presente tesis se estudiará la propagación de las ondas acústicas en monocapas de silicio poroso infiltradas con fluidos.

Objetivos

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

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

1. Analizar teóricamente la propagación de las ondas acústicas en monocapas de silicio poroso.
2. Fabricar monocapas de silicio poroso con espesores y porosidades específicas.
3. Caracterizar mediante diferentes técnicas experimentales las monocapas de silicio

poroso para obtener sus parámetros más importantes: grosor, porosidad e índice de refracción.

4. Infiltrar diferentes fluidos en los poros de las capas.
5. Caracterizar las capas de silicio poroso, mediante la medición de la transmisión acústica.
6. Analizar los resultados en el dominio temporal con el fin de observar la presencia de la segunda onda longitudinal, característica en estos sistemas.
7. Determinar la dependencia de la velocidad del sonido, tanto lenta como rápida, en función de la porosidad de las muestras y las propiedades de los fluidos infiltrados.

El motivo por el cual se realizó este tema de tesis es por la importancia desde el punto de vista de la ciencia básica realizar estudios de propagación de ondas ultrasónicas. Ya que la segunda velocidad longitudinal en medios porosos saturados, sólo ha podido demostrarse en pocos casos experimentales; así como por las posibles aplicaciones de los sistemas porosos con respuestas acústicas específicas.

La tesis se encuentra estructurada de la siguiente manera: en el Capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos y deducción de las ecuaciones de Biot para la onda rápida y lenta. En el Capítulo 3 se describe el material de estudio de esta tesis: el SiP, sus propiedades, morfología y condiciones de fabricación. En el Capítulo 4 se mencionan las técnicas de caracterización óptica y acústica, también los métodos utilizados para medir los espesores y determinar la porosidad de las capas de SiP, mediante la medición de su respuesta óptica y mediante el uso de la aproximación de medio efectivo de Bruggeman. También se describe el arreglo experimental utilizado para medir la transmisión acústica en las capas de SiP y se encuentra la dependencia de la velocidad longitudinal del sonido con la porosidad cuando los poros están llenos de aire. En el Capítulo 5 se presentan los resultados experimentales y teóricos obtenidos de las capas de SiP infiltradas con los tres fluidos (aire, etanol, etilenglicol), de estos resultados se ha identificado la velocidad rápida dependiente de la densidad del fluido infiltrado y mediante el uso de la Matriz de Transferencia se hizo un ajuste para poder determinar el valor de la tortuosidad, término que define a la velocidad lenta. Finalmente se dan algunas conclusiones generales y se mencionan las posibles razones por las que no se pudo identificar la velocidad longitudinal lenta y las posibles características que deben tener las muestras.

Capítulo 2

Porelasticidad: Teoría de Biot

2.1 Características de la Teoría de Biot para un medio poroso

Hasta el momento existen diferentes teorías para describir las propiedades físicas de un sólido isotrópico y para fluidos como medios independientes. Sin embargo cuando se tienen medios porosos, en los que la fase porosa pueda ser una estructura rígida o que solo consista en agregados de granos, y estos están infiltrados por algún fluido que sea compresible, como los fluidos Newtonianos, el análisis se vuelve más complicado, ya que hay que considerar la fase sólida y la fluida como si fueran uno solo y no independientemente. En la teoría de Biot [4] se hace esa consideración y se propone la relación de esfuerzo-deformación, partiendo del Lagrangiano o de la Ley de Hook se obtienen las ecuaciones de movimiento que más adelante se trataran. Esta teoría fue desarrollada en un inicio para describir el fenómeno macroscópico semi-fenomenológico, basado en asumir fenómenos reales. Este enfoque significa que para dimensiones microscópicas el medio poroso puede ser considerado como un continuo, sin embargo en recientes estudios de densidad osea, donde la escala de los poros es el microscopico, se han obtenido buenos resultados [40]. Las características que se han considerado para describir a un medio poroso son las siguientes [36]:

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

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

3. El régimen en el que se trabaja es el linealmente elástico y reversible. Esto implica que los desplazamientos son pequeños.
4. Para el sólido se tiene el módulo de compresibilidad y de corte mientras que para los fluidos solo se tienen el módulo de compresibilidad considerando que se comporta como un fluido Newtoniano, en los que no se presenta ninguna oposición al aplicar una fuerza de corte.
5. El sólido y el fluido son homogéneos e isotrópicos y se ha considerado las disipaciones debidas a la relativa viscosidad del fluido-sólido.
6. El sistema se comporta como adiabático y los efectos termoelásticos y químicos no se consideran.

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

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

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

2.2 Esfuerzo y deformación en medios porosos

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

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

la delta de Kronecker denota que en los fluidos no hay fuerzas de corte. Caso similar de los sólidos donde las componentes del tensor de esfuerzos debidos a una compresión hidrostática son,

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

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

Se ha definido anteriormente la relación de esfuerzo-deformación para un sólido, pero para un medio poroso infiltrado por un fluido esta relación incluye las constantes elásticas partiendo de un modelo físico. Adicionalmente consideramos el argumento termodinámico de la existencia de una función de energía interna por unidad de volumen.

La existencia de esta función podría establecerse a partir de la primera ley de la termodinámica, que relaciona el cambio de la energía interna de un cuerpo (ya sea cinética o de deformación), con el trabajo hecho sobre él (mecánico o de calentamiento). Para el caso de procesos adiabáticos o isotérmicos la función de energía de deformación Biot la define para medios porosos como

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

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

medio poroso que son equivalentes a [4],

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

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

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

Para evaluar y describir los coeficientes P , K , Q , y R Biot propone los experimentos mentales los cuales consisten en proponer una condición teórica para cada uno sin antes realizar observaciones tales, solo considerando su posible comportamiento, con la finalidad de ayudar a comprender el fenómeno físico. Estos experimentos mentales, también llamados *gedanken experiments* [38].

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

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

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

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

En el *segundo experimento* se considera que la estructura está dentro de una envolvente flexible, a la cual se le aplica una presión hidrostática p_1 . La presión del fluido dentro de la envolvente es constante p_0 , en la Figura 2.1 se muestra el esquema de la envolvente.

Con esta condición el experimento define al módulo de Bulk o módulo de compresión K_b de la estructura a una presión constante del fluido,

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

θ_1^s es la dilatación de la estructura y la presión $-p$ es igual a los esfuerzos normales $\sigma_{11}^s, \sigma_{22}^s, \sigma_{33}^s$. En esta notación el módulo de compresión para la estructura en vacío es

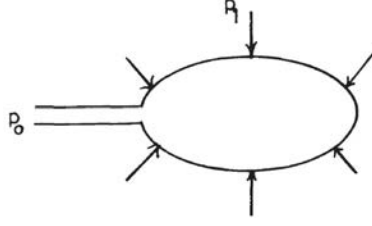


Figura 2.1: La estructura porosa se encuentra dentro de una envoltura a la que se le aplica una presión hidrostática p_1 , mientras que la presión en el fluido que está dentro de la envoltura es p_0 [37].

K_b , reescribiendo las ecuaciones (2.5) y (2.6) en términos de estas condiciones se tiene,

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

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

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

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

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

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

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

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

θ_2^s y θ_2^f son las dilataciones de la estructura porosa y el fluido respectivamente. El módulo de compresión del sólido que conforma la estructura porosa la podemos expresar como la

razón de la presión que se ejerce al fluido y la dilatación que sufre la estructura como,

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

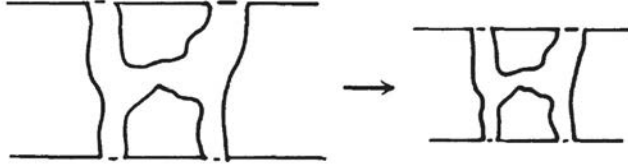


Figura 2.2: Material sin envoltura sometida a un incremento de presión [37].

En este experimento no hay variación en la porosidad, la deformación de la estructura es la misma comportándose como si el material no tuviera poros, solo presenta un cambio de escala.

El módulo de compresión del fluido K_f es similar a la estructura solo que en este caso se relacionan la presión y la dilatación del fluido.

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

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

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

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

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

y de (2.14) y (2.15) en (2.13)

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

Los coeficientes elásticos P, Q, R son calculados a partir de las ecuaciones (2.16), (2.17), (2.18), los coeficientes elásticos relacionan las propiedades físicas como la porosidad ϕ , el módulo de compresibilidad del fluido K_f , el módulo de compresibilidad de la estructura

porosa en el vacío K_b y de la fase sólida del medio. Al igual que Biot determino el sentido físico a estos coeficientes de elasticidad lo hicieron Gassman (1951) [8], Stoll (1974) [31], Berryman (1980) [12], partiendo de los *gedanken experiments*, con y sin envolvente alrededor de la estructura.

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

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

y

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

2.3 Formulación y resolución de las ecuaciones de movimiento

Las ecuaciones de movimiento se obtienen de la forma Lagrangiana, pero antes se definirán las coordenadas generalizadas.

En 1956 Biot obtuvo las ecuaciones de movimiento para un medio poroso a partir de las ecuaciones de Lagrange y de la relación esfuerzo-deformación, previamente definiendo las ecuaciones generalizadas [4]. El desarrollo se lleva a cabo empezando por la linearización de las ecuaciones de Navier-Stokes y de las ecuaciones de elasticidad. Cabe recalcar que la teoría considera un elemento de volumen el cual debe ser mayor a las dimensiones de los poros pero de menor dimensión a la longitud de onda con la que se hará el análisis. Al considerar la relación entre las dimensiones características del medio y la propagación, una consecuencia importante es que el campo de velocidades es el mismo que si el fluido fuese incompresible, así que se considerara que el flujo del fluido a través de los poros será del tipo Poiseuille.

En las ecuaciones de Lagrange se introduce el término de disipación tanto para la ecuación de la fase sólida y fluida, las ecuaciones en forma general son,

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

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

donde E_k es la densidad de energía cinética del medio poroso, E_d es la función de disipación, $T_{s,i}$ es la fuerza de inercia de un medio elástico o fuerza de elasticidad (debido al esfuerzo) que actúa sobre el sólido por unidad de volumen, $T_{f,i}$ es la fuerza de elasticidad que actúa sobre el fluido por unidad de volumen, $F_{s,i}$ y $F_{f,i}$ son las fuerzas externas que actúan sobre la fase sólida y del fluido, respectivamente. Se podría describir la energía cinética del medio poroso infiltrado por el fluido como la suma de las velocidades de la fase sólida como la del fluido por separado; sin embargo, no estaríamos describiendo correctamente la energía del medio. Para ello Biot expresa la energía cinética como una forma cuadrática de las seis velocidades generalizadas,

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

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

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

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

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

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

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

de tal forma que la energía cinética resulta ser

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

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

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

ρ_{11} , ρ_{22} representa la masa total efectiva del sólido y del fluido, mientras que ρ_{12} representa la masa de acoplamiento entre el sólido y el fluido, este existe debido al parámetro tortuosidad α que depende de la forma y el modo en que estén intercomunicados los poros dentro de la estructura porosa.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La solución propuesta para las ecuaciones (2.38) y (2.39) se hace suponiendo que $e, \epsilon, \boldsymbol{\omega}$ y $\boldsymbol{\Omega}$ toman la forma de onda plana

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

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

$$\boldsymbol{\omega} = C_1^r \exp[i(\kappa x + wt)] \quad (2.41)$$

$$\boldsymbol{\Omega} = C_2^r \exp[i(\kappa x + wt)]$$

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

$$\begin{aligned}
& w^4 (\rho_{11}\rho_{22} - \rho_{12}^2) - w^2 k^2 (P\rho_{22} + R\rho_{11} - 2Q\rho_{12}) + \\
& + k^4 (RP + Q^2) + ibwk^2 (R + P + 2Q) - ibw^3 (\rho_{22} + \rho_{11} + 2\rho_{12}) = 0
\end{aligned} \tag{2.42}$$

D.L. Johnson [30] supone que si se tiene un fluido no viscoso los términos $bF(w) = 0$. En el límite de altas y bajas frecuencias la atenuación puede incrementar o disminuir debido al efecto pelicular de la viscosidad (skin depth) si llega a ser del orden del tamaño de los poros a . Para ello se ha determinado una frecuencia crítica que esta en función de las propiedades del fluido viscosidad μ_f y densidad ρ_f . Por debajo de esta frecuencia la onda lenta se atenuara rápidamente y a frecuencias mayores la onda se propagara,

$$w_c = 2\mu_f / \rho_f a^2 \tag{2.43}$$

En nuestro caso el tamaño de los poros es $\sim 20nm$, considerando esta expresion y las propiedades de los fluidos el tamaño de los poros calculado resulta ser mayor; sin embargo, el análisis se hace en el rango de ondas ultrasonicas así que es despreciable el efecto como se menciona a continuación.

A altas frecuencias $w \gg w_c$ el efecto pelicular es mucho menor que el tamaño de poro, así que la atenuación tendrá poco efecto sobre las velocidades de los modos normales, por lo que la ecuación (2.42) se reduce a

$$\begin{aligned}
& w^4 (\rho_{11}\rho_{22} - \rho_{12}^2) - w^2 [k^2 (P\rho_{22} + R\rho_{11} - 2Q\rho_{12})] + \\
& + k^4 (RP + Q^2) = 0
\end{aligned} \tag{2.44}$$

La solución de la ecuación (2.44) proporciona dos soluciones distintas para w , lo cual supone que el medio presenta la propagación de dos modos distintos, es decir, la energía acústica se puede propagar dos velocidades distintas, con dos ecuaciones distintas

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

donde $\Delta = P\rho_{22} + R\rho_{11} - 2\rho_{12}Q$. Para dar un sentido físico a estos modos hacemos la consideracion que hizo D. L. Johnson [41], donde se realizan las siguientes aproximaciones:

viscosidad del fluido $\rightarrow 0$

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

Esto es debido a que en este caso particular el fluido que satura al sólido poroso posee características de superfluidez. De tal forma que la expresión de la ecuación se simplifica, obteniendo un modo rápido (*onda rápida*) y otro modo lento (*onda lenta*) [41], siendo K_b el módulo de compresibilidad de la estructura porosa, N módulo de corte de la estructura porosa, ϕ porosidad y α el término geométrico tortuosidad.

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

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

Claramente de la ecuación 2.47 se puede intuir que la onda lenta se propaga a una velocidad menor que en el fluido. Teóricamente se puede predecir la existencia de este segundo modo longitudinal, sin embargo en reportes experimentales se asegura que no es fácil observarlo debido a su baja intensidad y la rápida disipación. Por eso el interés de poder probar que en el material a analizar en la presente tesis se puede apreciar.

Capítulo 3

Silicio Poroso

3.1 Antecedentes del Silicio Poroso

De los materiales que se pueden sintetizar en el laboratorio controlando sus propiedades morfológicas es el Silicio Poroso, el cual presenta propiedades ópticas y acústicas diferentes a las del silicio cristalino o amorfo. El silicio poroso fue descubierto en 1956 por Arthur Uhler en Bell Telephone Laboratories, mientras trabajaba en ataque electroquímico de silicio con soluciones de ácido fluorhídrico con la intención de electropulir y moldear microestructuras de Silicio; observó la formación de una película delgada insoluble de color rojo al aplicar densidades de corriente menores a la corriente umbral del electropulido, a lo que supuso que se trataba de algún tipo de oxidación del silicio [42]. En 1958 Dennis R. Turner investigó esta capa y observó que por encima de densidades de corriente críticas podía ocurrir un electropulido del silicio y que dicha densidad de corriente crítica, para un tipo específico de silicio, dependía de la temperatura y la concentración del ácido fluorhídrico [43]. El término Silicio Poroso (SiP) se empleó a principios de los 70s, sin embargo la investigación y aplicación eran escasas debido a la rápida oxidación que sufre al estar a la intemperie convirtiéndolo en aislante [44]. Fue hasta principios los 90s cuando Canham reportó en estructuras de SiP de alta porosidad fotoluminiscencia a temperatura ambiente lo que despertó un amplio interés [46]. Eventualmente el incremento en los trabajos de investigación sobre el SiP permitieron determinar propiedades interesantes tales como el confinamiento cuántico que explica la fotoluminiscencia en la región visible [47], la dependencia del índice de refracción a la porosidad. Posteriormente se reportó la electroluminiscencia en el SiP por lo que se intentaron fabricar LEDs basados en SiP en diferentes longitudes de onda [48].

A partir del conocimiento de las propiedades ópticas como la absorción, reflexión y transmisión realizados antes de 1990 [49] se pudieron fabricar estructuras multicapas de SiP que funcionaran como filtros ópticos reportados por Mazzoleni en 1995 [50].

Las propiedades ópticas que presenta el SiP han generado un gran interés por investigar otras propiedades y usos de este material, como detector debido a la sensibilidad y rápida respuesta en tiempo real a la variación de la capacitancia al ser infiltrado por solventes polares [51]. Se han fabricado estructuras de SiP como los espejos de Bragg, películas de Fabry-Perot y microcavidades mediante la periodicidad de capas con diferente índice de refracción, las cuales han sido empleadas en biología y química como sensores [45].

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

3.2 Formación del Silicio Poroso

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

acuerdo al tipo y concentración de dopaje:

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

Tipo *p+*: muestras altamente dopadas con impurezas trivalentes con una resistividad del orden de los $10^{-3}\Omega cm$.

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

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

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

La teoría más aceptada hasta ahora que describe la formación del SiP es la propuesta por Lehmann y Gsele [19]. La disolución de los átomos en la superficie del Si involucra al enlace entre el silicio (Si) y el hidrogeno (H) en la superficie de la oblea de Si, permitiendo que se formen enlaces covalentes Si-H en la solución electrolítica. Cuando un hueco alcanza la superficie saturada de hidrogeno, ver Figura 3.1-1, puede ocurrir el ataque a los enlaces Si-H por iones fluoruro y formarse un enlace Si-F. Si el enlace es formado, debido al efecto de polarización, otro ión F-puede incorporarse con mayor probabilidad, ver Figura 3.1-2, generando en el proceso una molécula H₂ y liberando un electrón dentro del electrolito. La alta polarización inducida por los enlaces Si-F debilita los enlaces Si-Si que son fácilmente sustituidos debido a la gran electronegatividad del fluoruro, por lo tanto los átomos de Si son removidos de la superficie lo cual produce el crecimiento del poro, en la Figura 3.1-(3-4) se esquematiza la reacción. Los átomos restantes son nuevamente hidrogenados, se muestra

reacción final en la Figura 3.1-5 y se repite el ciclo. Cuando un átomo de silicio es eliminado de la superficie deja un espacio que causa un cambio en la geometría de la superficie y por lo tanto en la distribución del campo eléctrico permanente aplicado, provocando un punto de nucleación para continuar con mayor probabilidad el ataque puesto que las líneas del campo eléctrico se concentran en ese punto y son más intensas. Como consecuencia se produce una transferencia preferencial de huecos, amplificando las homogeneidades de la superficie que causan la formación gradual de la estructura porosa [53].

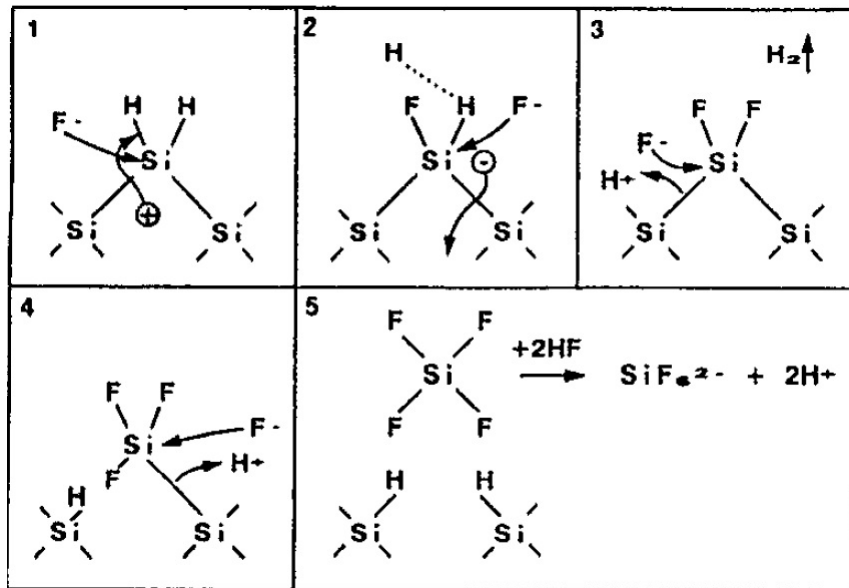
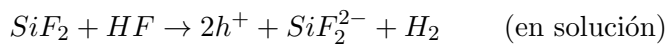
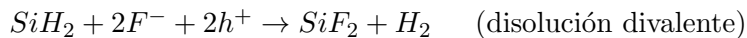


Figura 3.1: Esquema de la configuración de la celda de ataque electroquímico.

La reacción principal durante la formación del SiP



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

concentración del dopaje en cada tipo de oblea. Esto se puede conocer por medio de sus características eléctricas, es decir, la resistividad.

3.3 Morfología del Silicio Poroso

El resultado de la anodización electroquímica es una estructura porosa, en donde las paredes de los poros mantienen la misma forma después del ataque, debido a que las reacciones electroquímicas tienen lugar en el fondo de los poros. Sin embargo, el tamaño del poro puede modificarse conforme se varíe el tipo de oblea, concentración del electrolito y la densidad de corriente. De acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) para la caracterización de los sólidos porosos de acuerdo al tamaño del poro, estos se clasifican en tres regímenes, microporos son aquellos que son menores a los $2nm$, los mesoporos miden entre los $2nm$ y $50nm$; y los macroporos son poros mayores a los $50nm$. Aunque en los últimos años se ha utilizado el término nanoporos a aquellos poros de diámetros iguales o menores de $2nm$.

3.4 Parámetros de la formación del Silicio Poroso

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

Con el método electroquímico es posible obtener un amplio rango de tamaño de poros de SiP [23]. El dopaje de las obleas de silicio cristalino tipo p (Si- p) determina el tamaño de los poros, cuanto mayor sea la resistividad del Si-P (menor dopaje) se obtendrán macroporos [55], y a menor resistividad (mayor dopaje) serán microporos. Para este trabajo las obleas son Si- p la resistividad es de $0 - 0.005\Omega cm$ y su espesor de $500 - 550\mu$, por lo que se espera un tamaño de poro de entre $14 - 20nm$.

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

La concentración del HF influye en la porosidad de la muestra, a menores concentraciones mayor será la porosidad y a grandes tiempos de aplicación de corriente habrá un aumento en la porosidad en la superficie de la muestra, debido al tiempo de exposición al electrolito [56].

También el tiempo de ataque influye en el espesor de las capas de SiP, para obtener monocapas de gran espesor (del orden de micras) se debe tener largos tiempos de ataque electroquímico. Sin embargo, la concentración del electrolito puede variar haciendo que la porosidad cambie, para evitar esto algunos autores han propuesto la variación de corriente conforme se realiza el ataque [56] o realizar pausas de corriente [63] para dar tiempo a que el se regenere el electrolito y así garantizar una porosidad homogénea en toda la capa de SiP.

3.5 Arreglo experimental para la fabricación del Silicio Poroso

Para la fabricación de las muestras se utilizaron obleas de Silicio cristalino tipo $p+$ impurificadas con Boro, con resistividad de $0 - 0.005\Omega cm$, espesor de $500 - 550\mu m$ y orientación cristalográfica $\langle 100 \rangle$. Las obleas se cortaron y se sometieron a un riguroso procedimiento de limpieza que consistió en lo siguiente:

Las obleas se sumergen en una solución de etanol-agua desionizada a una porción volumétrica 1 : 1 la cual se somete a un baño ultrasónico por 10 minutos, las muestras se sacan de la solución y se enjuagan con etanol y se dejan secar sobre una toalla de papel Kimtech poniendo en contacto la cara corrugada de la oblea.

Posteriormente las obleas se someten a un baño para quitar el óxido de la superficie, este consiste en sumergir las obleas en una solución de Ácido Fluorhídrico y agua desionizada con una concentración del HF del 10% por 5 minutos y se enjuagan con suficiente etanol esto para retirar los residuos del HF de la superficie en donde se realizara el ataque electroquímico.

Método de anodización electroquímica

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

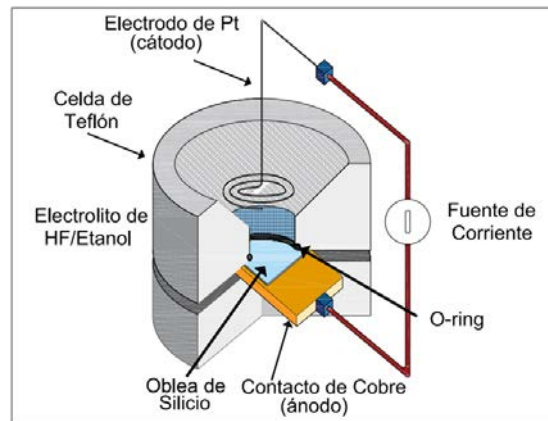


Figura 3.2: Esquema de la configuración de la celda de ataque electroquímico.

Se utilizó una celda fabricada de Politetrafluoroetileno (PTFE o teflón) que es resistente al HF, entre el teflón y la oblea de Silicio hay un O-ring que hace presión entre ellos y evita que el electrolito se escape mientras la muestra es expuesta al HF. El método de fabricación requiere de polarización directa de la oblea (polarización positiva, ánodo) y densidades de corriente menores al valor crítico de polarización directa. Una placa de cobre hace contacto con la oblea de silicio, siendo este el ánodo; el cátodo es un alambre de platino de diámetro 0.5mm en forma de espiral. En la Figura 3.2 se muestra un esquema de la celda utilizada, el ánodo, cátodo y oblea de SiP. Las terminales que provienen del cobre y del platino son conectadas a la fuente de corriente KEYTHLEY serie 2400C, la cual suministra la corriente deseada. Las obleas de Silicio fueron sometidas a una corriente de 50mA variando el tiempo de exposición al ataque electroquímico, de entre 30 minutos a 50 minutos, esto para obtener muestras de diferente espesor y misma porosidad. Todas las muestras fueron fabricadas a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se fabricaron tres muestras denotadas como A, B y C. La muestra A se sometió 30 minutos de ataque electroquímico, la muestra B 40 minutos de ataque y la muestra C 50 minutos. De esta forma se obtuvieron un espesor de $51.66\mu\text{m}$, $80.22\mu\text{m}$ y $100\mu\text{m}$, respectivamente. En el siguiente

capítulo se explica la caracterización de las monocapas obtenidas con el procedimiento mencionado.

Capítulo 4

Caracterización de las monocapas

4.1 Espesor y porosidad

La porosidad se puede determinar a partir de mediciones de gravimetría o de la caracterización óptica, mediante el espectro de reflectancia. Para ambos métodos es necesario conocer el espesor de la capa porosa. El método de gravimetría es simple pero muy poco preciso, ya que está basado en una relación de masas de la oblea de silicio cristalino antes de someterse al ataque electroquímico (m_1) y después del ataque (m_2), además se necesita saber el V_{total} de la región atacada. La porosidad P de una capa porosa está definida como la relación de volumen de aire contenido en un volumen total de esta. Determinada como

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

Otra forma que se puede definir es como

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

donde V_{Si} es el volumen del Si, ya que la capa de SiP está conformada por una matriz de silicio que contiene poros y dentro de ellos hay aire. La porosidad gravimétrica P_{grav} se calcula mediante la siguiente ecuación,

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

donde ρ_0 corresponde a la densidad del Si cristalino cuyo valor es de $2330\text{kg}/\text{m}^3$. El volumen de la región atacada se puede aproximar al volumen de un cilindro $V_{total} = A \cdot d$, donde A es el área de la región atacada y d es el espesor de la capa. Si se retira la capa porosa y se mide la masa del sustrato (m_3), el volumen total puede ser expresado como

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

Si sustituimos esta expresión en la ecuación (4.3) se obtiene que

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

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

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

Con este método se obtiene una porosidad estimada ya que las variaciones de masa entre el sustrato antes del ataque, la masa del sustrato con la capa porosa y posteriormente sin ella es muy pequeña, ver Figura 4.1, por lo que la medición que se haga dependerá de la precisión de la balanza que se ocupe. Además de que este método es destructivo, por lo que no se puede caracterizar por ningún otro método y solo se puede utilizar en monocapas. Otro método con el que se puede determinar la porosidad es mediante la caracterización óptica a partir del espectro de reflectancia donde se tiene un patrón de interferencia.

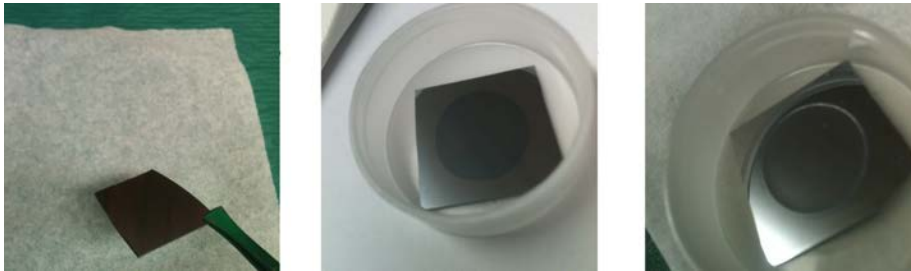


Figura 4.1: Imágen de la izquierda oblea de Silicio cristalino antes del ataque, imagen central monocapa de SiP sobre el sustrato de Si e imagen derecha sustrato de Si cristalino sin la monocapa.

El espesor de las muestras se puede obtener a partir de la técnica de perfilometría o bien mediante imágenes de SEM. La microscopía electrónica SEM es una técnica parcialmente destructiva, ya que se debe fraccionar la muestra para poder ver la sección trasversal y superior, las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 4.2. Comparando las imágenes de las 3 muestras se observa que tienen la misma morfología, tanto en tamaño de poro como en la porosidad. El tamaño de poro de las muestras es de $14nm - 20nm$.

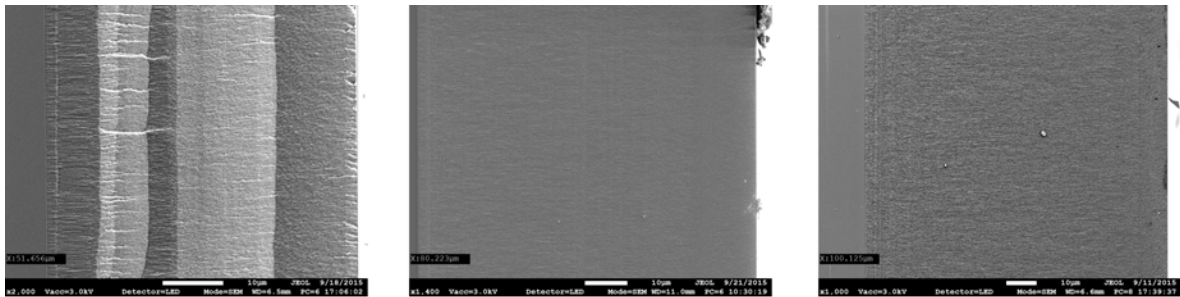


Figura 4.2: Imágenes SEM vista trasversal de las muestras A, B, C.

Como las muestras son gruesas el tiempo de ataque electroquímico es mayor a 30 minutos lo que puede hacer poco homogéneas a las muestras, por ejemplo que la interfaz Si-SiP presente rugosidades o que tenga un gradiente de porosidad en la capa. Se realizó un acercamiento a la sección transversal donde se puede observar que no hay variación en el tamaño de poro ni un aparente cambio gradual de porosidad, la Figura 4.3 pertenece a la muestra C, la más gruesa de las tres que se fabricaron. La imagen de la izquierda se nota algo diferente debido a que el clivaje no fue ideal haciendo que haya irregularidades en la superficie.

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

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

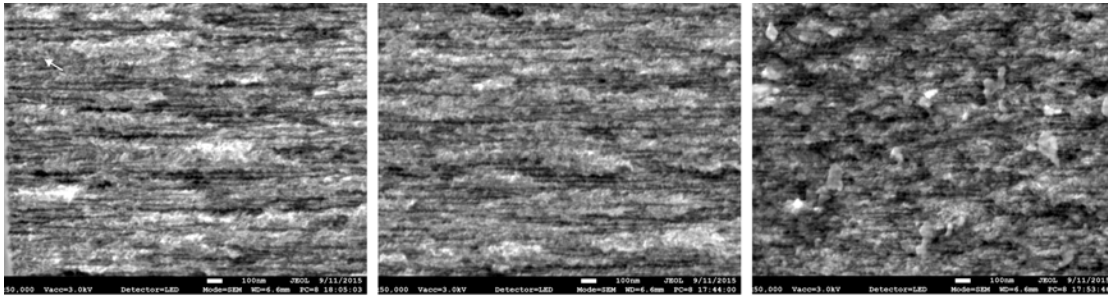


Figura 4.3: Imágenes SEM a 50X de la sección transversal de la muestra C, la imagen de la izquierda es la interfaz Si-SiP, la del centro es la zona central de la capa y la de la derecha es la interfaz SiP-aire.

hacer barridos horizontales de hasta 55mm .

En la Figura 4.4 se muestra el perfil de las muestras A y C, en él se puede observar que la profundidad medida de la capa es muy similar a lo medido por SEM, y que existen relieves del sustrato generados por la rugosidad que hay en la interfaz SiP-sustrato.

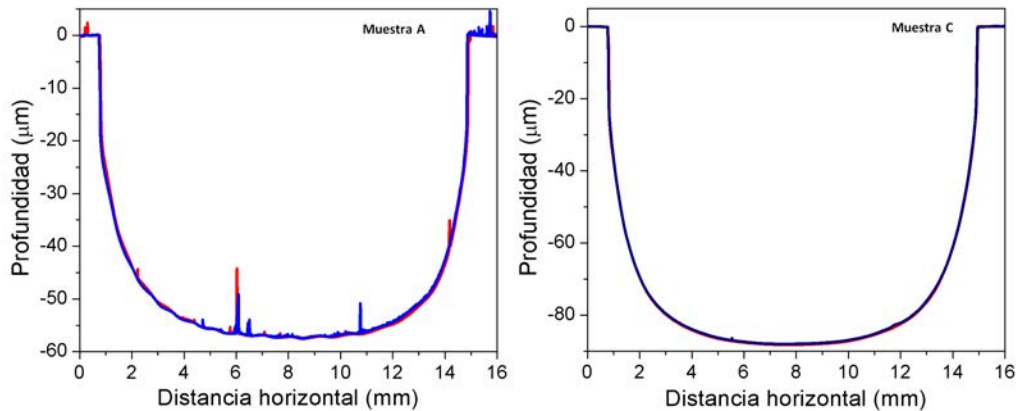


Figura 4.4: Perfiles de las muestras A y C, medido en direcciones perpendiculares.

4.2 Índice de refracción del SiP y Si cristalino

Un método que nos permite evaluar el índice de refracción de una capa o película delgada, es analizar su espectro de reflectancia como el de la Figura 4.5, en donde se presentan máximos y mínimos resultantes de la interferencia por las reflexiones múltiples

de la radiación incidente al propagarse a través de la película a diferentes longitudes de onda, por lo que se puede conocer su espesor óptico.

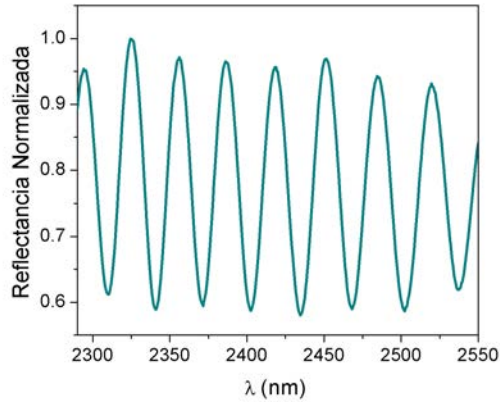


Figura 4.5: Patrón de interferencia para la monocapa de SiP de la muestra A, con una densidad de corriente aplicada $31.7mA/cm^2$ durante 1800 s.

El análisis se suele realizar a incidencia normal, pero por limitaciones del equipo solo se puede realizar a cierto ángulo de incidencia. Cuando el haz incidente interactúa con la película parte de él se transmitirá y parte será reflejado, esto sucede porque la luz que viaja de un medio con índice de refracción n_0 , se encuentra con una película delgada con índice de refracción n . En el caso de la capa de SiP la luz viaja a través del aire ($n_0 = 1$), posteriormente entra en contacto con la superficie de la capa de SiP, esta actúa como un interferómetro de Faby-Perot con la luz reflejada desde las interfaces aire/SiP y SiP/Sustrato de Si. De la separación que hay entre los máximos o mínimos se puede determinar el camino óptico nd donde n es el índice de refracción efectivo de la capa porosa y d el espesor de esta, la Figura 4.6 es un esquema de como se propaga la luz por la capa de SiP.

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

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

Las expresiones para los máximos consecutivos son:

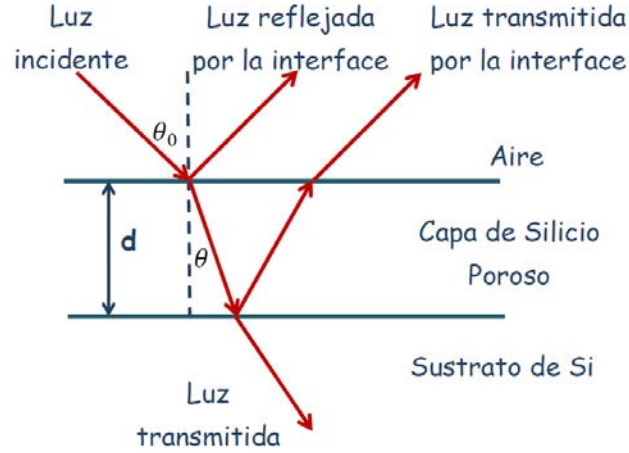


Figura 4.6: Diagrama esquemático de la reflexión de un haz de luz incidiendo a un ángulo θ_0 sobre una monocapa de SiP con índice de refracción n y espesor d .

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

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

de estas dos expresiones se obtiene

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

tomando en cuenta que el ángulo de incidencia puede ser cualquiera θ_0 , y aplicando la ley de Snell,

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

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

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

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

4.3 Teoría del medio efectivo en monocapas de SiP

Debido a las diversas aplicaciones que tiene el silicio poroso, su aspecto económico y la simplicidad de fabricación lo hace un material atractivo, por ejemplo el índice de refracción de la capa de SiP se puede controlar con alta precisión. Las variaciones en el índice de refracción dependen de la porosidad del material por medio de la densidad de corriente aplicada. Un medio poroso presenta diferentes propiedades ópticas que el mismo material en bulto. Si el tamaño de las características (tamaño de poro) es mucho menor que la longitud de onda del campo electromagnético incidente, el campo se propaga en el medio poroso con una función dieléctrica efectiva. Esta función dieléctrica efectiva depende de las funciones dieléctricas del material en bulto y del material dentro de los poros, en una proporción controlada por la porosidad.

En el caso del Silicio al aumentar la porosidad, el volumen de silicio cristalino ($n_{Si} = 3.5$) disminuye, y el volumen del aire introducido aumenta ($n_{aire} = 1$), por lo que el medio poroso n_{SiP} tendrá un valor más cercano a 1. Un valor bajo de porosidad tiene el efecto contrario, es decir, el índice de refracción tiende al del silicio cristalino.

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

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

El modelo de Bruggeman esta descrito por la siguiente expresión:

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

donde la fracción de volumen del material i dentro del medio poroso se define por f_i , ε_i es

la función dieléctrica del material infiltrado y ε_{eff} la función dieléctrica efectiva. Para el caso del silicio poroso donde sus poros están llenos de aire

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

donde P es la porosidad del material, ε_{aire} , ε_{Si} y ε_{eff} son las funciones dieléctricas del material en la matriz (Si), del material contenido dentro de los poros (aire/vacío) y del medio efectivo (SiP) respectivamente.

La función dieléctrica relativa en medios dispersivos se define como $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ y su relación con el índice de refracción complejo $\eta = n + ik$ es a través de $N = \sqrt{\varepsilon}$, donde la permeabilidad magnética es $\mu = 1$ ya que los materiales no son magnéticos. Considerando solo la parte real y para la región en donde no hay absorción del medio $k \ll n$ se obtiene que $n = \sqrt{\varepsilon}$.

Las funciones dieléctricas e índice de refracción se toman de la literatura. Para el aire se utiliza un valor constante de 1, tanto para la función dieléctrica como para el índice de refracción. La función dieléctrica del silicio cristalino está en función de la longitud de onda de la radiación incidente mediante la ecuación de Cauchy y para el SiP mediante el espectro de reflectancia que presenta máximos y mínimos como resultado de interferencia por las reflexiones múltiples de la radiación incidente al propagarse a través de la película a diferentes longitudes de onda.

4.4 Caracterización acústica

La caracterización acústica de las muestras de SiP se hizo mediante un arreglo que está conformado por un analizador de redes vectoriales (VNA) R&SZVL3, un par de transductores piezoeléctricos, un arreglo de posicionadores micrométricos y dos microscopios ópticos ortogonales. Para poder medir la respuesta de transmisión acústica de una muestra, se colocó está entre los transductores piezoeléctricos, uno de ellos emite la señal y el otro la recibe haciendo la función de detector. La frecuencia central en la que operan es de $1.1GHz$ con un ancho de banda de $500MHz$. Los transductores están recubiertos por una capa piezoeléctrica de ZnO que permite convertir el impulso eléctrico en un impulso mecánico que posteriormente será transmitido a una pila de Si cristalino con espesor de $520\mu m$, la cual a su vez tiene un revestimiento antirreflejante de SiO_2 . Las ondas ultrasónicas generadas por los transductores se transmiten a través de una sección transversal cuadrada de $200\mu m^2$.

Para poder asegurar que la incidencia de las ondas acústicas sea normal a las capas de SiP la superficie frontal de cada transductor es alineada paralelamente a la superficie de la muestra mediante el uso de los microscopios ortogonales, evitando así el tener ondas transversales que exciten al SiP. Debido a la gran diferencia de impedancia que hay entre el Si cristalino y el aire se pone una sustancia líquida entre el transductor y la muestra, que sirve como acoplamiento entre estos dos medios. Este líquido puede ser agua o una mezcla de In-Ga eutéctica, entre mayor sea la densidad del líquido habrá menos pérdida en intensidad de la señal. No se detectó penetración del In-Galio eutéctica y el agua los poros, ya que al comparar las velocidades del medio al cambiar de un líquido a otro no se presentan cambios. Sin embargo, si se usa algún solvente como líquido de acoplamiento este hace que cambie la velocidad en la capa de SiP, ya que las propiedades físicas de estos líquidos permiten que puedan infiltrarse dentro de los poros, además la intensidad de la señal se ve disminuida a comparación con la obtenida del agua o el In-Galio eutéctica. Entre los transductores y la muestra debe haber una pequeña separación de unos cuantos micrómetros para evitar dañar a la muestra de SiP o a la pila de Si cristalino del transductor. Mediante unos posicionadores micrométricos se controla la distancia entre los transductores y la muestra.

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

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

poder ver las interacciones de la onda acústica a través del medio.

Para compensar los efectos de dispersión debido a desajustes de impedancia, se llevó a cabo una calibración completa del sistema usando el *kit* de calibración proporcionado por el mismo fabricante. En la Figura 4.7 se muestra el espectro acústico en el dominio de la frecuencia y después de emplear el algoritmo de la transformada rápida de Fourier se muestra la respuesta equivalente en el dominio del tiempo del parámetro de transmisión S_{21} para los transductores colocados uno frente al otro y acoplados a través de una delgada capa de líquido (agua). Esta medición se llevó a cabo utilizando un ancho de banda de muestreo de 400Hz y una potencia en la fuente de dBm .

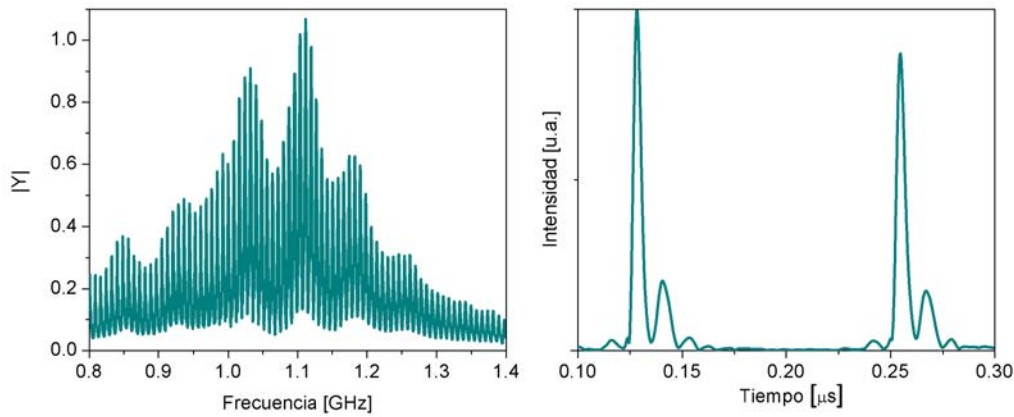


Figura 4.7: Espectro acústico en el dominio de las frecuencias de los transtuctores sin muestra, solo con el líquido de acoplamiento agua.

4.5 Transmisión acústica dependiente de la porosidad

En los recientes años ha sido de interés los materiales porosos, ya que las propiedades físicas que poseen son diferentes a las de en bulto. Estos materiales se pueden encontrar en la naturaleza como son las rocas, madera o en materiales sintéticos como los cerámicos, aerogels a lo cuales se les pueden optimizar sus propiedades para tener aplicaciones específicas. El SiP es uno de los materiales que se pueden sintetizar con determinadas características físicas con solo sintonizarlas, como es el control del índice de refracción con la porosidad, teniendo aplicaciones en dispositivos ópticos, y las propiedades elásticas y acústicas de la porosidad.

Existen varios métodos que determinan las propiedades elásticas y acústicas de tal forma que se puedan conocer los coeficientes de elasticidad, módulo de Young y la velocidad acústica en función de la porosidad. Estos métodos son, la microscopia acústica, micrografía, dispersión de Brillouin, difracción de rayos X, interferometría de laser ultrasónico. La dependencia de la velocidad de propagación con la porosidad se determina por un proceso similar al utilizado para determinar la porosidad por mediciones ópticas: utilizando múltiples reflexiones en monocapas de SiP de ondas acústicas. Las múltiples reflexiones surgen debido a los contrastes de impedancia en las interfaces dentro de la muestra con el medio circundante. Cuando una onda elástica se propaga por un medio y encuentra una interfaz, parte de la onda incidente se transmite y parte de ella se refleja como resultado del cambio de impedancia de los medios, por lo que la onda se someterá a múltiples reflexiones dentro de la capa del sistema. La onda acústica se verá reducida en amplitud de la señal de transmisión debido a las diferencias en la impedancia de los componentes del sistema. En un inicio la onda se propagara en el líquido de acoplamiento, parte de la onda será reflejada y parte será transmitida. Posteriormente pasara a la capa de SiP, sustrato de Si y de nuevo al líquido de acoplamiento, lo que genera que haya pérdidas por dispersión.

Todas la muestras son monocapas y las mediciones son similares a lo mostrado en la Figura 4.8. Cada pico que aparece en el espectro de transmisión corresponde a las múltiples reflexiones dentro del sistema que se está midiendo. Mediante la identificación del origen de cada pico y calculando la diferencia de tiempo entre el pico principal y los consecutivos, se pueden encontrar la velocidad de la onda longitudinal a través de cada capa. El pico más intenso corresponde al tiempo que le toma a la señal transmitirse directamente a través del sistema, en el caso de la Figura, este corresponde a t_0 190ns. Los picos posteriores se retrasan debido a una o más reflexiones dentro de la capa de líquido de acoplamiento, en la capa porosa, el sustrato de Si o en las capas de los transductores.

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

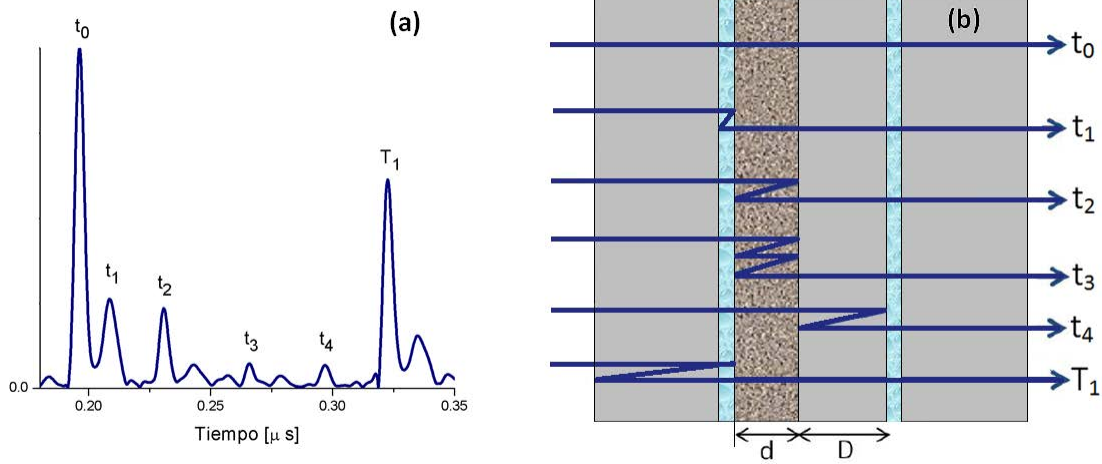


Figura 4.8: (a) Amplitud de la señal transmitida en el dominio del tiempo, los tiempos indicados en (a) corresponden a las trayectorias representadas esquemáticamente en (b).

una capa) a través de:

$$v_L = \frac{2d}{\Delta t} = \frac{2d}{t_2 - t_0} \quad (4.14)$$

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

$$v_{L0} = \frac{2D}{\Delta t} = \frac{2D}{t_4 - t_0} \quad (4.15)$$

De esta manera es cómo podemos conocer la velocidad con la que se propaga la onda acústica en la capa porosa, independientemente del fluido que este infiltrado en los poros, en nuestro caso, aire, etanol o etilenglicol.

Capítulo 5

Resultados, análisis y discusión

Como se mencionó en el capítulo 4 se llevó la caracterización óptica para determinar el índice de refracción asociado a la porosidad y características morfológicas de las monocapas de SiP para posteriormente realizar el análisis acústico. Las tres muestras fabricadas se obtuvieron aplicando una corriente de $50mA$ a diferentes tiempos de exposición al ataque electroquímico, de esta manera la porosidad entre ellas es similar y solo varía el espesor de la monocapa de SiP, la concentración del electrolito es de 1 : 1 HF:Etanol para las tres muestras, tomando en cuenta el tipo de oblea se obtiene un tamaño de poro de $\sim 20nm$, Tabla 5.1.

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

Tabla 5.1: Datos experimentales de las muestras obtenidos por reflectancia y gravimetría.

La porosidad obtenida del modelo de Bruggeman una vez determinado el índice de refracción calculado a partir del espectro de reflectancia del SiP se comparó con los obtenidos por gravimetría donde se ve una variación entre ellos. De los resultados experimentales muestran que para el caso óptico se tiene una variabilidad del 15% mientras que para el caso de gravimetría es solo del 6%. Es bien sabido que la estimación de la porosidad de una muestra homogénea es mejor calculada mediante los métodos ópticos [59], ya que en el caso de la medición de gravimetría es una relación de masas de antes y después de tener

la capa porosa, en las que se pueden tener errores al tomar la medición o que la balanza analítica a este nivel de medición tenga una gran variabilidad. La rugosidad que hay en la interfaz de SiP-Si y la variación de porosidad presente en la monocapa son detectados por el método óptico, aunque la longitud de onda de luz que incide al medio es mayor que el tamaño de los poros si se percibe las imperfecciones existentes en la interfaz. La variación de porosidad es consecuencia de tener tiempos largos de exposición al ataque electroquímico, hay degradación del electrolito Etanol:HF. Posteriormente usaremos la técnica acústica para determinar la porosidad promedio de las muestras sintetizadas.

5.1 Transmisión Acústica

Para el análisis teórico se empleó las expresiones de las velocidades rápida y lenta que propone la teoría de Biot, posteriormente se compara con los espectros de transmisión acústica en el dominio del tiempo. Varios grupos de investigación han hecho uso de la teoría de Biot agregando algunas hipótesis para casos particulares. Considerando el límite en donde la estructura porosa es mucho más rígida que el fluido, Johnson [30] propone una simple relación de las cuales se pueden derivar las velocidades de onda rápida y lenta, posteriormente Mézière [40] expresa la ecuación de la velocidad rápida en terminos de la velocidad en seco V_{dry} :

$$V_{fast} = \frac{V_{dry}^L}{\sqrt{1 + \frac{\phi \rho_f}{(\phi-1)\rho_s(1-\alpha^{-1})}}} \quad (5.1)$$

$$V_{slow} = \frac{V_{fluid}}{\sqrt{\alpha}} \quad (5.2)$$

donde ϕ es la fracción del fluido en el sólido, ρ_f y ρ_s son las densidades del fluido y del sólido, V_{fluid} es la velocidad del fluido infiltrado y V_{dry}^L es la velocidad acústica longitudinal de la muestra en seco, sin fluido dentro de los poros. Finalmente α es un parámetro geométrico llamado tortuosidad, la cual es independiente del material del medio poroso pero depende de la microarquitectura de la estructura porosa. Retomando las expresiones de la velocidad rápida de la teoría de Biot

$$V_{fast}^L = \left(\frac{K_{dry} + \frac{4}{3}N_{dry}}{(1-\phi)\rho_s + (1-\alpha^{-1})\phi\rho_s} \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

donde K_{dry} y N_{dry} son el módulo de compresibilidad y el módulo de corte de la estructura porosa en seco, sin fluido. La hipótesis de cuando el fluido esta presente en los poros, la rigidez de la estructura porosa es muy grande de tal forma que $K_{dry} \gg K_f$ y $N_{dry} \gg K_f$, K_f es el módulo de compresibilidad del fluido. Considerando que $\rho_f = 0$ se deduce que la velocidad longitudinal en seco V_{dry}^L se expresa como:

$$V_{dry}^L = \sqrt{\frac{K_{dry} + \frac{4}{3}N_{dry}}{(1 - \phi_s)\rho_s}} \quad (5.4)$$

que sería el caso de que no tuvieramos fluido infiltrado. Ahora comparando la ecuación (5.3) con la (5.4) se obtiene que la velocidad rápida en términos de la velocidad en seco

$$V_{fast} = V_{dry}^L \sqrt{\frac{(1 - \phi)\rho_s}{(1 - \phi)\rho_s + \phi\rho_f(1 - \alpha^{-1})}} \quad (5.5)$$

despejando la V_{dry}^2 tomando en cuenta que la tortuosidad es $\alpha > 1$ entonces $1/\alpha \leq 1$

$$V_{fast}^2 \left[1 + \frac{\phi\rho_f}{(1 - \phi)\rho_s} \right] = (V_{dry}^L)^2 \quad (5.6)$$

y considerando que $\rho_s \gg \rho_f$, se obtiene que

$$V_{dry} \sim V_{fast}^{aire} \quad (5.7)$$

La velocidad en seco V_{dry}^L la podemos obtener de la transmisión acústica experimental de cada una de las capas de SiP cuando los poros están infiltrados por aire, esta aproximación la hacemos ya que se satisface la condición anterior, la $\rho_{aire} \ll \rho_{Si}$.

La diferencia de impedancia acústica de los medios determina si la onda acústica se transmita o se refleje debido al gran contraste entre ellos, recordando los términos que definen a la impedancia acústica $Z = \rho V$, donde V es velocidad y ρ la densidad de masa. En el SiP, la densidad depende de la porosidad ϕ como $\rho = \rho_0(1 - \phi)$, donde ρ_0 es la densidad del material en bulto, así mismo la velocidad de la onda acústica depende de la porosidad y se expresa como [57, 58, 61],

$$V = V_{L0}(1 - \phi)^n \quad (5.8)$$

$$V = V_{T0}(1 - \phi)^m$$

Esto siempre y cuando los poros estén llenos de aire; n y m son constantes empíricas obtenidas ajustando resultados experimentales, generalmente estos parámetros dependen de la morfología de la muestra la cual depende del grado de dopaje del sustrato de Si, V_{L0} y V_{T0} son las velocidades longitudinal y transversal del Si cristalino, respectivamente. El valor reportado en la literatura para la velocidad longitudinal acústica en el silicio cristalino en la dirección (100) es $V_0 = 8.43 \text{ km/s}$ y para la constante $n \geq 0.50$.

En nuestro caso solo se tiene el modo longitudinal ya que las ondas acústicas se propagan a través del líquido de acoplamiento a una incidencia normal. Retomando la consideración que se hizo anteriormente para la ecuación (5.7) podemos relacionar la expresión de la velocidad acústica obtenida experimentalmente ecuación (5.8), de esta forma podemos determinar la V_{fast} .

$$V_{dry}^L = V_{fast} = V \quad (5.9)$$

Una vez realizada la transmisión acústica con los poros llenos de aire se procedió a infiltrar a las muestras con etanol y con etilenglicol por separado, se escogieron estos fluidos debido a las propiedades físicas permiten la infiltración en las capas porosas [62]. En la Figura 5.1 se muestran los espectros en el dominio del tiempo obtenidos experimentalmente de las muestras A, B, C con sus poros llenos de aire, el tiempo de llegada de la onda transmitida es diferente para cada una de las muestras (primer pico de mayor intensidad) ya que depende de la distancia en que estén posicionados los transductores de la muestra.

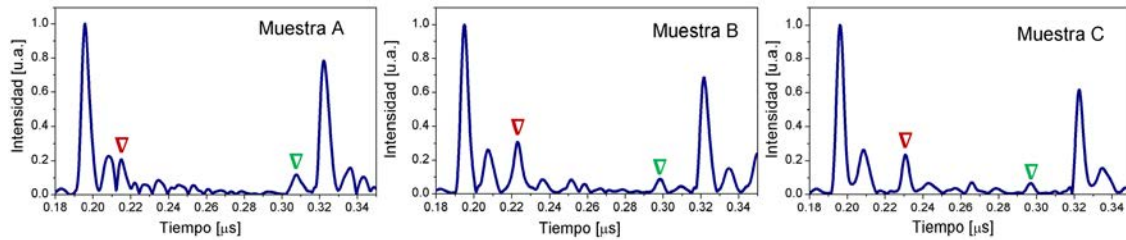


Figura 5.1: Espectros obtenidos experimentalmente de la transmisión acústica de las muestras A, B y C, los poros están llenos de aire. El tercer pico ∇ (rojo) corresponde al de la muestra mientras que el de ∇ (verde) es del sustrato. Se puede observar un ligero corrimiento del pico correspondiente a la capa porosa conforme se aumenta el espesor. A partir de estos resultados se estima el valor de la V_{dry} .

Después de que se infiltraron las muestras se comparó la respuesta entre ellas Figura 5.2 y se estimó teóricamente el valor de la porosidad y del parámetro n mediante la matriz de transferencia MMT y la expresión de la velocidad rápida de la teoría de Biot, dando como resultado $\phi = 0.52$ y $n = 0.57$, cabe mencionar que otros autores han reportado que el valor de n oscila entre los 0.56 a 0.58, de esta forma podemos corroborar que lo calculado es correcto.

En la Figura 5.2 se muestra el espectro obtenido experimentalmente (línea continua azul) y se sobrepone el calculado teóricamente mediante la teoría de Biot (líneas punteadas) y la MMT, para ello se toma en cuenta las propiedades físicas de los medios como es la densidad y velocidad acústica, por consiguiente se puede estimar los picos de las reflexiones correspondientes a cada uno de los medios. En esta figura la línea punteada de color negro corresponde a la trayectoria directa de la onda acústica al transmitirse por el sistema (transductores, capa de SiP, sustrato de Si y capa de recubrimiento de los transductores), la línea roja corresponde al retraso temporal que tiene la onda al tener una reflexión en la capa de recubrimiento de los transductores, las líneas grises corresponden al retraso temporal de la onda al ser reflejada en la capa de SiP, primera y segunda reflexión, finalmente la línea verde corresponde a la reflexión que tiene la onda al propagarse por el sustrato de Si. La capa del líquido de acoplamiento no es posible determinarla en el espectro ya que es muy delgada y la señal correspondiente a ella es apantallada por los demás picos. Conforme aumenta el espesor de la muestra el pico correspondiente (línea punteada gris) tiene un retraso temporal mayor, como se puede observar en la Figura 5.2, sin embargo la línea roja siempre está a al mismo retraso temporal no importando el tipo de líquido se haya utilizado ni el tipo de muestra.

Comparando las velocidades del SiP con aire, etanol y etilenglicol se observa que conforme se aumenta la densidad del fluido infiltrado la velocidad acústica tiende a disminuir Figura 5.3, debido a que el SiP es un medio compuesto (fase sólida y fluido) presentara propiedades distintas a las que tienen por separado sus componentes. Si la longitud de onda con la que se analiza el medio es mayor al tamaño de los poros, se puede emplear la teoría de medio efectivo. Recordando como es la expresión general de la velocidad acústica $V = \sqrt{\text{propiedad elástica}/\text{propiedad inercial}}$, donde la propiedad inercial es la densidad, para el caso de un medio compuesto la densidad efectiva es $\rho_{eff} = (\phi - 1)\rho_s + \phi\rho_f$. En la Tabla 5.2 se muestran las características del sistema y las velocidades obtenidas en la capa de SiP dependiendo del fluido infiltrado.

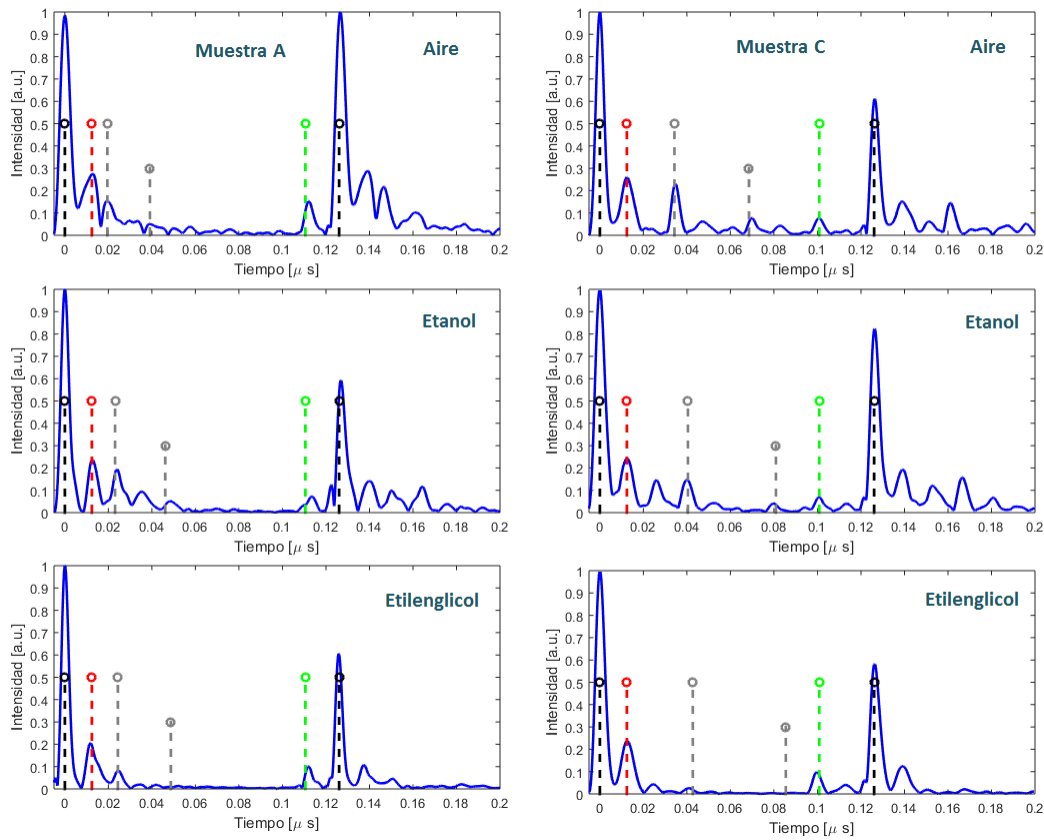


Figura 5.2: Espectros acústicos obtenidos experimentalmente comparados con lo obtenido con la teoría de Biot (líneas punteadas), se observa que el pico correspondiente a la capa porosa (línea gris) tiene un retraso de tiempo mayor conforme aumenta la densidad del fluido infiltrado (aire, etanol, etilenglicol).

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

Tabla 5.2: Propiedades físicas de los medios por los que se propaga la onda acústica.

Por otro lado tomando en cuenta la relación a la que se llegó anteriormente ecuación (5.9), la ecuación de Biot (5.3) se realiza el cálculo y se grafica (línea negra continua) y se

compara con lo obtenido experimentalmente (líneas azules) Figura 5.3, donde se grafica la velocidad acústica respecto a la densidad del fluido, se observa que la teoría de Biot para la onda rápida presenta la misma tendencia con lo medido experimentalmente. En el cálculo se incluyó la estimación de la toruosidad a partir de la expresión (5.5) ya que se conocían los demás parámetros, para ello se propuso un rango de porosidades que podrían tener las muestras 48 – 58%, y el que mejor ajusto con los datos experimentales fue el de 52% con un valor para $1/\alpha$ de -0.02 donde α es la toruosidad; recordando que la teoría propone que este parámetro debe ser $\alpha > 1$ podemos intuir que no estamos cumpliendo las condiciones que propone la teoría para que se pueda propagar la onda lenta, posiblemente sea porque la capa de SiP está pegada al sustrato de la muestra haciendo que no haya una intercomunicación entre la salida de los poros y el líquido. Sin embargo si es posible determinar la onda rápida.

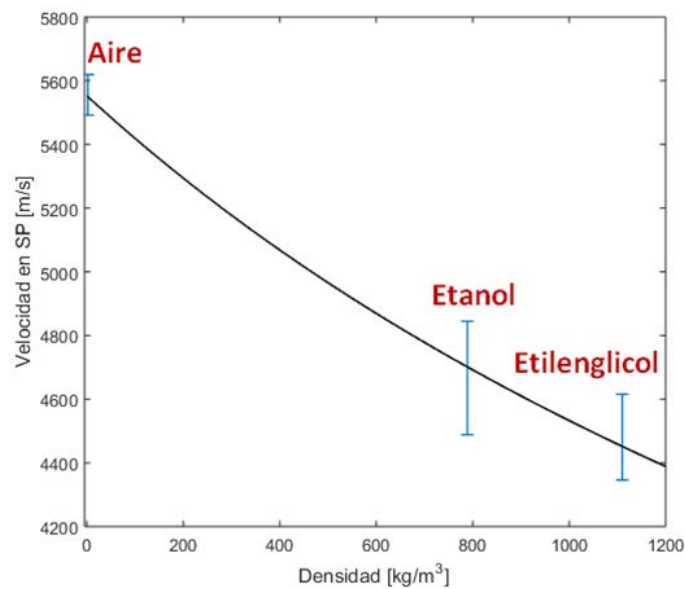


Figura 5.3: Variación de la velocidad acústica conforme aumenta la densidad del fluido infiltrado en las muestras A, B y C.

La transmisión acústica y la distribución de la intensidad del campo se calculan mediante el MMT, incluyendo el efecto de la muestra (SiP-Sustrato de Si), los transductores (pilas de Si cristalino de $\sim 520\mu m$), el recubrimiento de los transductores ($\sim 37\mu m$) y la capa de líquido de acoplamiento ($\sim 9\mu m$), estas mediciones se realizaron con agua, etanol y etilenglicol. De esta forma se obtuvo la evolución temporal de un pulso gaussiano a través del

sistema (transductores, recubrimiento, capa de líquido de acoplamiento, capa porosa SiP, sustrato Si, transductor) Figura 5.4. La frecuencia central del pulso gaussiano corresponde con el que se hicieron las mediciones de transmisión de las muestras $1GHz$. En esta figura se observan las múltiples reflexiones debido al cambio de impedancia de las capas, cabe señalar que los tiempos de llegada de la onda en trayectoria directa son similares a los obtenidos experimentalmente ($\sim 0.25\mu s$), esta variación se debe a la distancia que hay entre los transductores y la muestra puede variar entre una medición y otra, solo es una estimación del espesor promedio.

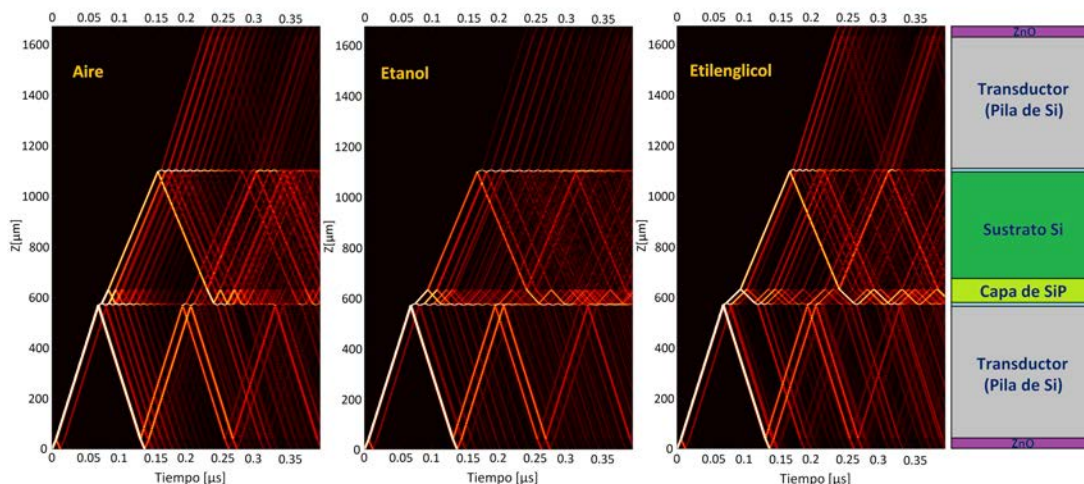


Figura 5.4: Transmisión de la onda acústica en la muestra A, se observa la múltiples reflexiones de la onda a través de la capa de SiP.

Por el mismo método se obtuvieron los datos de reflectancia/transmitancia de la estructura porosa con cada uno de los fluidos infiltrados. En la Figura 5.5 se muestra la distribución del campo de desplazamientos como función de la posición y la frecuencia obtenida, en ella se aprecia los puntos en donde hay una concentración del campo de desplazamientos (zonas claras) y en donde casi no lo hay (zonas oscuras), no se observa gran cambio ya que se tienen monocapas a diferencia de que si se tuviera una estructura multicapa [63], no hay cambio significativo cuando se cambia fluido infiltrado.

En este trabajo se sintetizaron tres muestras con diferentes grosores con porosidades similares y se les infiltró tres fluidos (aire, etanol, etilenglicol). De este modo se obtuvieron 9 mediciones experimentales y por medio de la teoría de Biot se ajustó la onda

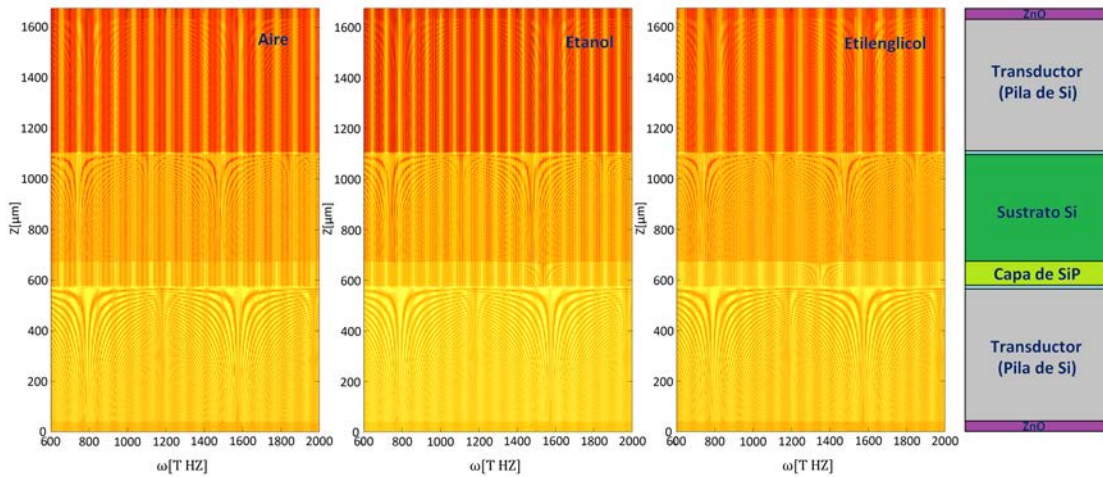


Figura 5.5: Cálculo teórico utilizando la MMT para la muestra C, se muestra la distribución del campo de desplazamientos como función de la posición y la frecuencia.

rápida a los datos experimentales teniendo buen acuerdo. Del mismo modo se obtuvieron valores congruentes de la porosidad y el coeficiente n . Con respecto a la debatida existencia de la onda lenta, en nuestro caso no fue posible encontrarla experimentalmente debido a que el valor geométrico calculado no está dentro del rango predicho por la teoría de Biot. Por consiguiente proponemos las siguientes hipótesis para lograr observar el segundo modo longitudinal:

El sustrato que soporta al SiP interfiere en la medición, puesto que una de las condiciones que describen a un medio poroso es que no haya barrera física en las salidas de los poros.

O que posiblemente las rugosidades existentes en la interfaz SiP-Si interfieran en la medición.

Con esto podemos concluir que la teoría de Biot reproduce con exactitud la onda rápida y con respecto a la onda lenta no podemos afirmar ni negar su existencia. Sin embargo se requiere un estudio más minucioso al respecto, posiblemente será conveniente tomar las siguientes consideraciones:

Fabricar monocapas con el mínimo de rugosidades en la interfaz y una porosidad homogénea para toda la capa, así mismo incrementar el tamaño de los poros.

Desprender la capa de SiP del sustrato, de esta forma podríamos asegurar que los poros no estarán sellados y habrá intercomunicación entre ellos mediante el fluido.

Variar gradualmente la densidad del fluido infiltrado, hasta que el medio nos lo permita.

Con estos cambios y tomando en cuenta que el análisis es en el rango de ultrasonido se podrán propagar las dos ondas (rápida y lenta). De esta forma será posible ratificar o rechazar la existencia de la onda lenta, la cual ha sido predicha hace más de 60 años y a la fecha hay pocos reportes experimentales donde ha sido observada.

Capítulo 6

Conclusiones

En los capítulos previos se presentaron los resultados de la caracterización de las monocapas de SiP que se fabricaron durante el desarrollo de este trabajo, se mencionó la técnica por la que se crecieron las muestras para después poder analizarlas en la región ultrasónica con frecuencias en el orden de los GHz. La técnica de fabricación fue por anodización electroquímica de obleas Si p^{++} y una relación volumétrica de etanol y ácido fluorhídrico 1:1. Se realizó el análisis acústico teórico mediante la MMT, incluyendo la expresión de la onda rápida de la teoría de Biot, donde se consideran las velocidades y densidades de los medios (sólido y fluido), de esta forma se determinó la densidad promedio de las tres muestras resultando ser similar al obtenido experimentalmente.

Las mediciones acústicas se realizaron con un par de transductores piezoeléctricos cuya respuesta está centrada alrededor de 1GHz. Se determinó la dependencia de la velocidad longitudinal del sonido con la porosidad en las tres monocapas (espesores de $50\mu m$, $80\mu m$ y $100\mu m$), la porosidad estimada teóricamente es de 52%; a través de transmisión acústica y el análisis de la respuesta en el dominio temporal, el valor de la velocidad longitudinal en el Si es de $8.443km/s$ y 0.57 para el parámetro de ajuste n , esto cuando las muestras contenían aire en sus poros. Con fluido en los poros se midió la transmisión acústica en donde se observó una dependencia de la velocidad con la densidad del fluido, tendiendo a disminuir la velocidad longitudinal acústica en la capa porosa conforme aumenta la densidad del líquido, comportamiento que describe la expresión de la velocidad rápida de la teoría de Biot al ser graficada. Los resultados teóricos y experimentales tienen buen acuerdo, ya que al comparar los espectros acústicos las posiciones temporales de los picos de llegada de la onda son iguales.

Al calcular teóricamente el término geométrico tortuosidad el resultado está fuera de los rangos que estipula Biot, por consiguiente no se pudo determinar la onda lenta. Haciendo un análisis de las razones por las que no se puede identificar este segundo modo longitudinal, posiblemente no estemos satisfaciendo las condiciones de un medio poroso, en el cual las salidas de los poros están libre sin ningún sello, de esta manera habría una intercomunicación entre ellos mediante el fluido infiltrado, para lograr que el medio SiP cumpla con esa característica deberíamos de desprender la monocapa, previamente se realizaría un análisis sistemático entre la variación de la porosidad y la densidad del fluido. Cabe señalar que la existencia del segundo modo longitudinal aun es un tema polémico ya que algunos autores [64,65] lo han podido identificar mientras que algunos otros en pruebas experimentales no se ha identificado [13]. Mediante métodos teóricos predicen la existencia de este segundo modo longitudinal (lento), por lo que aún queda mucho por trabajar y verificar si es que en este medio se logra observar.

Apéndice A

Nombre del apéndice

Contenido del apéndice...

Bibliografía

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

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

-
- [24] M. J. Sailor. Sensor applications of porous silicon-properties of porous silicon, L. Canham, Editor. Short Run Press Ltd.: Londres. (1997).
- [25] M. P. Stewart, J. M. Buriak. Chemical and biological applications of porous silicon technology. *Advanced Materials* (Weinheim, Ger.) **12**, 859 (2000).
- [26] Properties of porous silicon. Editado por Leigh Canham Dera, Malvern, UK. USA (1997).
- [27] H. F. Arrand, T. M. Benson, A. Loni, R. A. Fischer, M. G. Krueger. Solvent detection using porous silicon optical waveguides. *J. Luminescence* **80**, 119 (1999).
- [28] S. Dhanekar, S. Jain. Porous silicon biosensor: Current status. *Biosensors and Bioelectronics* **41**, 54 (2013).
- [29] A. Norris. The tube wave as a Biot slow wave. *Geophysics* **52**, 694 (1987).
- [30] D. L. Johnson. Equivalence between fourth sound in liquid He II at low temperatures and the Biot slow wave in consolidate porous media. *Appl. Phys. Lett.* **37**, 1065 (1980).
- [31] R. D. Stoll. In physics of sound in marine sediments. Editado por L. Hampton (Plenum, New York, 1974).
- [32] D. L. Johnson, P. N. Sen. Multiple scattering of acoustic waves with application to the index of refraction of fourth sound. *Phys. Rev. B* **24**, 2486 (1981).
- [33] J. O. Estevez, J. Arriaga, A. Méndez-Blas, V. Agarwal. Enlargement of omnidirectional photonic bandgap in porous silicon dielectric mirrors with a Gaussian profile refractive index. *Appl. Phys. Lett.* ———f94, 061914 (2009).
- [34] Z. Lazcano, J. Arriaga. High Quality Porous Silicon Multilayer Structures for Infra-red Applications. *Progress In Electromagnetics Research Symposium PIERS*, ISSN 1559-9450, 1404, (2013).
- [35] Z. Lazcano, G. N. Aliev, J. Arriaga. Experimental and theoretical demonstration of acoustic Bloch oscillations in porous silicon structures. *J. Appl. Phys.* **115**, 154505 (2014).

- [36] K.N. van Dalen. Multi-Component acoustic characterization of porous media. Springer Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Capitulo 2 (2013).
- [37] J. F. Allard. Propagation of sound in porous media, Modelling Sound absorbing materials. Springer Netherlands (1993).
- [38] M. A. Biot, D. G. Willis. The elastic coefficients of the theory of consolidation. *J. Appl. Mech.* **24** 594-601 (1957).
- [39] M. S. Diallo, E. Appel. Acoustic wave propagation in saturated porous media: reformulation of the Biot Squirt flow theory. *J. Appl. Geophysics.* **44**, 313-325, (2000).
- [40] F. Mézière, M. Muller, E. Bossy, A. Derode. Measurement of ultrasound velocity and attenuation in numerical anisotropic porous media compared to Biot's and multiple scattering models. *Ultrasonics.* **54**, 1146-1154 (2014).
- [41] D. L. Johnson, T. J. Plona. Acoustic slow waves and the consolidation transition. *J. Acoust. Soc. Am.* **72**, 559 (1982).
- [42] A. Uhler, J. R., Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. *The Bell System Technical Journal*, 333 (1955).
- [43] D. R. Turner. Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [44] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Igarashi. Formation and Properties of Porous Silicon and its Application. *J. Electrochem. Soc.: Solid-State science and technology.* **10**, 1351 (1975).
- [45] A. Janshoff, K. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S.Y. Lin, C. Gurtner, K. Moteshareei, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri. Macroporous p-Type silicon Fabry-Perot Layers. Fabrication, Characterization and Applications in Biosensing. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12108-12116 (1998).
- [46] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [47] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Porous Silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports.* **38**, 1-126 (2000).

- [48] N. Koshida, H. Koyama. Visible electroluminescence from porous silicon. *Appl.Phys.Lett.* **60**, 347 (1992).
- [49] C. Pickering, M. I. J. Beale and D. J. Robbins, Optical Properties of Porous Silicon Films. *Thin Solid Films.* **125**, 157 (1958).
- [50] C. Mazzoleni, L. Pavese. Application to optical components of dielectric porous silicon multilayers. *Appl. Phy. Lett.* **67**, 2983 (1995).
- [51] F. A. Harraz, A. A. Ismail, H. Bouzid, S. A. Al-Sayari, A. Al-Hajry, M. S. Al-Assiri. A capacitive chemical sensor based on porous silicon for detection of polar and non-polar organics solvents. *Appl. Surface Science* **307** 704-711 (2014).
- [52] Emily J. Anglin. Porous silicon in drug delivery devices and materials. *Advance Drug Delivery Review*, 60, 1266-1277 (2008).
- [53] V.Demontis, Porous Silicon Applications in Biotechnology, Ph. D. Thesis. Universit Degli Studi di Cagliari, 2006.
- [54] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G.Cullis, An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. *Journal of Crystal Growth* 73, 622-636 (1985).
- [55] G. X. Zhang. Porous Silicon:Morphology and Formation Mechanisms. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Number **90**, edited by C. Vayenas et al., Springer, New York, (2005).
- [56] M.Thönissen, M. G. Berger, S. Billat, R. Arens-Fischer, M. Krüger, H. Lüth, W. Theizz, S. Hillbrich, P. Grosse, G. Lerondel, U. Frotscher. Analysis of the depth homogeneity of p-PS by reflectance measurements. *Thin Solid Films* **297**, 92-96 (1997).
- [57] K. K. Phani, S. K. Niyogi, A. K. Maitra, M. Roychaudhury. Strength and elastic modulus of a porous brittle solid:an acousto-ultrasonic study. *Journal of Materials Science.* **21** 4335-4341 (1986).
- [58] G. N. Aliev, B. Goller, P. A. Snow.Elastic properties of porous silicon studied by acoustic transmission spectroscopy. *Journal Appl. Phys.* **110** (2011).

-
- [59] S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, G. Maiello, S. La Monica, G. Masini, E. Proverbio, A. Ferrari. Visual determination of thickness and porosity of porous silicon layers. *Thin solid films*. **297**, 97-101 (1997).
- [60] M.G. Berger, R. Arens-Fischer, M.Thönissen, M. Krüger, S. Billat, H. Lüth, S. Hilbrich, W. Theiss, P. Grosse. Dielectric filters made of PS: advantage performance by oxidation and new layer structures. *Thin solid films*. **297**, 237-240 (1997).
- [61] G. N. Aliev, B.Goller, D. Kovalev, P. A. Snow. Hypersonic acoustic mirrors and microcavities in porous silicon. *App. Phys. Letter*. **96**, 124101 (2010).
- [62] F.A.Harraz,A. A. Ismail, H. Bouzid, S. A. Al-Sayari, A. Al-Hajry, M. S. Al-Assiri. A capacitive chemical sensor based on porous silicon for detection of polar and non-polar organic solvents. *Appl. Surface Science*, **307** 704-711 (2014).
- [63] Z. Lazcano. Tesis Estudio de ondas elásticas y oscilaciones de Bloch en multicapas de silicio poroso. (2014).
- [64] D. M. J. Smeulders. Experimental evidence for slow compressional waves. *J. Eng. Mech*. **9** 908-917 (2005).
- [65] E. R. Hughes, T. G. Leighton, G. W. Petley, P. R. White, R. C. Chivers. Estimation of critical and viscous frequencies for Biot theory in cancellous bone. *Ultrasonics*. **41** 365-368 (2003).