

# ESPECTROS FTIR DE MODOS VIBRACIONALES EN MULTICAPAS DE SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO

## FTIR SPECTRA OF VIBRATIONAL MODES IN MULTILAYERS OF NANOSTRUCTURED POROUS SILICON

L.N. Acquaroli<sup>(1)\*</sup>, L.C. Lasave<sup>(1)</sup>, R.R. Koropecki<sup>(1)</sup>, R.D. Arce<sup>(1)</sup>, G. Priano<sup>(2)</sup> y F. Battaglini<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) - Universidad Nacional del Litoral (UNL) - CONICET. Güemes 3450 - (3000) Santa Fe - Santa Fe - Argentina.

<sup>(2)</sup> Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE) - Universidad de Buenos Aires (UBA) - CONICET. Pabellón 2, Ciudad Universitaria UBA - (C1428EHA) Buenos Aires - Argentina.

*e-mail: lnacquaroli@santafe-conicet.gov.ar*

Se presentan resultados de espectrometría de reflectancia a bajo ángulo, en la región infrarroja (IR) y visible (VIS), de multicapas de silicio poroso nanoestructurado (SPN). El estudio de los modos vibracionales de IR en multicapas de SPN está dificultado por los efectos de interferencia presentes en estas estructuras. La individualización y cuantificación de los picos de absorción IR se ve dificultada por estos efectos. Con el objeto de superar este problema, se diseñaron y fabricaron reflectores de Bragg distribuidos (RBD). Estos dispositivos poseen una respuesta óptica bastante plana en torno a la longitud de onda en la cual están centrados. Se muestra que centrando convenientemente el RBD en torno a la longitud de onda de un modo vibracional específico se facilita el estudio de la absorción IR. Por otro lado, se estudiaron los espectros de reflectancia de microcavidades que incluyen una resonancia en la banda de reflexión. Con este fin se prepararon multicapas centradas en el visible, las cuales fueron modificadas en su superficie con el propósito de incorporar distintos grupos funcionales, los cuales permitirán una posterior inmovilización de moléculas biológicas para su aplicación como biosensores. Se hicieron simulaciones numéricas que permiten observar la intensificación del campo eléctrico dentro de la cavidad para la energía de resonancia.

Palabras Claves: Silicio poroso nanoestructurado, dispositivos fotónicos, espectroscopía vibracional, biosensores.

Reflectance spectra of multilayers of nanostructured porous silicon (NPS) at low incidence angle in the infrared (IR) and visible (VIS) region are presented. The study of IR vibrational modes in NPS multilayer is strongly affected by the interference effects. These effects hinder the correct individualization and quantification of the IR absorption bands. In order to get over this problem distributed Bragg reflectors (DBR) were designed and prepared. The DBRs have a quite planar optical response around a given wavelength. Choosing the central wavelength of the DBR conveniently coincident with the wavelength corresponding to a given IR vibrational mode make easy the study of the absorption bands. On the other hand, the reflectance spectrum from microcavities that include resonance features in the visible range were studied. The prepared microcavities were modified on their surface for the purpose of incorporating several functional groups which will allow further immobilization of biological molecules for their application as biosensors. Numerical simulations were performed in order to show how the electric field profile inside the simulated microcavity is strongly intensified for the resonance energy.

Keywords: Nanostructured porous silicon, photonic devices, vibrational spectroscopy, biosensors.

### I. INTRODUCCIÓN

El silicio poroso nanoestructurado (SPN), compuesto por una red de nanocristales de silicio, es un material que presenta una gran superficie interna, la cual se encuentra en el rango de 200 a 500 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> <sup>(1)</sup>. Esta característica lo convierte en un buen candidato para el desarrollo de una amplia variedad de sensores, los cuales pueden emplearse en la detección de vapores, líquidos y moléculas biológicas <sup>(1,2)</sup>. El SPN puede obtenerse a bajo costo por métodos simples, compatibles con procesos de fabricación de circuitos integrados estándar <sup>(3)</sup>.

A efectos de conferir selectividad específica a los sensores que se fabrican con SPN se debe recurrir a la modificación química de su superficie. Existen

diferentes posibilidades de lograr esta modificación y una manera de controlar el proceso es por medio del estudio de la espectroscopia IR. La metodología implica hacer un seguimiento de los modos vibracionales correspondientes a ciertos enlaces químicos presentes en las muestras de SPN. Las muestras preparadas utilizando silicio de baja resistividad, presentan transmitancia nula en la región del IR. En consecuencia, trabajando en estas condiciones, la única opción factible para observar dichos modos es recurrir a la medición de la reflectancia de las muestras de SPN. Una dificultad que presenta este tipo de mediciones es que, debido a los fenómenos de interferencia que ocurren en las películas delgadas, los espectros están afectados por una línea de base compleja que dificulta la extracción de información concreta acerca de los modos en estudio.

En este trabajo se utilizaron reflectores de Bragg distribuidos (RBD) para estudiar modos vibracionales específicos, eliminando el inconveniente de las líneas de base presentes por efecto de la interferencia en las películas delgadas. Los RBD constituyen uno de los sensores ópticos más simples que se pueden construir con silicio poroso<sup>(4)</sup>. Estos dispositivos ópticos se fabrican alternando en forma periódica capas de materiales con índices de refracción diferentes, de forma tal que el camino óptico en cada capa sea el mismo. El espectro de reflectancia de este tipo de dispositivos, muestra una banda de reflexión muy alta alrededor de una longitud de onda correspondiente a cuatro veces el espesor óptico de cada una de las capas que lo conforman. El ancho de esa banda puede cambiarse eligiendo convenientemente los índices de refracción de las capas utilizadas. De este modo, es posible fabricar dispositivos fotónicos que posean una zona relativamente plana en la reflectancia con valores próximos al 100% en la región en que se presume o se sabe que existe algún modo vibracional.

Como etapa previa al estudio por medio de la espectroscopia IR se requiere lograr muestras estables, y capaces de funcionar como sensores. Con este fin se emplearon microcavidades ópticas, las cuales constan de una cavidad resonante (defecto) ubicada entre dos DBR. Este dispositivo incrementa notablemente la sensibilidad de las determinaciones de sensado debido a que sus espectros presentan una resonancia aguda dentro de la banda de reflexión. Para aplicaciones biomédicas de SPN, primero deben inmovilizarse biomoléculas sobre su superficie a través de diferentes conectores con grupos funcionales<sup>(5)</sup>. Además, se estudiaron dos métodos para la modificación de la superficie de silicio poroso con aminosilanos.

## II. MÉTODOS

### II.a. Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas por anodizado electroquímico de obleas de silicio monocristalino de 1-4 mΩcm de resistividad, orientada en la dirección (100). Para remover la capa superficial de óxido del silicio, se sumergieron los substratos durante 10 minutos en una solución de ácido fluorhídrico (50%) en agua desionizada en una proporción de 1:4 en volumen. El anodizado se realizó empleando una celda de Teflon® cuyo cátodo es un alambre de platino y cuyo ánodo está constituido por el propio substrato de silicio. Se utilizó una solución de etanol absoluto y ácido fluorhídrico (50%) en una proporción de 2:1 en volumen. Como la porosidad del SP depende de la corriente de anodizado, la multicapa que constituye el RBD se generó variando la misma de forma periódica. Estas variaciones se hicieron controlando una fuente de corriente mediante una computadora. Se efectuaron 4 períodos de anodizado de 12.4/124 mA/cm<sup>2</sup>, a fin de obtener un RBD de 8 capas. Los tiempos para cada corriente de anodizado se determinaron a partir de los espectros de interferencia obtenidos en la región del IR y NIR para capas simples preparadas en idénticas condiciones. A

los efectos del cálculo se supuso un índice de refracción constante y un coeficiente de extinción pequeño para esta región. Los valores obtenidos para la velocidad de crecimiento medida en términos del camino óptico fueron comparables con los que se obtienen a partir de los espectros de interferencia correspondientes a la región visible<sup>(2)</sup>.

A fin de estudiar los dos métodos de funcionalización, se construyeron microcavidades ópticas centradas en 600 nm con un defecto de alta porosidad, con espesor óptico de  $\lambda/2$ , separando dos reflectores de Bragg con cuatro pares de capas cada uno. La metodología empleada fue igual a la usada para preparar los reflectores de Bragg<sup>(6)</sup>. Las condiciones de anodizado se detallan a continuación en la Tabla 1.

TABLA 1: CONDICIONES DE ANODIZADO PARA LA PREPARACIÓN DE MICROCAVIDADES DE SPN

Descripción	Densidad de corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	Tiempo [segundos]
DBR superior (4 períodos)	128	2.34
Defecto	12.4	9.79
DBR inferior (4 períodos)	128	4.68
	12.4	9.79
	128	2.34

### II.b. Modificación de las muestras

Los RBD fueron modificados en un solo paso, en el cual la oxidación y la aminosilanzación del SPN ocurren en simultáneo. Los reactivos se prepararon del siguiente modo: 125 μL de 3-aminopropil-(trietoxi)silano (APTES) y 25 μL de Trietilamina (TEA) se agregaron a 2.4 mL de tolueno. Se incubaron las muestras de SP en dicha solución durante 30 minutos. Al cabo de ese tiempo, las muestras fueron enjuagadas con tolueno y etanol, y secadas bajo flujo de N<sub>2</sub>. La reacción de modificación se muestra en el esquema de la Fig. 1a.

Las microcavidades fueron modificadas empleando dos procedimientos diferentes de silanización. La modificación en un paso, es la misma que la aplicada para los RBD. La modificación en dos pasos, consistió en: oxidación química con peróxido de hidrógeno 30% por 48 hs a temperatura ambiente, seguida por enjuague con agua desionizada y secado bajo flujo de N<sub>2</sub>. A

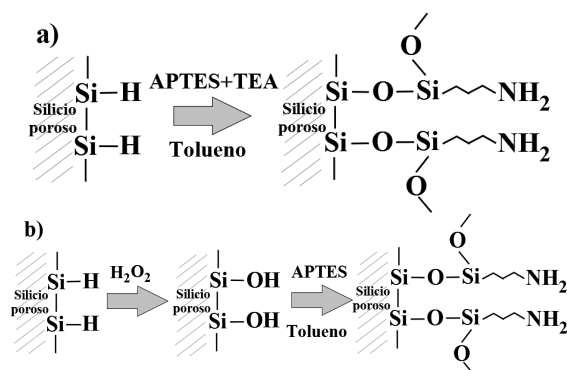


Figura 1: a) Método de funcionalización en un paso. b) Método de funcionalización en dos pasos.

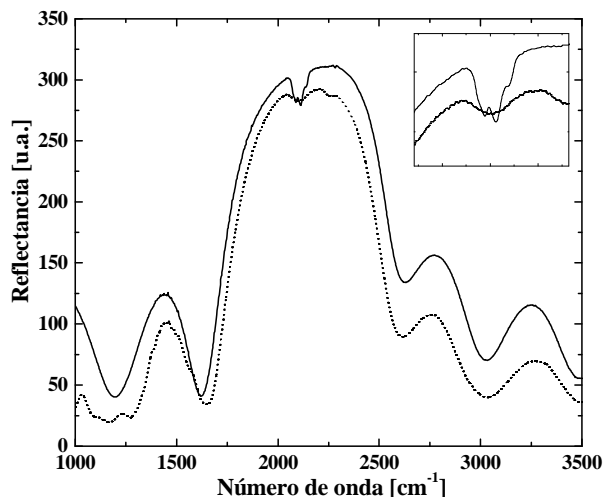


Figura 2: Espectros IR de un DBR centrado en  $2100\text{ cm}^{-1}$  antes (línea llena) y luego de la silanización (línea punteada).

continuación, las muestras ya oxidadas se incubaron a temperatura ambiente con una solución de APTES 5% en tolueno por 30 minutos. Luego, todas las muestras fueron incubadas 12 horas con anhídrido succínico ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ ) 205 mM en dimetilsulfoxido (DMSO). Seguidamente se enjuagaron con DMSO y agua desionizada. El secado se realizó con corriente de nitrógeno. Finalmente, se efectuaron lavados con tolueno y secado en estufa por 20 minutos a  $120^\circ\text{C}$  (ver Fig. 1b).

Los espectros de reflectancia en el rango visible se obtuvieron utilizando un espectrómetro NOVASPEC II, mientras que los espectros en el rango IR se midieron con un espectrómetro Perkin Elmer RX FT-IR. Para la medición de la reflectancia se construyeron dos accesorios de reflexión adaptables a cada equipo mencionado con ángulos de incidencia menores que  $12^\circ$ .

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figs. 2 y 3 muestran los espectros de reflectancia

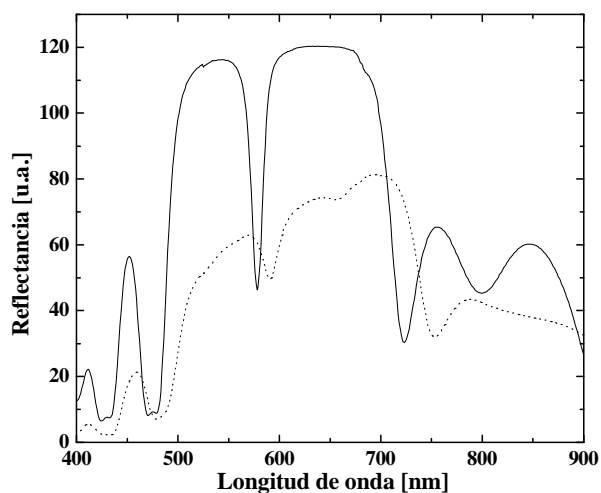


Figura 4: Espectros de reflectancia de una microcavidad antes (línea llena) y luego de ser funcionalizada con TEA+APTES+An. Succínico (línea punteada) siguiendo el método en un paso.

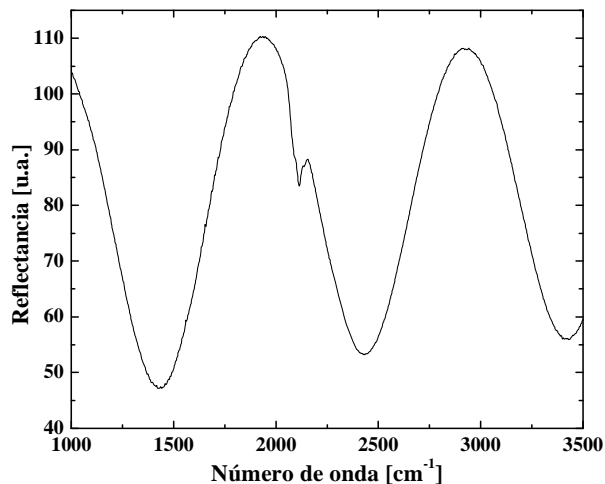


Figura 3: Espectro IR de una capa simple de SPN sin funcionalizar.

y los picos asociados a la absorción de los modos de vibración stretching de los enlaces Si-H, para una estructura de RBD (centrado en  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) y una capa simple de SPN, respectivamente. Puede observarse que para la sustracción de la línea de base es preferible la utilización de multicapas de SPN en lugar de una película simple. Esto es así, debido a que en estas últimas los modos vibracionales se ven afectados por los fenómenos característicos de interferencia en una capa simple. De esta manera, el uso de los reflectores de Bragg permite el efectuar un estudio detallado de los modos stretching Si-H.

En la Fig. 4 se muestran los espectros de reflectancia de una microcavidad óptica centrada en 600 nm recién preparada y modificada según el método de un solo paso. Puede verse que la reflectancia de la muestra modificada pierde la forma característica de la microcavidad. En principio, esta alteración podría atribuirse a la acción alcalina del TEA que resulta agresiva para la superficie del SPN. En la Fig. 5 se presentan espectros muestra fresca (preparada en idénticas condiciones que la de la Fig. 4) y luego de

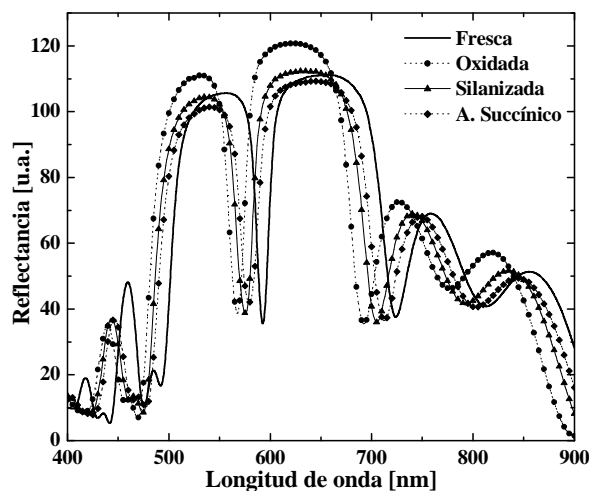


Figura 5: Espectros de reflectancia de una microcavidad antes y luego de ser funcionalizada siguiendo el método en dos pasos.

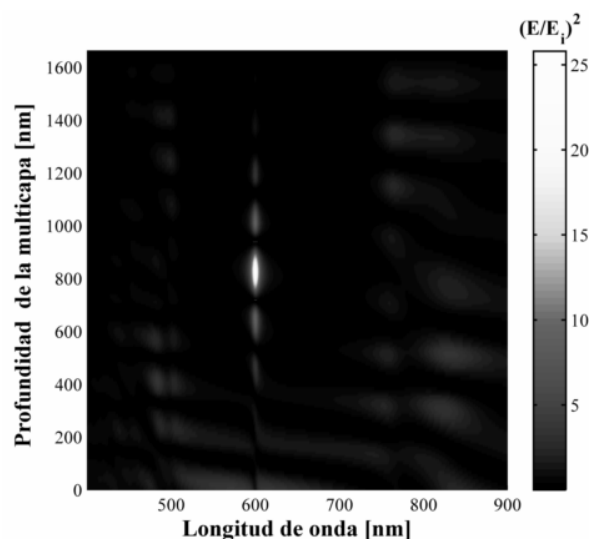


Figura 6: Simulación de la intensificación del campo electromagnético en el interior de la microcavidad.

cada etapa de la modificación, empleando el método de dos etapas. Se puede notar que con este método la superficie del dispositivo se modificó uniformemente. Esto lo convierte en un método apto para derivatizar este tipo de estructuras.

En la Fig. 6 se muestra el aumento de la intensidad de campo para esta cavidad en función de la energía del fotón y de la profundidad dentro de la multicapa. Se puede observar el importante incremento de la intensidad de campo en la cavidad. Esta particularidad junto con la variación de los modos de la cavidad con el ángulo de incidencia, pueden aprovecharse para incrementar la señal de los picos IR o Raman de modos vibracionales de interés. Dicho incremento ocurre debido al acoplamiento de los modos de la cavidad con los modos de vibración. En la Fig. 7 puede observarse cómo cambia la posición del pico de resonancia de la microcavidad en función del ángulo incidente. Un comportamiento similar al descrito se puede obtener para un DBR centrado en longitudes de onda similares. Los dos flancos del reflector modifican su posición cuando cambia el ángulo de incidencia de la radiación IR. A medida que el ángulo de incidencia aumenta, el reflector se corre hacia mayores números de onda,

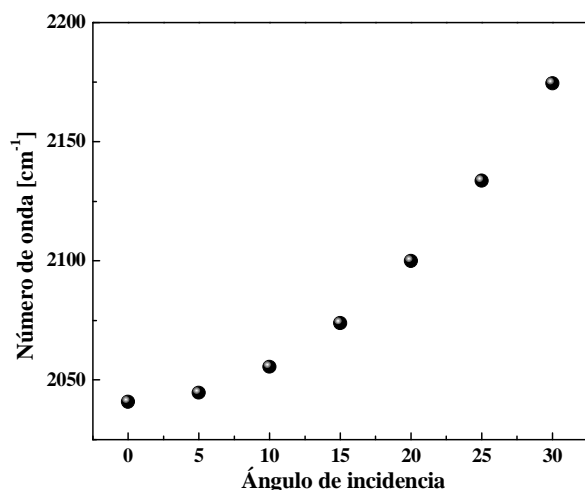


Figura 7: Simulación de la posición del pico de resonancia en función del ángulo de la radiación incidente.

manteniendo constante el ancho del reflector. Este efecto se presenta como muy atractivo para estudiar los modos vibracionales dado que el ancho del DBR está limitado por las condiciones de índice de refracción de las diferentes capas utilizadas. En los casos donde existen regiones del espectro IR con bandas de absorción complejas, el ancho del reflector puede ser insuficiente como para cubrir la banda completa, permitiendo la substracción adecuada de las líneas de base. En esos casos podría resultar conveniente realizar la medición de IR para diferentes ángulos de incidencia en la misma muestra. Se espera que este procedimiento dé como resultado un conjunto de espectros que, usados apropiadamente, habiliten la posibilidad de reconstruir la banda en estudio de manera completa.

#### IV. CONCLUSIONES

Se utilizó un RBD para estudiar los modos stretching de enlaces Si-H en SPN, demostrándose la utilidad de esta técnica para analizar modos vibracionales de especies químicas presentes en la superficie del SPN. De esta manera, se aprovecha la respuesta óptica de estos dispositivos para una mejor interpretación del espectro de absorción, evitando los efectos indeseados que produce la interferencia sobre la línea de base en los espectros de películas simples.

Se estudiaron dos métodos de funcionalización de microcavidades ópticas de SPN, encontrándose que el más adecuado es el que consta de dos pasos, ya que resulta menos agresivo que el de un solo paso para la superficie de la muestra, porque no utiliza TEA, y los resultados obtenidos son altamente reproducibles.

Además, las microcavidades ópticas pueden utilizarse para magnificar la señal IR o Raman de un modo específico debido a la intensificación del campo electromagnético dentro de la cavidad, centrando el modo de la cavidad en una longitud de onda donde se supone existe un modo vibracional. Actualmente, se está trabajando en la optimización de microcavidades en la zona de modos stretching Si-H para estudios de oxidación y evaluar la estabilidad en aplicaciones de sensado.

#### Referencias

- 1 - Bisi, O.; Ossicini, E.; Pavesi, L. Surface Sciece Reports, **38**, 1-126 (2000).
- 2 - Priano, G., Acquaroli, L.N., Lasave, L.C., Battaglini, F., Arce, R.D., Koropecski, R.R., Sensors and Actuators B, a ser publicado.
- 3 - Singh, S.; Sharma, S. N.; Govind, Shivaprasad, S. M.; Lal, M.; Khan, M. A. Journal of Material Science: Materials in Medicine, en prensa (2008).
- 4 - Koropecski, R. R.; C.Spies, Arce, R. D.; Schmid, J. A. actas del 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, pp 3428 (2006).
- 5 - Stewart, M.; Buriak, J. Advanced Materials, **12** (12), pp. 859-869 (2000).
- 6 - Koropecski, R.; Arce, R.; Brondino, A.; Priano, G.; Battaglini, F. SAM/CONAMET, San Nicolás, Buenos, Argentina (2007).