

Josep Maria Cantons Pérez

**Disseny i anàlisi de biosensors interferomètrics
basats en materials porosos**

**Treball Fi de Grau
dirigit pel Dr. Lluís F. Marsal**

Grau en Enginyeria Biomèdica



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2021

Agraïments

Primer de tot agrair al Lluís Marsal pel seguiment del treball, tota la ajuda, i la constant preocupació per saber si les coses anaven bé al laboratori.

També al professor Josep Ferré per proporcionar-me i explicar el funcionament del programa de matlab per tal de processar determinats resultats.

Al grup del laboratori, per acollir-me i per tota la ajuda. Sobretot a la Karen per, des de el primer dia, ensenyar-me tot el que he après alhora de treballar al laboratori i interpretar resultats.

I finalment agrair tant a la família, als companys i als amics de tota la vida per estar sempre i donar suport en els moments més complicats.

Resum TFG

En aquest projecte s'ha utilitzat l'alúmina nanoporosa autoordenada per tal de dissenyar biosensors interferomètrics. Primer de tot es fa una introducció a aquest material i a les seves aplicacions. Es presenta la fabricació i caracterització de l'alúmina nanoporosa. S'han utilitzat diferents processos tecnològics, per tal de modificar l'estructura porosa del material i així dissenyar diferents estructures, que han sigut caracteritzades mitjançant microscopia de rastreig per entendre la seva morfologia. Finalment, mitjançant mesures interferomètriques, hem pogut estudiar les propietats òptiques de les mostres que ens han servit per realitzar diferents experiments per tal de detectar substàncies que és troben a l'interior dels pors.

ÍNDEX

1. Introducció	1
2. Objectiu	1
3. Monocapes d'alúmina nanoporosa	2
3.1. Introducció	2
3.2. Procés de fabricació	2
3.3. Mostres anoditzades amb àcid oxàlic	10
3.3.1. Disseny de les mostres	10
3.3.2. Caracterització mitjançant microscopia de rastreig (ESEM i FESEM) ..	11
3.3.2.1. Diàmetres de por	11
3.3.2.2. Gruixos de mostra	16
3.3.3. Modificació del diàmetre de por segons el temps de pore widening ..	17
3.3.4. Control del gruix de la mostra	19
3.3.5. Porositats de les mostres	19
3.3.6. Càlcul de l'índex de refracció a partir de la porositat de la mostra	21
3.3.7. Espectres UV-visible	21
3.3.8. Anàlisi dels gruixos òptics de les mostres	22
3.3.9. Anàlisi dels índex de refracció de les mostres	25
3.3.10. Característica porositat-índex de refracció	26
3.4. Mostres anoditzades amb àcid sulfúric	28
3.4.1. Disseny de les mostres	28
3.4.2. Caracterització	28
3.4.2.1. Diàmetres de por	28
3.4.2.2. Gruixos de mostra	31
3.4.3. Modificació del diàmetre de por segons el temps de pore widening ..	31
3.4.4. Porositats de les mostres	32
3.4.5. Càlcul de l'índex de refracció a partir de la porositat de la mostra	33
3.4.6. Espectres UV-visible	33
3.4.7. Anàlisi dels gruixos òptics de les mostres	34
3.4.8. Anàlisi dels índex de refracció de les mostres	35
3.4.9. Característica porositat-índex de refracció	36
4. Disseny de bicapes d'alúmina nanoporosa	37
4.1. Introducció	37
4.2. Procés de disseny i fabricació	38
4.3. Bicapes anoditzades amb àcid oxàlic	38

4.3.1.	Disseny de les mostres	38
4.3.2.	Caracterització.....	39
4.3.2.1.	Diàmetres de por	39
4.3.2.2.	Gruixos de mostra	41
4.3.3.	Espectres UV-visible.....	42
4.3.4.	Estudi dels gruixos òptics.....	44
4.4.	Bicapes anoditzades amb àcid sulfúric.....	47
4.4.1.	Disseny de les mostres	47
4.4.2.	Caracterització.....	47
4.4.2.1.	Diàmetres de por	47
4.4.2.2.	Gruixos de mostra	49
4.4.3.	Espectres UV-visible	51
4.4.4.	Estudi dels gruixos òptics.....	52
4.5.	Conclusions.....	55
5.	Sensat amb la cel·la de fluïts	55
5.1.	Funcionament de la cel·la.....	56
5.2.	Sensat de barreges de aigua-etanol-isopropanol.....	58
5.2.1.	Processat de les dades.....	58
5.2.2.	Càlcul de sensibilitat, límit de detecció i linealitat del sensor	60
5.3.	Sensat de glucosa.....	62
5.3.1.	Processat de les dades.....	62
5.3.2.	Càlcul de sensibilitat, límit de detecció i linealitat del sensor	63
6.	Altres estructures.....	64
6.1.	Introducció als cristalls fotònics.....	64
6.2.	Fabricació	64
6.3.	Espectres UV-visible	69
7.	Conclusions.....	70
8.	Referències	71

1. Introducció

L'alúmina nanoporosa (Al_2O_3) és un material porós que s'obté a partir de l'oxidació de l'alumini mitjançant un procés electroquímic basat en una solució d'un àcid, sent els més emprats els àcid sulfúric, àcid oxàlic i àcid fosfòric [1]. En particular, per obtenir una alúmina nanoporosa autoordenada, utilitzarem un procés d'anodització en dos parts. En una primera part, anoditzem l'alúmina i la obtenim amb pors desordenats que progressivament es van ordenant. En una segona part, eliminem l'alúmina creada i tornem a anoditzar l'alúmina sota les mateixes condicions que la primera anodització i obtenim l'alúmina amb pors autoordenats [2]. En funció de les condicions d'anodització i dels seus paràmetres, ja sigui l'electròlit, temperatura o tensió, obtenim diferents mides de nanopor que poden anar des dels 10 nm fins als 200 nm, a més de diferents morfologies i propietats físiques com de fotoluminescència [3].

Gràcies a la possibilitat de modificar també, les seves propietats òptiques i la seva gran àrea efectiva de l'ordre de cents m^2/cm^3 , podem utilitzar-lo per aplicar-lo en sensors òptics aprofitant [4]. A més d'aplicacions en sensors químics o bioquímics, les propietats singulars de l'alúmina nanoporosa fan de l'alúmina nanoporosa un material interessant en altres aplicacions com és l'alliberament de fàrmacs [5], i regeneració de teixits, gràcies a la diversitat morfologies que podem tenir [6] [7].

En aquest Treball Final de Grau, aprofitarem les diferents estructures que ens dona l'alúmina nanoporosa i les seves propietats òptiques per tal d'aplicar-ho en sensors òptics basat en la interferometria de reflexió.

2. Objectiu

L'objectiu del treball és el disseny i fabricació d'alúmina nanoporosa autoordenada per la seva aplicació en sensors òptics interferomètrics. Per tal d'entendre i investigar la seva estructura, s'ha realitzat la caracterització de l'alúmina nanoporosa mitjançant microscopia de rastreig (ESEM i FESEM). També es vol caracteritzar la seva resposta òptica a partir de mesures de reflexió mitjançant el mètode d'interferometria. Aquest mètode ens permetrà determinar les petites variacions d'índex de refracció d'un material porós (alúmina) quan canvia o s'omplen els nanopors de la substància que volem detectar. D'aquesta manera podem saber si una substància, que volem trobar, està present en la nostra mostra d'anàlisi.

Es realitzaran diversos processos tecnològics, basats en reaccions químiques i electroquímiques, per tal de crear i modificar l'estructura nanoporosa de l'alúmina com per ser, la distància entre pors, la porositat, gruix de mostra i diàmetre dels nanopors. Mitjançant aquests processos de fabricació i post processat, crearem diferents mostres amb diferents geometries, i sobre aquestes podrem investigar, estudiar i analitzar com poden afectar aquests processos i geometries en el nostre sensor òptic.

Un tipus d'estructura que analitzarem són les bicapes d'alúmina, estructures amb dues capes amb porositats diferents. La idea és tenir, en una estructura, dos capes d'alúmina amb diàmetres diferents un gran i un altre petit, tipus embut. A partir d'aquí, estudiarem per tant com es comporta el gruix òptic en aquests dissenys i com podria afectar això en el sensat.

El sensat, que es durà a terme en aquestes estructures nanoporoses, ve donat per variacions en el gruix òptic i índex de refracció quan la nostra mostra es exposada a una substància determinada.

Per tal de testejar sensat de les mostres, s'han de realitzar varis experiments utilitzant una cel·la de fluïts i un espectròmetre de fibra òptica. Es faran mesures òptiques interferomètriques, amb diferents concentracions de glucosa i barreges de solucions que tenen diferents índex de refracció entre ells. D'aquesta manera volem demostrar el concepte de detecció i la versatilitat del sistema.

3. Monocapes d'alúmina nanoporosa

3.1. Introducció

En aquest apartat treballarem i estudiarem les monocapes d'alúmina nanoporosa fabricades amb dos àcids diferents (àcid oxàlic i àcid sulfúric), a aquesta alúmina se li anomena alúmina convencional i la seva característica principal és que una vegada fabricada, la distribució dels poros és ordenada.

El que veurem primer de tot és la caracterització de les mostres mitjançant la microscòpia de rastreig, per tal de veure tant la part superior de les mostres com els talls d'aquestes.

L'objectiu principal d'aquest apartat és la fabricació i disseny d'aquestes monocapes de forma que puguem estudiar en que és diferencien entre elles en quant al gruix òptic, índex de refracció i porositat de les mostres [8]. A més d'estudiar quin és el creixement real de por amb una reacció química i com creix en gruix a l'hora de l'anodització.

3.2. Procés de fabricació

El procés de fabricació d'aquestes mostres és diferent al de les estructures fotòniques encara que comparteixen el primer pas de tots, l'electropolishing, ja que primer de tot s'ha de preparar l'alumini que és a partir del qual es generarà l'alúmina. Aquestes mostres les fabricarem amb dos àcids diferents, àcid oxàlic i àcid sulfúric per tal de tenir una mida o un altra de por (mes endavant s'explicarà que implica treballar amb un o amb un altre).

Per tant, la fabricació consta de tres passos principals (amb una reacció d'electropolishing prèvia) que són una primera anodització anomenada first step, una reacció anomenada Etching i per últim una segona anodització (second step). A continuació s'expliquen de forma més detallada aquests passos.

- Electropolish

El procés d'electropolish o electropoliment és un atac electroquímic, que en el nostre cas apliquem a unes plaques quadrades d'alumini Figura 1, que té la finalitat de deixar la superfície llisa i poder seguir amb el procés de fabricació.

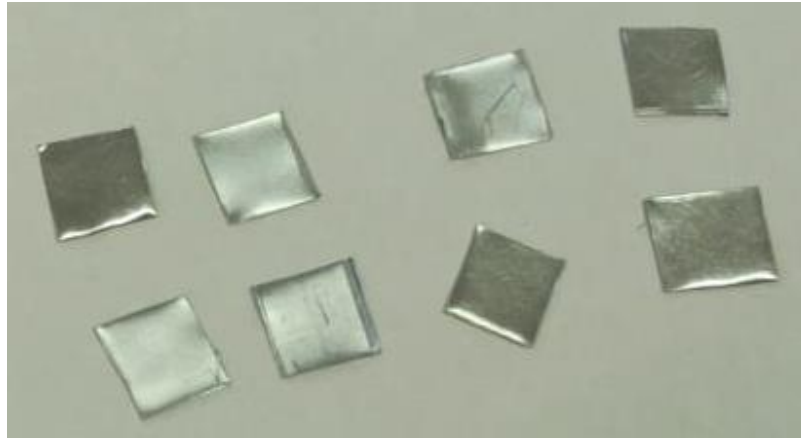


Figura 1. Plaques d'alumini sense polir.

El material que utilitzarem i el procés que seguirem per tal de dur a terme aquest primer pas és el següent, primer de tot agafarem quatre peces d'alumini i les netejarem amb acetona per a que no quedi cap resta de brutícia que pugui danyar la mostra. Seguidament utilitzarem un paper de polir com el de la figura 2, per tal de netejar la superfície de coure de la figura 4, aquesta superfície ens servirà per a conduir el corrent de la font cap a les mostres, és a dir, actuarà com a càtode.

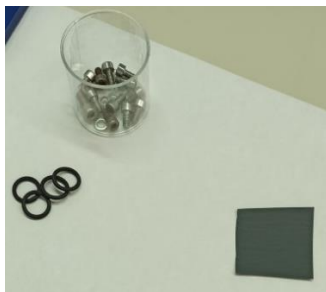


Figura 2. Gomes, cargols i paper per polir.



Figura 3. Cel·la per a quatre mostres.



Figura 4. Contacte superior a la cel·la que actua com a càtode.

Una vegada hem netejat les plaques petites d'alumini i el coure, el que farem serà posar en la cel·la que veiem en la figura 3 les gomes de la figura 2, a sobre posarem les plaques d'alumini, i damunt d'aquestes la placa de coure que subjectarem amb uns cargols. Quedant com en la figura 5.



Figura 5. Plaques d'alumini subjectades en la cel·la de 4.

Ara que ja tenim les mostres subjectades passem a connectar el coure al càtode de la font, omplim la cel·la amb àcid perclòric i posem l'agitador, figura 6, que anirà connectat a un interruptor, i aquest al motor. El platí de l'agitador es connectarà a l'ànode de la font.



Figura 6. Agitador que es connecta al ànode de la font.

La funció d'aquest aparell és agitar l'àcid per tal de distribuir la càrrega entre les X mostres de la cel·la, en aquest cas de 4 mostres però podria ser entre 8 mostres que és com en els següents apartats farem l'electropolishing.

Una vegada ho tenim tot connectat configurem la font, de forma que posem un valor de voltatge d'uns 20 V i un corrent d'1,30 A, i comencem l'electropolishing.

La reacció dura 8 minuts, en els quals a cada minut canviem el sentit del corrent mitjançant l'interruptor. Passat aquest temps, les mostres queden com en la figura 7 i ja podem passar al procés d'anodització.

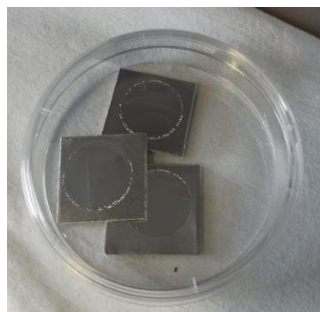


Figura 7. Exemple de diferents mostres d'alumini electropolit.

- 1a Anodització: First Step

Comencem doncs amb una primera anodització després de fer l'electropolishing, aquesta la fem amb 8 mostres per tal d'agilitzar el procés. Com sabem, una anodització és una reacció electroquímica en la qual hi ha un intercanvi d'electrons entre l'àcid i el metall, en aquest cas l'alumini, formant finalment l'òxid d'alumini anomenat Alúmina.

Aquest procés d'anodització el podem fer tant amb àcid oxàlic com amb àcid sulfúric, una vegada triem l'àcid haurem d'utilitzar el mateix en la següent anodització. La tria d'aquest àcid dependrà de la mida de por que vulguem, si volem por més petits utilitzarem l'àcid sulfúric i si els volem més grans l'oxàlic.

Una vegada decidit amb quin àcid treballarem, passem a definir els paràmetres d'anodització, aquest primer pas el controlarem per temps, és a dir, aplicarem una tensió i un corrent constants durant 20 hores, que és el que ha de durar el procés. En la figura 8 podem veure el software que va connectat a la font per tal de dur a terme l'anodització, en aquest programa haurem de posar primer de tot els paràmetres que són la tensió (20 V per l'àcid sulfúric i 40 V per l'àcid oxàlic) i el temps que volem anoditzar, com són 20 hores haurem de posar aquest temps en minuts que és correspon a 1200 min.

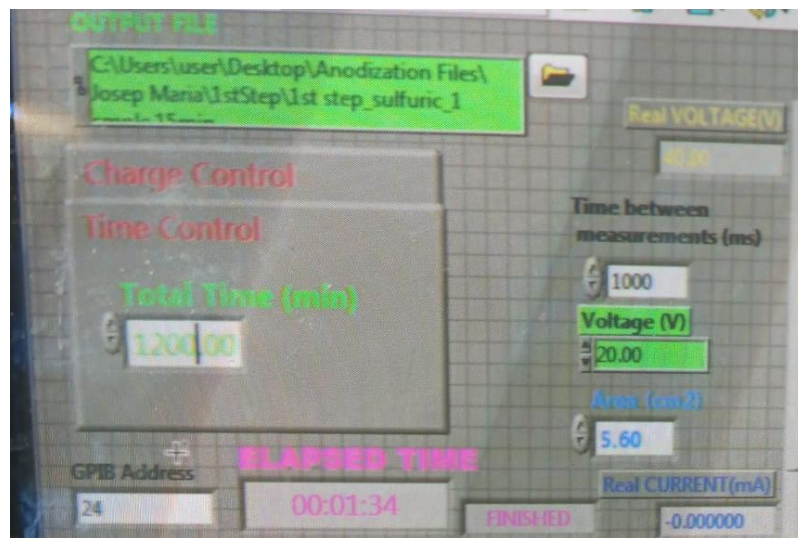


Figura 8. Software per anodització controlada per temps.

Una vegada ja tenim posats els paràmetres passem a la fixació de les mostres en la cel·la de 8, aquest procés de fixació és igual que en l'electropolishing, però utilitzant una cel·la més gran i una placa de coure també més gran com podem observar en la figura 9.



Figura 9. Mostres fixades en la cel·la de 8.

Ara que ja tenim les mostres fixades el que hem de fer és posar la cel·la al cooler, posar l'àcid que haguem triat, connectar la font de la mateixa forma que en un electropolishing (aquesta vegada sense connectar l'interruptor, directament al motor) i esperar a que la temperatura es mantingui als 5°C que nosaltres volem. Quan aquesta ja està estable el que farem serà córrer el programa i esperar aquestes 20 hores.

Finalment una vegada l'anodització ha acabat, segons les condicions de 20 V o 40 V i la temperatura de 5 °C tindrem unes mides de pors de 15-20 nm per l'àcid sulfúric i de 30-35 nm per l'oxàlic. Tot i això, la distribució d'aquests no és ordenada per això passem al següent pas, l'etching.

- Etching

El següent pas és l'etching, aquest és basa en una reacció química que es basa en l'eliminació de l'alúmina, de forma que queden unes marques en l'alumini que són a partir de les quals creixeran els pors en la segona anodització i de forma ordenada.

Per tal de dur a terme aquesta reacció treballarem amb àcid cròmic a una temperatura constant de 70 °C durant 3 hores, ja que és en aquest temps quan ja no hi ha alúmina en la mostra. Primer de tot hem de muntar les mostres, i ho farem en uns suports com el que veiem en la figura 10, seguidament quan l'àcid ja estigui a 70 °C posarem les mostres en el recipient com el de la figura 11 i esperarem les 3 hores que dura la reacció.

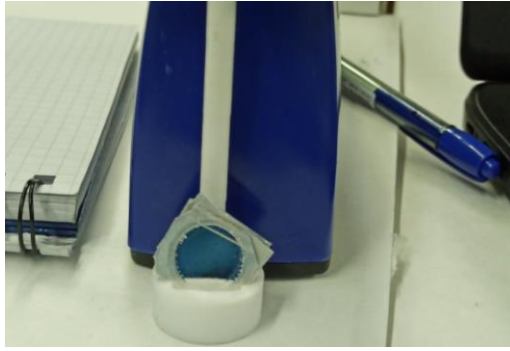


Figura 10. Muntatge de les mostres en el suport.



Figura 11. Solució d'àcid cròmic a 70 °C per l'etching.

Una vegada passades les 3 hores de reacció el que obtenim és una superfície microscòpica que té una sèrie de marques, des de les quals com s'ha dit al principi, creixeran els pors de forma ordenada en la següent anodització. En la figura 12 podem veure aquesta sèrie de marques, si observem la imatge podem veure que és una superfície plana (2D) i com aquestes marques tenen la forma que tindran els pors una vegada feta la segona anodització.

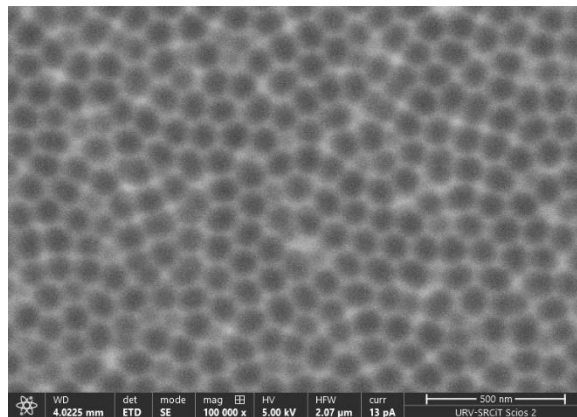


Figura 12. Visió d'una mostra recent sortida de l'etching mitjançant microscopia FESEM.

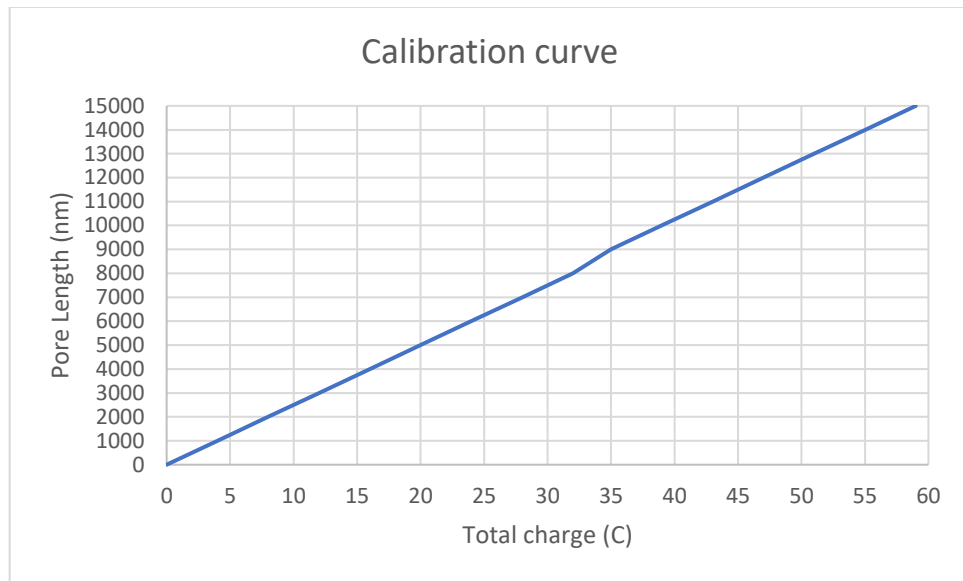
Més endavant veurem imatges de mostres una vegada feta la segona anodització, veurem una clara diferència amb la figura 12 ja que en aquelles tindrem una visió més en profunditat, és a dir, una imatge en 3D.

- 2a Anodització: Second Step

Ara que ja hem acabat el pas de l'etching procedirem a fer una segona anodització sobre les mostres, en aquest últim pas de fabricació les farem en sets de quatre mostres, és a dir, utilitzant la cel·la de quatre.

A diferència de la primera anodització, aquesta la controlarem per càrrega (Q), fem això ja que depenent de la càrrega total que vulguem aplicar tindrem un gruix o un altre de mostra, a més a mesura que augmentem aquesta càrrega, l'anodització tardarà més en acabar. La càrrega que s'aplica depenent de la longitud que vulguem es calcula

mitjançant la gràfica 1, aquesta corba de calibració és va fer al laboratori fa uns anys per tal de controlar quina càrrega aplicar segons la longitud de mostra que vulguem.



Gràfica 1. Corba de calibració càrrega-gruix de mostra.

Com que anoditzarem quatre mostres a la vegada el que haurem de fer és multiplicar per quatre aquesta càrrega, ja que la Q total es distribuirà de forma proporcional a les quatre mostres que tinguem. Per tal de fer aquest càlcul tenim un programa d'Excel com el de la figura 13, en el qual introduïm la longitud de mostra que volem (el número vermell és el que canviem) i el programa ens retorna la Q total per tres cel·les diferents.

Area 167 mm2				Averages	Segun SEM para 4redondas	
L	Q	Q	L		Q	L
5000	19,7346054	105,1	26675,4014		2	527,2116076
		1201		23733,8973		
L	Q	Q	L			
5000	16,872921	70,05	20792,3932	18,3037632		
Area 12,25 mm2						
L	Q	Q	L			
127,9	3,99919605	237,0325	8214,44099			
		70,05				
Area 188 mm2					Q total (1 sample)	Qtotal (4 samples)
243	1,12279461	1,2	260,457043		20	79
		4,8				158

Figura 13. Programa d'Excel basat en la gràfica càrrega - longitud de mostra.

Les altres condicions amb les que treballarem seran les mateixes que en la primera anodització i haurem d'utilitzar el mateix àcid que en el primer pas. Per tant treballarem amb una càrrega determinada, una tensió que variarà depenent de si hem utilitzat un àcid o un altre (20 V o 40 V) i una temperatura fixada en 5 °C. Els paràmetres tant de tensió com de càrrega els posarem en el software que podem veure en la figura 22.

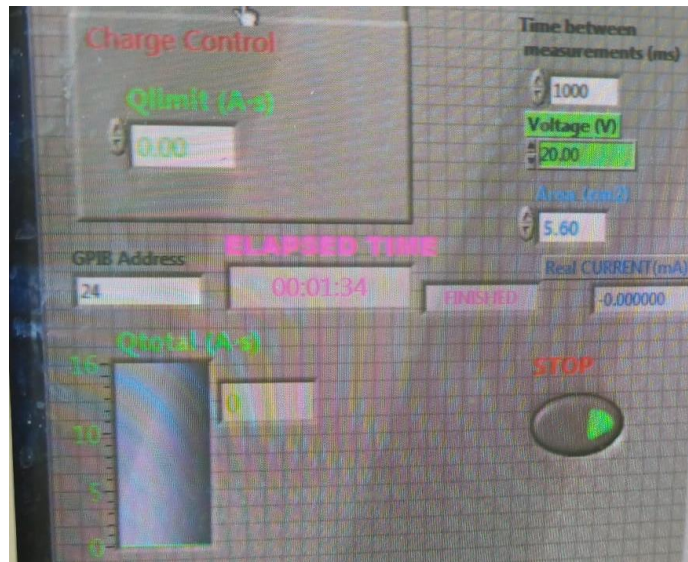


Figura 14. Software per anodització controlada per càrrega.

En quant al muntatge és igual que en els passos anteriors ja que utilitzem una cel·la de quatre mostres, la fixem amb uns cargols a la superfície de coure, figura 15, i finalment la connectem a la font i mitjançant el cooler mantenim la temperatura a 5 °C. De forma que ja podem executar el programa, una vegada finalitzi ja tenim les mostres fabricades, figura 16, i preparades per ser estudiades.



Figura 15. Mostres fixades a la cel·la de quatre per a la segona anodització.

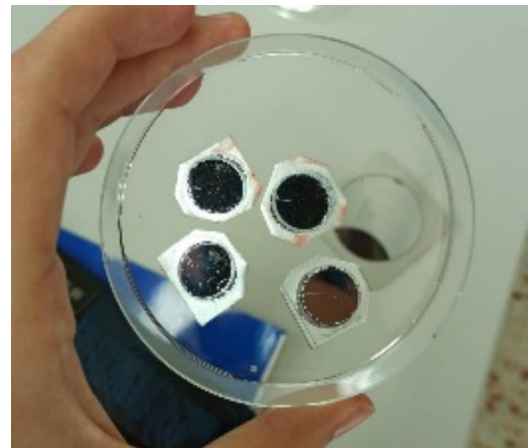


Figura 16. Resultat final de la segona anodització.

- Pore Widening

Una vegada ja tenim les mostres preparades per a ser estudiades els hi podem aplicar una reacció química mitjançant àcid fosfòric anomenada pore widening, mitjançant aquesta reacció el que volem fer és augmentar la mida dels pors de la mostra, aquest canvi en els diàmetres de por tindrà uns efectes determinats en quant als resultats que més endavant analitzarem.

Primer de tot el que farem serà muntar les mostres, el muntatge és igual que en l'etching, com veiem en la figura posem les mostres en uns suports que després

posarem a l'àcid una vegada tinguem la temperatura establitzada. A diferència de l'etching, en aquest pas el que necessitem és una temperatura més baixa i més precisa, de 35 °C ja que en aquestes condicions es suposa que els pors creixen a una velocitat aproximada d'1 nm/min, a més tenim el factor del temps, com que els pors creixen a una velocitat determinada haurem de triar bé quin és el temps en el qual les mostres estaran exposades a l'àcid per tal de tenir una mida o un altra (aquest efecte l'estudiarem en els següents apartats).

Una vegada ha passat el temps que volem que duri la reacció, haurem de posar ràpidament les mostres en aigua per tal d'aturar de cop aquesta.



Figura 17. Muntatge de les mostres per un pore widening a 35°C.

3.3. Mostres anoditzades amb àcid oxàlic

3.3.1. Disseny de les mostres

Una vegada tenim ja clara la fabricació de les mostres toca fer una planificació dels dissenys de les nostres mostres, en aquest apartat treballarem amb mostres anoditzades amb àcid oxàlic ja que sabem que en les condicions esmentades en l'apartat 3.2 ens resultaran unes mostres amb uns diàmetres de por d'entre 30-35 nm.

Procés	Pore widening (PW)			
Temps (min)	0	10	15	20
L = 2,5 µm	A0	A10	A15	A20
L = 3,5 µm	B0	B10	B15	B20
L = 5 µm	C0	C10	C15	C20
L = 6 µm	D0	D10	D15	D20

Taula 1. Disseny de les mostres anoditzades amb àcid oxàlic. En la taula veiem distribuïdes les mostres segons longitud de por (L) i temps de reacció d'amplada de por (PW o pore widening).

En la taula 1 podem veure la classificació dels dissenys de les mostres, en les columnes tenim el temps de pore widening que se'ls hi aplica i cada fila va relacionada a una longitud de mostra teòrica que controlarem aplicant més o menys càrrega. Per tant tindrem les mostres X0 que són les que al sortir del procés de fabricació (després de la segona anodització) ja no se'ls hi aplica cap pore widening (PW 0), mentre que a les mostres X10, X15 i X20 els hi apliquem un temps de pore widening de 10, 15 i 20

minuts (PW 10, PW15 i PW20) respectivament, de forma que cada vegada tindrem diàmetres de por més grans. Per últim tenim les mostres AX, BX, CX i DX, aquestes tenen diferents gruixos teòrics, sent 2,5, 3,5, 5 i 6 μm .

Mitjançant aquests valors de gruix de mostra i diàmetres de por que tindrem per a cada mostra, obtindrem uns resultats en quant a gruix òptic i índex de refracció determinats. Però abans de fer aquest estudi el que haurem de fer serà caracteritzar les mostres per tal de veure quins són els valors reals, tant de diàmetre de por com de gruix.

3.3.2. Caracterització mitjançant microscopia de rastreig (ESEM i FESEM)

En aquest apartat veurem la caracterització de les mostres de la taula 1 mitjançant microscopia de rastreig, en la universitat tenim l'ESEM i el FESEM que són els que utilitzarem per tal de observar la superfície de les mostres, per tal de veure quin és el diàmetre de cada mostra, i els talls per veure quin és el gruix real d'aquestes. Per tal de veure els tops el que farem serà utilitzar l'ESEM per les mostres de BX fins a DX, i el FESEM per veure les mostres AX, ja que al tenir poc gruix al observar en l'ESEM la imatge perd contrast i no es veu bé el resultat. Finalment, en quant als talls utilitzarem el FESEM ja que ens proporciona una millor imatge d'aquests i es permet fer unes mesures més exactes que en el ESEM, ja que la qualitat de la imatge és més alta. Una vegada tinguem aquestes imatges, el que farem serà mitjançant el software ImageJ mesurar un determinat nombre de pores i de talls per tal de saber la mitja de diàmetres i de gruixos.

3.3.2.1. Diàmetres de por

- Mostres AX

Comencem amb les mostres AX que tenen un gruix teòric de 2,5 μm , en la figura 18 podem veure aquestes mostres caracteritzades en el FESEM, aquestes estan ordenades de forma que la mostra (A) és la que surt del procés de fabricació i a la qual no se li aplica cap tipus de pore widening (reacció per ampliar el diàmetre de por), a la mostra (B) per exemple ja se li ha aplicat un temps de 10 minuts de pore widening, i veiem com els pores es veuen una mica més grans. Si ens fixem en la mostra (C) podem observar com amb 15 minuts el por ha crescut considerablement respecte a la mostra (A) i si finalment ens fixem en la mostra (D) ja veiem com en 20 minuts els pores són més grans que les tres anteriors imatges.

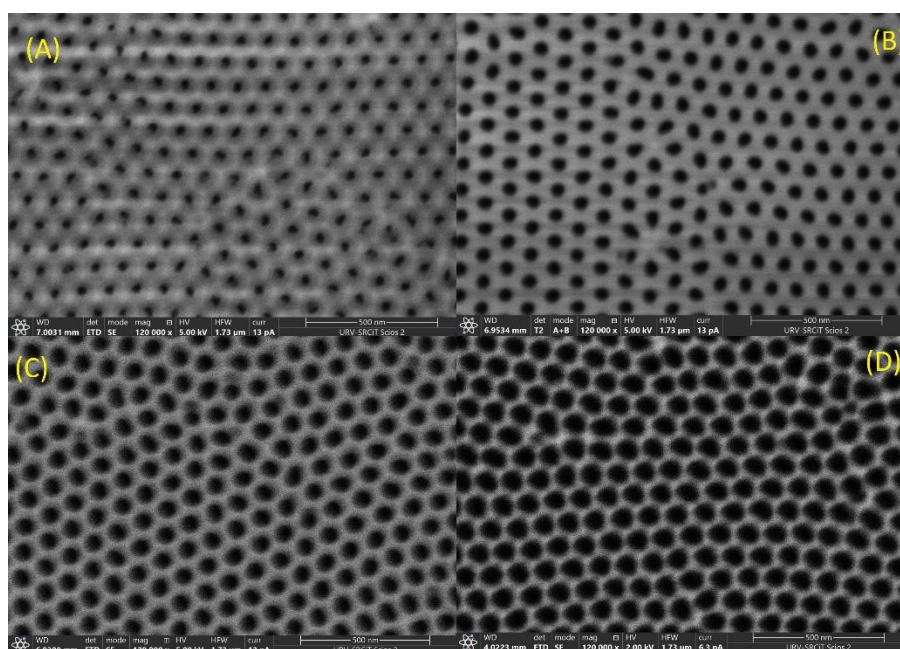


Figura 18. Mostres AX anoditzades amb àcid oxàlic. (A) Mostra de PW0, (B) Mostra de PW10, (C) Mostra de PW15 i (D) Mostra de PW20.

Ara que ja tenim les imatges mesurarem amb l'ImageJ els valors de diàmetres de por per després fer un estudi del creixement d'aquests i la distància entre centres de por anomenada interpore distance, aquesta distància ens servirà per més endavant calcular la porositat de les mostres.

	PW 0	PW 10	PW 15	PW 20
Rang de diàmetre (nm)	30-37	40-48	44-52	50-58
Mitja de diàmetre (nm)	33	43	47	54
Distància entre pors (nm)	96-108	98-109	99-109	97-110
Mitja distància entre pors (nm)	105	103	104	105

Taula 2. Valors caracteritzats de diàmetres de por i de distància entre centres de por.

En la taula 2 veiem ja els valors caracteritzats d'aquest primer grup de mostres, d'aquests valors ens quedarem amb les mitges tant de diàmetres de por com de distància de por, i seran els que seguidament utilitzarem per fer els estudis de creixement de por i de porositats de les mostres.

- Mostres BX

Seguim amb les mostres de 3,5 μm teòrics, anomenades BX, en la figura 19 podem veure les mostres A, B i C caracteritzades amb l'ESEM (per això és veuen amb poc contrast ja que el gruix és petit) i la mostra D amb el FESEM. En aquesta figura veiem el mateix efecte que en la figura 18, ja que la mostra A es la que surt de la fabricació, sense aplicar pore widening, i en les imatges B, C i D es veu com el por és

va fent cada vegada més gran ja que els hi apliquem 10, 15 i 20 minuts de pore widening.

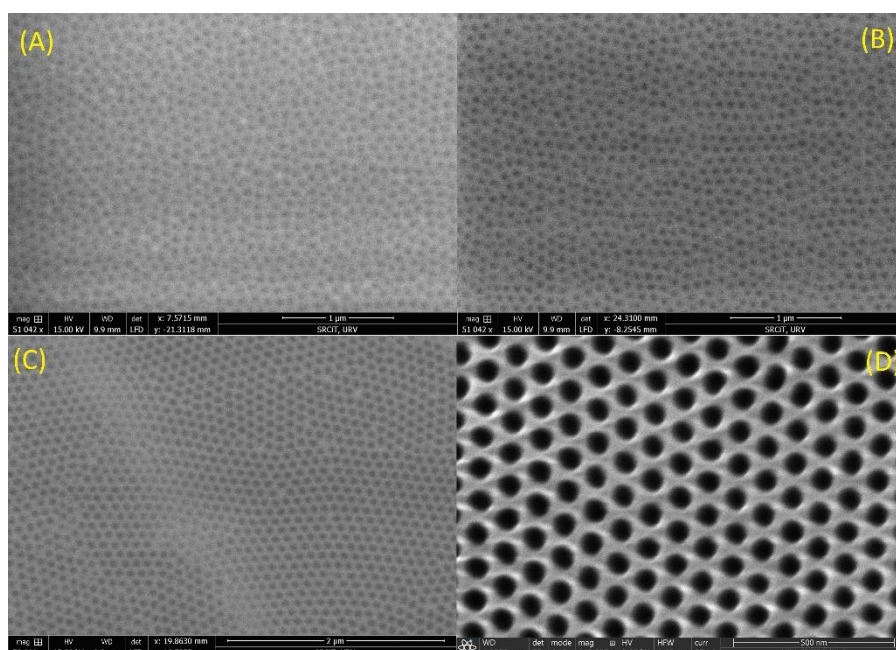


Figura 19. Mostres BX anoditzades amb àcid oxàlic. (A) Mostra de PW0, (B) Mostra de PW10, (C) Mostra de PW15 i (D) Mostra de PW20.

Una vegada tenim les imatges el que farem serà fer les corresponents mesures de diàmetres de por i de distància entre pors mitjançant l'ImageJ.

	PW 0	PW 10	PW 15	PW 20
Rang de diàmetre (nm)	30-37	39-47	44-51	50-57
Mitja de diàmetre (nm)	33	44	47	54
Distància entre pors (nm)	100-110	97-113	96-111	95-112
Mitja distància entre pors(nm)	104	104	105	104

Taula 3. Valors caracteritzats de diàmetres de por i de distància entre centres de por.

Finalment en la taula 3 veiem els valors caracteritzats tant de diàmetre de por com de distància entre pors, igual que en les anteriors mostres ens quedarem amb els valors de les mitges per tal de fer els corresponents estudis.

- Mostres CX

D'aquestes mostres de cinc micres teòriques, CX, finalment només en tenim dos en comptes de quatre, en la figura 20 podem veure la mostra (A) que no se li aplica pore widening i com en la mostra (B) els pors ja són més grans, ja que se li hi ha aplicat 20 minuts de pore widening.

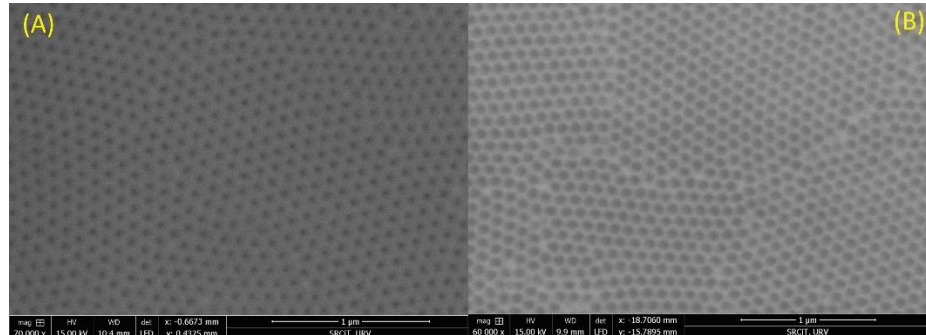


Figura 20. Mostres de CX anoditzades amb àcid oxàlic. (A) Mostra de PW0 i (B) Mostra de PW20.

Ara que ja tenim les imatges farem les mesures de diàmetres de por i distàncies entre pors per tal de en els següents apartats estudiar aquests valors. En la taula 4 veiem les diferents mesures realitzades i les mitges amb les quals treballarem.

	PW 0	PW 20
Rang de diàmetre (nm)	31 – 37	49 – 57
Mitja de diàmetre (nm)	32	52
Distància entre pors (nm)	97 – 110	99 – 114
Mitja distància entre pors (nm)	104	106

Taula 4 Mesures de diàmetres de por i distància entre pors.

- Mostres DX

Per acabar amb la caracterització dels diàmetres i distàncies entre pors tenim les mostres de 6 micres teòriques, anomenades DX. Igual que en les altres tenim en la figura 21 una representació de les quatre mostres, on tenim en (A) la mostra de pore widening zero fins la imatge (D) que és a la qual se li ha aplicat un pore widening de 20 minuts.

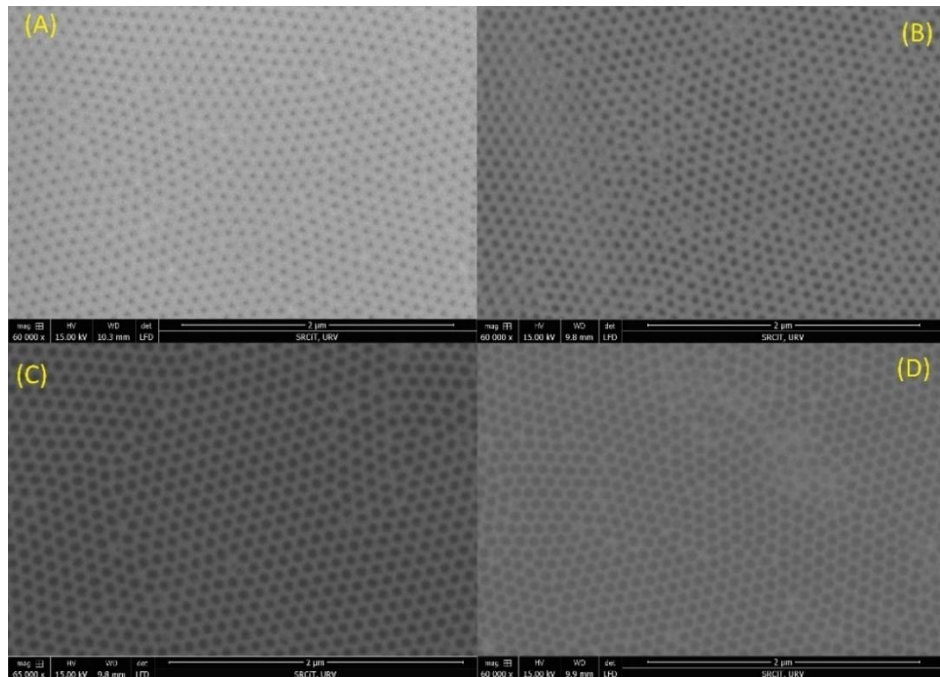


Figura 21. Mostres DX anoditzades amb àcid oxàlic. (A) Mostra de PW0, (B) Mostra de PW10, (C) Mostra de PW15 i (D) Mostra de PW20.

Finalment fem les últimes mesures mitjançant l'ImageJ, amb el qual obtenim els resultats de la taula 5 on veiem els valors de diàmetres de por i distància entre pors que seran estudiats seguidament.

	PW 0	PW 10	PW 15	PW 20
Rang de diàmetre (nm)	30-38	39-45	44-51	49-56
Mitja de diàmetre (nm)	34	42	47	53
Distància entre pors (nm)	97-110	95-107	99-110	97-109
Mitja distància entre pors (nm)	103	104	104	103

Taula 5. Mesures de diàmetres de por i de distància entre pors.

3.3.2.2. Gruixos de mostra

Una vegada caracteritzats els diàmetres de por i distàncies entre pors toca caracteritzar els gruixos reals de les nostres mostres per poder estudiar el creixement de la mostra segons la càrrega que li apliquem i estudiar els gruixos òptics de cada mostra.

Caracteritzarem les mostres amb el FESEM ja que ens donarà unes imatges més clares i podrem veure millor els talls, mesurarem només una mostra per cada grup de quatre i prendrem aquest valor com a referència per les altres tres del grup.

En la figura 22 podem observar els quatre talls fets a aquests grups de mostres, en la imatge (A) veiem el tall de la mostra AX, en la (B) veiem el tall de la mostra BX, en la (C) la CX i per últim veiem en la imatge (D) el tall de la mostra DX, en les quatre imatges és pot diferenciar de forma clara com són aquests pors.

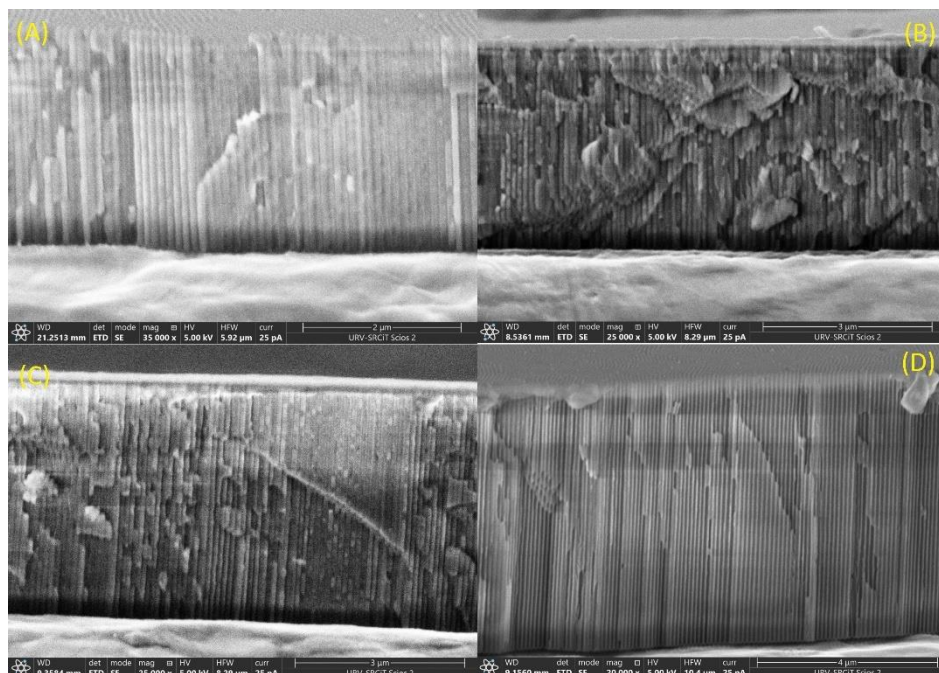


Figura 22. Talls de les mostres anoditzades amb àcid oxàlic. (A) Mostra AX, (B) Mostra BX, (C) Mostra CX i (D) Mostra DX.

Ara que ja tenim les imatges, el que farem serà mesurar aquests gruixos per saber quin valor tenen realment i així poder fer un estudi més precís. En la taula 6 podem veure quina és la distribució en quant als rangs de gruixos de mostra i quina és la mitja per cada una. Podem veure com tres de les quatre mostres tenen els valors que esperàvem, menys la DX que per raons que no sabem en la fabricació han sortit bastant diferents.

	Mostra AX	Mostra BX	Mostra CX	Mostra DX
Rang de gruix (µm)	2,65-2.74	3,55-3,67	4,09-4,120	5,91-5,96
Gruix mig (µm)	2,67	3,57	4,12	5,95

Taula 6. Gruixos reals de les mostres anoditzades amb àcid oxàlic.

3.3.3. Modificació del diàmetre de por segons el temps de pore widening

Ara que ja tenim les mostres caracteritzades i sabem quins són els valors reals de diàmetres de por, podem fer un estudi del creixement d'aquests pors a mesura que s'augmenta el temps de pore widening. Com s'ha dit en la fabricació, mitjançant una reacció química amb àcid fosfòric 0,3 M i a 35°C tenim un determinat creixement de por que és suposat que ha de ser d'1 nm/min, com que totes les mostres han sigut exposades a les mateixes condicions de temperatura suposem aquest creixement de por esmentat.

En la figura 23 veiem un conjunt de quatre gràfiques que representen el creixement de por per a cada mostra, en la imatge (A) podem observar el creixement dels pors per a la mostra AX, veiem com al fer la recta de regressió ens quedarem amb la seva pendent, que és com varia Y per a cada X, en aquest cas la pendent (m) ens dona el creixement de por per temps de pore widening, per aquesta mostra tenim un creixement de por d'1,023 nm/min, molt proper al esperat. Si ara ens fixem en la mostra BX (imatge B) tenim un creixement també molt semblant, d'1,02 nm/min. En quant a la mostra CX (imatge C) veiem com el creixement ha sigut de 1 nm/min, però al tenir només dos mostres no podem dir tampoc amb exactitud que el creixement sigui exactament aquest, encara que sigui molt semblant als altres. Per últim tenim la mostra DX que ha tingut un creixement una mica més petit de 0,94 nm/min encara que la diferència és molt baixa és segueix apropant al valor esperat.

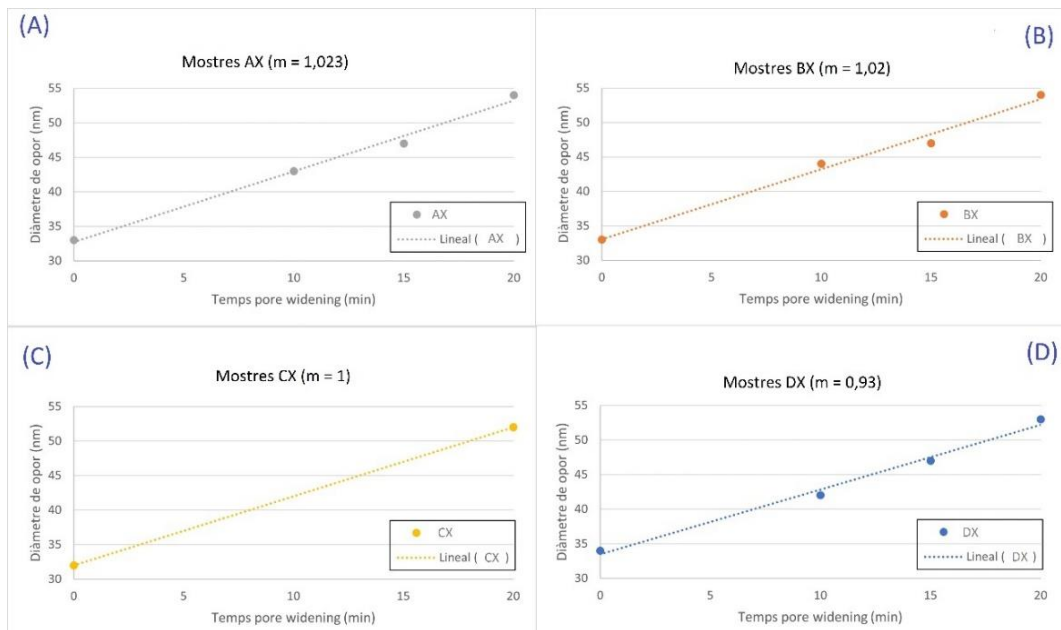


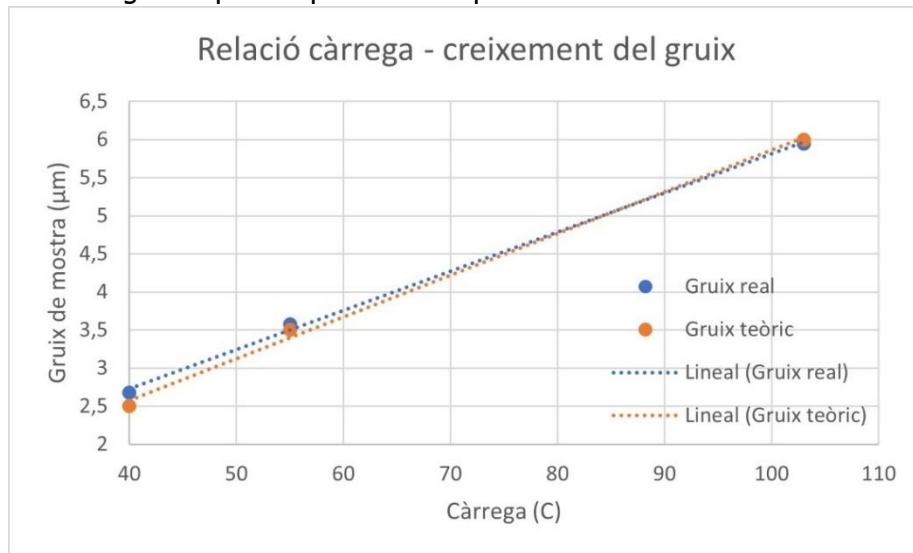
Figura 23. Relació temps de pore widening - diàmetre de por per a cada mostra. (A) Mostra AX, (B) Mostra BX, (C) Mostra CX i (D) Mostra DX.

Si ens fixem en les quatre gràfiques veiem com el creixement de por és bastant lineal i com la majoria de valors en quant a creixement de por és molt proper a 1 nm/min que és el que nosaltres esperàvem. Per tant si ara busquem el valor mig d'aquestes quatre mesures, podem dir que per a les nostres mostres el creixement de por utilitzant àcid fosfòric 0,3 M a 35 °C estrictes és de 0,996 nm/min.

3.3.4. Control del gruix de la mostra

En el tercer pas de la fabricació de les nostres mostres (2nd anodization) com s'ha explicat, controlem el gruix de la mostra aplicant més o menys càrrega a les mostres, segons la corba de calibració que hem vist al principi podem decidir quina càrrega aplicar segons el gruix que volem.

En la gràfica 2 podem veure quin ha sigut realment el creixement del gruix de les nostres mostres, a més del gruix teòric que haurien de tenir (recta de color taronja). Veiem com aquest creixement de les nostres mostres és gairebé igual al de la corba de calibració, és a dir, al creixement teòric de les mostres, per tant podem dir que el creixement ha sigut el que s'esperava en aquestes mostres.



Gràfica 2. Relació càrrega - gruix de mostra.

3.3.5. Porositats de les mostres

En aquest apartat estudiarem la porositat de les nostres mostres i com aquesta canvia segons el diàmetre dels por, definim la porositat d'una mostra com a la proporció de por en el volum total de la nostra mostra. Per estudiar la porositat de les nostres mostres ens fixarem en la regla del 10% de porositat, aquesta ens diu que els por de la nostra mostra estaran correctament ordenats independentment de les condicions d'anodització si la seva porositat és propera al 10% [9]. Com que la porositat ve donada per la quantitat d'espais buits (en el nostre cas por) al llarg de la superfície de la mostra, aquesta dependrà del diàmetre de por de la mostra i de la distància entre els seus centres, en la caracterització hem vist quins són aquests valors.

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} * \left(\frac{Dp}{Dint}\right)^2 * 100 \quad (1)$$

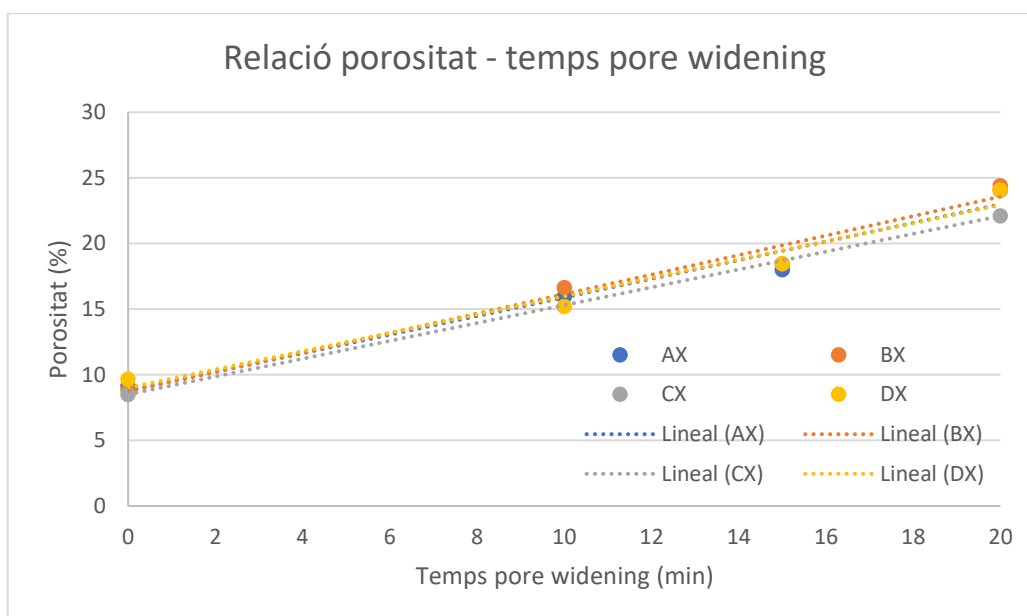
Per tant, segons aquesta equació 1 on Dp serà el diàmetre mig de por que hem calculat per a cada mostra en la caracterització i $Dint$ serà la distància entre por que també hem calculat en la caracterització podem calcular aquesta porositat de les mostres.

Ens queda doncs la taula 7, on tenim tots els valors de porositat per a cada mostra. Si ens fixem en les mostres que acaben de sortir de la segona anodització, aquestes tenen unes porositats molt properes al 10%, veiem per exemple la mostra de 6 μm que té una porositat del 9,65% i la de 5 μm que s'allunya una mica més amb un valor de 8,50%, igualment aquest valor segueix estant i per tant complint la regla del 10% que s'ha comentat abans. Això vol dir que aquestes mostres al sortir de la fabricació tenen una distribució dels pors molt ben ordenada i homogènia. També veiem com al tenir uns valors molt semblants en PW 0, a mesura que augmentem el temps de pore widening aquests valors són molt semblants en les diferents mostres.

Mostra	PW 0 (%)	PW 10 (%)	PW 15 (%)	PW 20 (%)
AX	9,12	15,96	17,99	24,04
BX	8,82	16,63	18,45	24,38
CX	8,50	-	-	22,10
DX	9,65	15,19	18,46	24,08

Taula 7. Distribució de porositats segons la mostra d'oxàlic amb el pore widening corresponent.

Si grafiquem les dades de la taula en la gràfica 3 veiem de forma més clara l'efecte que té el modificar aquests diàmetres de por en cada una de les nostres mostres. Com podem veure, la porositat creix de forma proporcional cada vegada que augmentem el temps de pore widening, aquest efecte té sentit ja que si ens fixem en l'equació aplicada i en la definició de porositat el que estem fent és tenir més espai buit (pors cada vegada més grans) i alhora augmentar el numerador de l'equació, donant-nos per tant un valor de porositat cada vegada més gran. Veiem finalment com en els quatre grups de mostres la porositat creix de forma molt semblant entre elles.



Gràfica 3. Relació porositat de les mostres per temps de pore widening.

3.3.6. Càlcul de l'índex de refracció a partir de la porositat de la mostra

Ara que ja tenim els valors de porositat de les mostres, el que podem fer amb aquestes és un càlcul de quin és l'índex de refracció de cada mostra, ja que aquest està relacionat amb la porositat. Primer de tot definim que és l'índex de refracció, aquest terme és un valor que determina com es corba la llum al canviar d'un medi a un altre de major o menor densitat. L'índex de refracció per tant va relacionat també amb la porositat de la mostra, ja que el raig de llum incident és més gran que els poros i per tant tenim un índex de refracció al canviar d'un medi d'aire a un de aire més alúmina [1].

$$n_{eff} = \sqrt{nal^2 * (1 - P) + np^2 * P} \quad (2)$$

Mitjançant l'equació 2 calcularem l'índex de refracció per a cada grup de mostres, on nal és l'índex de refracció de l'alúmina (utilitzarem el valor de 1,77 que és el que s'utilitza en aquesta equació), P és la porositat de la mostra i np és l'índex de refracció del medi 1 (entem el medi 1 com a el que tenim en l'interior dels poros), on en el nostre cas és l'aire, per tant $np = 1$.

En la taula 8 podem veure els diferents valors d'índex de refracció per a cada mostra, veiem com a mesura que la porositat augmenta, l'índex de refracció disminueix, això és deu a que al tenir diàmetres de por cada vegada més grans, la proporció d'aire augmenta, per tant l'índex de refracció es va apropant més al del aire. Finalment podem veure com per a cada grup de porositat l'índex de refracció és molt semblant ja que com hem vist al calcular les porositats abans, els valors eren molt propers entre ells.

Índex de refracció	$P \approx 9,02$	$P \approx 15,93$	$P \approx 18,30$	$P \approx 23,65$
n-AX	1,714	1,672	1,658	1,619
n-BX	1,712	1,667	1,655	1,616
n-CX	1,718	-	-	1,631
n-DX	1,711	1,676	1,655	1,618

Taula 8. Índex de refracció de cada mostra segons la seva porositat.

3.3.7. Espectres UV-visible

En aquest apartat el que veurem és la caracterització òptica de les mostres, mitjançant l'espectròmetre UV-visible incidirem diferents longituds d'ona per tal de veure com l'alúmina les absorbeix deixant-nos un espectre que veurem més endavant. Abans de posar la mostra en l'espectre el que hem de fer és configurar els paràmetres, de forma que triarem el rang de longitud d'ona en el qual farem les mesures (l'alúmina absorbeix longituds d'ona en el rang de llum visible, de 400 a 700 nm) i farem que el mateix programa calibri l'espectre.

En la figura 32 podem veure dos exemples d'espectres de dos de les mostres anoditzades amb oxàlic, exactament de la mostra A0 i B0, ambdós sense aplicar pore widening. Com podem observar, en el rang de llum visible 400-700 nm l'alúmina absorbeix la llum i genera aquests espectres de refracció de forma sinusoidal, a partir

d'aquests espectres traurem el gruix òptic en el següent apartat aplicant la transformada discreta de Fourier (DFT). Finalment podem veure com en valors inferiors de 400 nm les ones comencen a disminuir i ja no tenim tanta amplitud en els sinus.

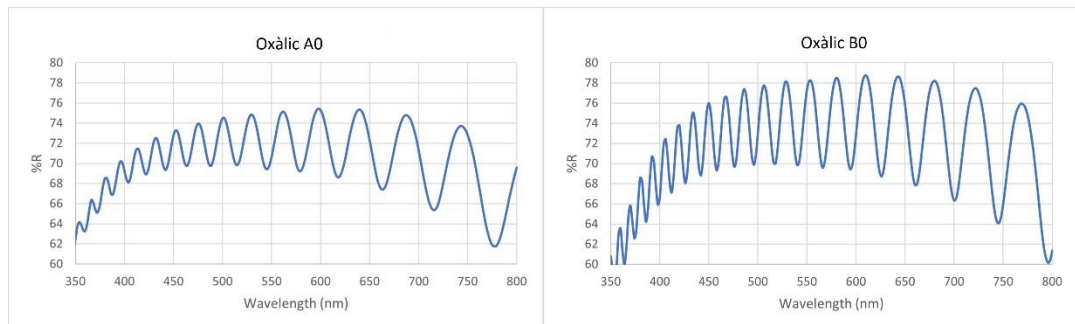


Figura 24. Espectres UV-vis mostres de A0 i B0 anoditzades amb oxàlic.

3.3.8. Anàlisi dels gruixos òptics de les mostres

En aquest apartat analitzarem el comportament dels gruixos òptics de les mostres fabricades i ja caracteritzades, el gruix òptic determina l'absorció que presenta un determinat material quan se li incideix un raig de llum, aquesta absorció depèn del tipus de material, de la quantitat d'aquest (volum de material que tenim) i de la longitud d'ona que s'incideixi. Aquest material per nosaltres és l'alúmina, i el que estem fent al ampliar els diàmetres de por és disminuir aquest volum de material mentre que quan augmentem el gruix de mostra, també ho està fent el volum del material, aquests dos efectes es tradueixen en canvis en el gruix òptic de les mostres.

Per tal d'obtenir el gruix òptic de les nostres mostres el que farem serà utilitzar un programa de matlab que ens processarà els espectres UV-vis obtinguts en l'apartat anterior, aquests espectres com hem vist són oscil·lacions, que si nosaltres els hi apliquem la transformada de Fourier discreta (DFT) el que obtindrem serà un pic en un determinat rang de gruix òptic (EOT), aquest valor de pic serà amb el que ens quedarem per tal d'estudiar les diferents mostres i comparar-les. En la figura 25 podem veure el software per tal de processar aquests espectres, el funcionament és el següent, el que hem de fer primer de tot és configurar els paràmetres (config.txt) de rang de longitud d'ona al qual li volem aplicar la transformada de Fourier (ens basem en l'espectre d'UV-vis per exemple en la figura 24 podríem agafar un rang de 400-700 nm ja que les oscil·lacions són bastant constants) i per últim decidir quin serà el rang de DFT a processar, és a dir, quin rang d'EOT volem que ens mostri la gràfica, aquest valor depèn de la mostra, per tant hauré d'anar variant aquest rang per tal de trobar el pic. Finalment correrem el codi *Process_One_Spectrum.m*.

```

Editor - C:\Users\josep maria cantons\Desktop\UNI\TFG\Mostres Part 1 del treball\DFT_Processing\config.txt
Process_One_Spectrum.m
1 close all
2 clear variables
3
4
5 Config = Load_Config();
6 path0 = Config.path0;
7 if(path0(end) ~= '\');
8     path0 = strcat(path0, '\');
9 end
10
11 [filename, path0] = uigetfile(strcat(path0, '*.*'));
12 str = sprintf('filename: %s', filename);
13 disp(str);
14
15 [RT, lambda0, time] = Load_One_Spectrum(path0, filename);
16
17
18 figure(1);
19 plot(lambda0, RT);
20
config.txt
1 Data_Folder C:\Users\josep maria cantons\Desktop
2 Wavelength_Range_1_minimum_wavelength 340
3 Wavelength_Range_1_maximum_wavelength 780
4
5 Wavelength_Range_2_minimum_wavelength 810
6 Wavelength_Range_2_maximum_wavelength 950
7
8 Visualization_Wavelength_range_min 400
9 Visualization_Wavelength_range_max 1000
10
11 DFT_Process_minimum_wavelength 450
12 DFT_Process_maximum_wavelength 690
13
14 DFT_Process_minimum_EOT 15000
15 DFT_Process_maximum_EOT 22000
16 DFT_Process_interval_EOT 0.5
    
```

Figura 25. Software de matlab per processar els espectres UV-vis i així obtenir el gruix òptic d'aquests.

Una vegada processats els espectres UV-vis obtenim espectres com els de la figura 26, en la imatge (A) podem veure la mostra A0 a la qual no se li ha aplicat pore widening, en la imatge (B) tenim la mostra A10 a la que se li ha aplicat un pore widening de 10 minuts, en la (C) tenim la A15 amb 15 minuts de pore widening i per últim tenim la imatge (D) on veiem l'espectre de la mostra A20 a la que se li ha aplicat un temps de pore widening de 20 minuts. Per tant en aquesta figura tenim mostres amb aproximadament el mateix gruix de mostra però amb diàmetres de por de més petit a més gran, podem veure com aquesta ampliació de diàmetre de por provoca un efecte en els espectres de gruix òptic ja que veiem com el pic d'EOT es va desplaçant cap a l'esquerra (valors d'EOT més petits) cada vegada que augmentem el temps de pore widening. Aquest efecte és deu a que quan nosaltres ampliem el diàmetre de por el que estem fent és eliminar alumina, augmentant per tant la fracció d'aire que tenim en l'interior dels pors i alhora disminuint la d'alumina, això es tradueix en una variació en l'índex de refracció de la mostra que veurem en el següent apartat.

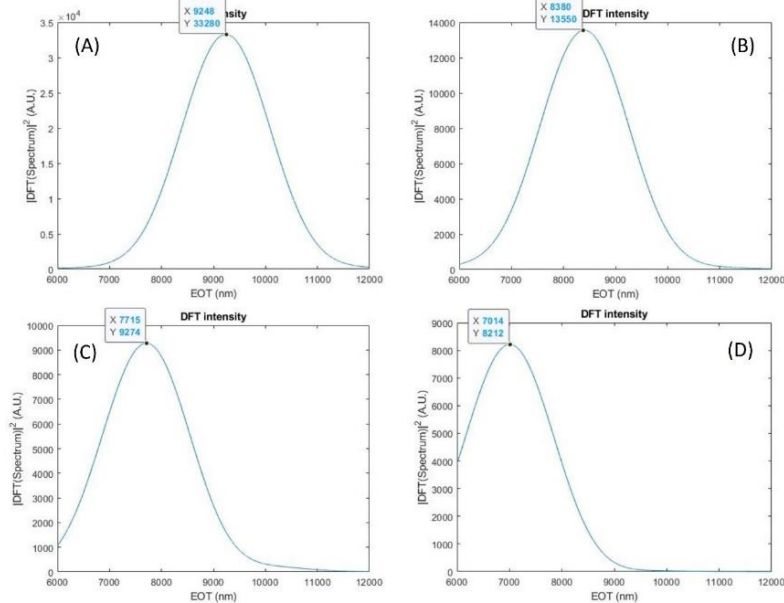


Figura 26. Espectres de gruix òptic (EOT) una vegada aplicada la transformada de Fourier discreta. (A) Mostra A0, (B) Mostra A10, (C) Mostra A15 i (D) Mostra A20. Mateix gruix de mostra, diferent diàmetre de por.

Un altre efecte que podem observar si ens fixem en els espectres d'EOT és si fixem un diàmetre (ens centrem en el grup de mostres que tingui el mateix diàmetre de por aproximat) i anem variant el gruix de la mostra, com es comporta aquest gruix òptic. En la figura 27 podem veure aquest efecte, en aquesta figura tenim en la imatge (A) la mostra A0, en la imatge (B) la mostra B0, en (C) la mostra C0 i en (D) la mostra D0, és a dir, quatre mostres amb diferents gruixos però amb mateix diàmetre de por aproximat, ja que a cap se li ha aplicat cap tipus de reacció d'ampliació de por.

Per tant, l'efecte que veiem en aquest cas és com al augmentar el gruix de mostra, el gruix òptic també augmenta i per això veiem com el pic és va desplaçant cap a l'esquerra. Això es deu a que quan nosaltres estem augmentat el gruix, el que estem fent en realitat és augmentar la proporció d'alúmina, per tant l'absorció de la llum serà major i és traduirà amb un augment en el gruix òptic com podem observar.

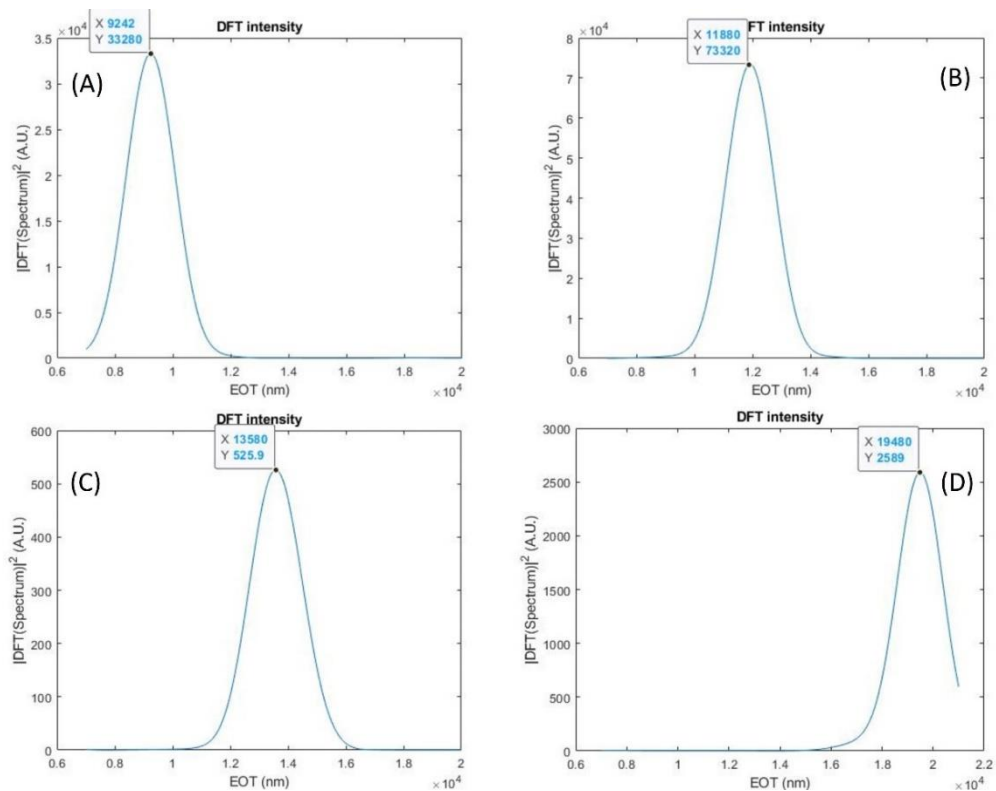


Figura 27. Espectres de gruix òptic (EOT) una vegada aplicada la transformada de Fourier discreta. (A) Mostra A0, (B) Mostra B0, (C) Mostra C0 i (D) Mostra D0. Mateix diàmetre de por, diferent gruix de mostra.

Finalment en la taula 9 podem veure aquests dos efectes de forma numèrica en totes les mostres fabricades, veiem com per a totes les AX, BX, CX i DX el gruix disminueix ja que estem ampliant la fracció d'aire i per tant tenim menys alúmina, i per últim per a totes les X0, X10, X15 i X20 veiem com el gruix òptic va augmentant al estar ampliant la proporció d'alúmina.

	PW 0	PW 10	PW 15	PW 20
EOT-AX (nm)	9109	8489	8010	7113
EOT-BX (nm)	11880	10840	10740	9784
EOT-CX (nm)	13330	12200	11580	10970
EOT-DX (nm)	19350	17620	16370	15210

Taula 9. Distribució de gruixos òptics depenent del gruix i diàmetre de por de les mostres.

3.3.9. Anàlisi dels índex de refracció de les mostres

A partir dels gruixos òptics trobats mitjançant el processament dels espectres UV-vis podem treure el valor dels índex de refracció de cada una de les mostres, l'índex de refracció (n) és un valor que determina com es propaga la llum a través d'un material, per exemple el de l'aire és 1 que és el que prenem com a referència. En aquest apartat estudiem quina és la variació del índex de refracció si tenim un material compost per alumina (estructura nanoporosa) i aire (el que tenim dins dels pors), com que tenim diferents mostres amb diferents gruixos i diàmetres de por, això es traduirà en canvis en els índex de refracció.

$$n = \frac{EOT}{2 * L} \quad (3)$$

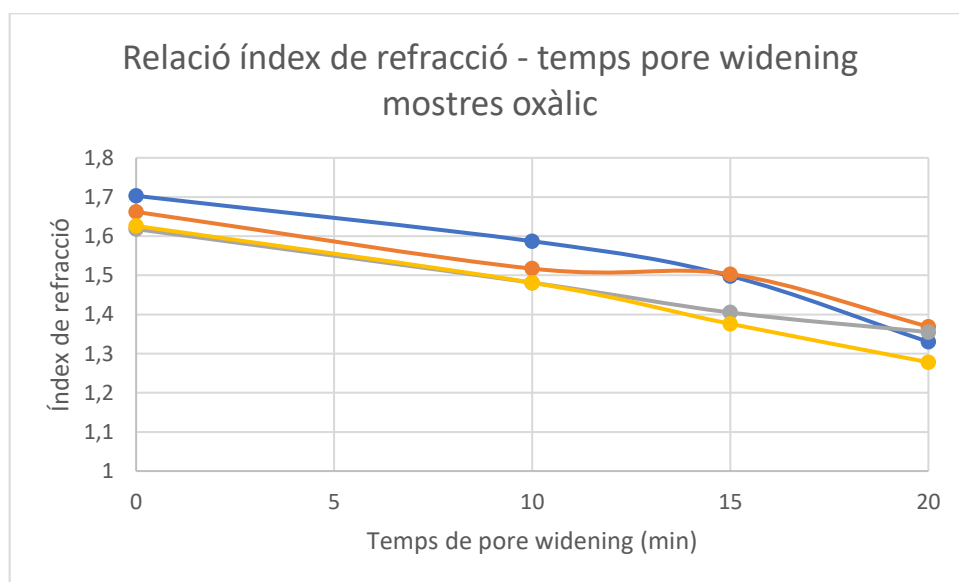
L'índex de refracció està relacionat amb el gruix òptic i el gruix de mostra, el podem calcular mitjançant l'equació 3 on n és l'índex de refracció, L és el gruix real de la mostra i EOT és el gruix òptic que hem trobat en l'apartat anterior. L'índex de refracció es comporta de forma semblant al gruix òptic, i això ho podem veure en la taula 10, com hem dit, l'índex de refracció varia segons el medi en el qual la llum es propagui, en el nostre cas tenim una barreja de alumina i aire (que és el que en aquest moment està omplint els pors), si tinguéssim un 100% d'alumina l'índex tindria un valor d'1,77 aproximadament ja que aquest és l'índex que és considerat per l'alumina, però si tinguéssim zero alumina l'índex de refracció ja seria molt proper al índex de l'aire ($n = 1$). El que estem fent al ampliar els diàmetres de por és augmentar la fracció d'aire, com hem dit en l'apartat anterior i disminuint la d'alumina, per tant observem en la taula com per les mostres AX, BX, CX i DX l'índex de refracció es va apropant cada vegada més al del aire, ja que estem ampliant el diàmetre dels pors. Per últim si ens fixem en les columnes, mostres que tenen mateix diàmetre de por però diferent gruix de mostra, els índex més o menys estan en el mateix rang, això es deu a que al estar ampliant el valor del gruix de mostra i a la vegada el gruix òptic també augmenta, l'índex de refracció es queda més o menys en el mateix valor aproximadament.

	PW 0	PW 10	PW 15	PW 20
AX	1,703	1,587	1,498	1,330
BX	1,662	1,517	1,503	1,369
CX	1,618	1,481	1,405	1,355
DX	1,626	1,481	1,376	1,278

Taula 10. Distribució dels índex de refracció per a cada una de les mostres.

Veient aquests efectes podem observar com existeix una relació entre l'índex de refracció i el temps de pore widening, aquesta relació la podem veure en la gràfica 4 on podem veure de forma més gràfica i detallada els dos efectes comentats anteriorment, primer de tot podem observar com a mesura que augmentem el temps de pore widening, l'índex de refracció va disminuint.

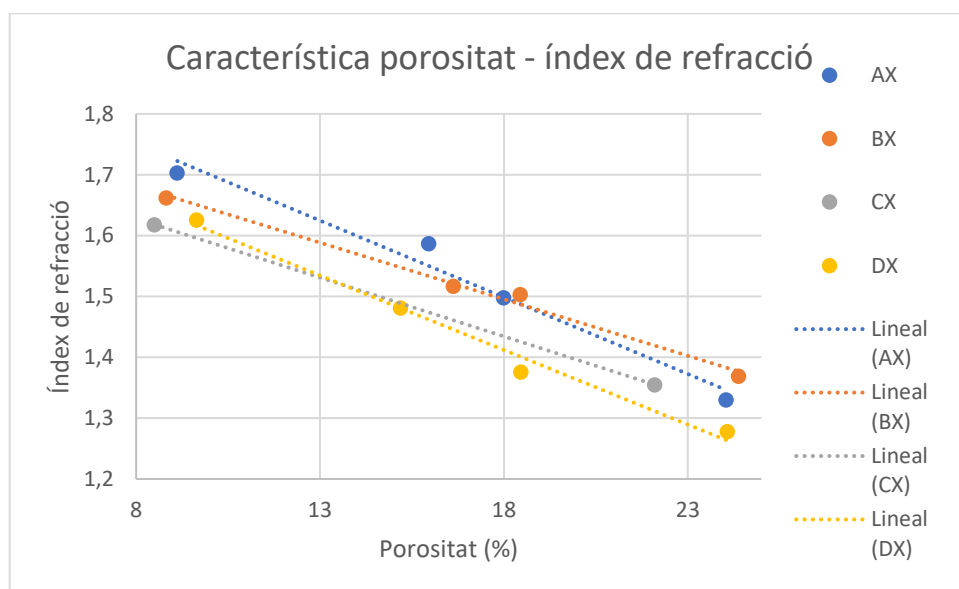
I per últim, veiem com els punts en cada temps de pore widening determinat estan més o menys a prop entre ells, això demostra el segon efecte comentat en el qual per a cada diàmetre de por en concret i diferent gruix de mostra hauríem de tenir un índex de refracció bastant semblant entre ells.



Gràfica 4. Relació de l'índex de refracció i el temps de pore widening.

3.3.10. Característica porositat-índex de refracció

Com hem vist en l'apartat 3.3.6 existeix una relació entre la porositat i l'índex de refracció de la mostra, a més aquesta relació també explica un dels dos efectes esmentats en l'anterior apartat, a mesura que augmentem el diàmetre dels pores, l'índex de refracció disminueix. En la gràfica 5 podem veure aquesta relació entre la porositat i l'índex de refracció. Observem com al augmentar la porositat de la mostra, l'índex de refracció disminueix, això es deu a que al tenir cada vegada pores més grans la fracció d'aire també està augmentat, per tant l'índex veiem com s'apropa cada vegada més a 1.



Gràfica 5. Característica porositat - índex de refracció.

Mitjançant la porositat de les mostres podem fer una predicció aproximada de quin índex de refracció tindríem si la porositat de la mostra fos del 0%, això ho podem veure si traiem l'equació de la recta de regressió de cada grup de mostres, com podem veure en la taula 11, i ens quedem en la variable independent d'aquesta. Nosaltres esperem un índex de refracció d'1,77-1,80, que seria l'índex associat a l'alúmina, si ens fixem en el que ens surt per una porositat del 0% veiem valors d'1.94, 1.82, 1.78 i 1.85, nombres bastant alts, encara que els tres últims si que sembla que s'apropen a l'índex esperat. Per tant veiem com aquesta mesura no es del tot exacta, encara que ens apropem una mica al que podria ser l'índex de refracció de l'alúmina.

Índex de refracció	Equació recta regressió	Porositat 0% (p = 0)
n-AX	$n = -0,025p + 1,950$	1,950
n-BX	$n = -0,018p + 1,822$	1,822
n-CX	$n = -0,019p + 1,783$	1,783
n-DX	$n = -0,025p + 1,856$	1,856
Mitja	X	1,852

Taula 11. Equacions de línies de regressió per a cada grup de mostres on n és l'índex de refracció i p és la porositat.

3.4. Mostres anoditzades amb àcid sulfúric

3.4.1. Disseny de les mostres

En aquest apartat estudiarem les mostres anoditzades amb àcid sulfúric, el disseny d'aquestes serà diferent al de les de l'apartat 3.3 però farem també un estudi sobre el creixement de por en aquestes mostres, les seves porositats i el comportament dels gruixos òptics.

Procés	Pore widening (PW)			
Temps (min)	0	5	7,5	10
L = 2 μm	A0	A5	A75	A10
L = 4 μm	B0	B5	B75	B10

Taula 12. Dissenys de les mostres anoditzades amb àcid sulfúric.

En la taula 12 podem veure quin és el disseny de les mostres anoditzades amb àcid sulfúric, tenim doncs dos gruixos de mostra diferents, que seran 2 micres (apliquem una càrrega de 32 C) i 4 micres (càrrega aplicada de 63 C). A tres mostres de cada grup de quatre mostres (grup A i grup B) els hi apliquem un pore widening de 5 (PW5), 7,5 (PW75) i 10 (PW10) minuts (X5, X75 i X10) i ens quedem amb una mostra a la qual no lo aplicarem cap ampliació de por (X0) PW0.

3.4.2. Caracterització

Primer de tot el que hauré de fer és caracteritzar les mostres, tant els talls com els diàmetres de por, per aquest tipus de mostres utilitzarem sempre el FESEM, ja que al anoditzar amb àcid sulfúric obtenim pors molt petits (18-20 nm) i amb l'ESEM costen de veure i mesurar amb precisió.

3.4.2.1. Diàmetres de por

- Mostres AX

Comencem primer amb les mostres AX, que són les que tenen un gruix teòric de 2 micres i a les quals se'ls hi ha aplicat un pore widening de 5, 7,5 i 10 minuts.

Una vegada mesurades les mostres en el FESEM obtenim les imatges que podem veure en la figura 28, si observem la figura veiem com els pors es van fent més grans. Tenim en la imatge (A) la mostra que no ha rebut cap tipus d'atac químic per ampliar els pors, la imatge (B) que se li ha aplicat un pore widening de 5 minuts, la imatge (C) que se li ha aplicat un temps de pore widening de 7,5 minuts i per últim la imatge (D) que ha rebut un temps de pore widening de 10 minuts.

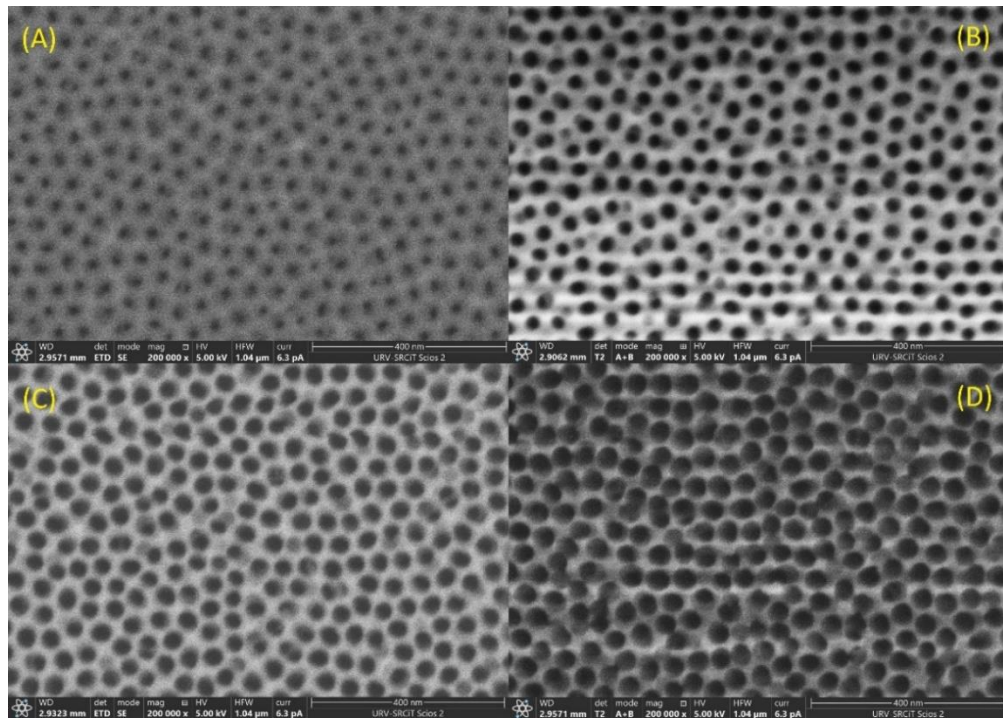


Figura 28. Mostres AX anoditzades amb àcid sulfúric. (A) Mostra A0, (B) Mostra A5, (C) Mostra A75 i (D) Mostra A10.

Una vegada fetes les mesures amb l'ImageJ ens queda la taula 13, en la que podem veure els valors de diàmetres de por i distàncies entre pors reals. Aquests són els que utilitzarem més endavant per a estudiar les mostres.

	PW 0	PW 5	PW 7.5	PW 10
Rang diàmetre de por (nm)	17-23	23-29	29-36	32-39
Mitja (nm)	17	26	31	34
Interpore distance (nm)	46-55	44-57	43-53	49-58
Mitja (nm)	50	51	49	52

Taula 13. Valors de diàmetre de por i distància entre pors per a les mostres AX.

- Mostres BX

Per acabar amb la caracterització de diàmetres i distàncies entre pors mesurarem les mostres del grup BX, les quals tenen un gruix teòric de 4 micres i que igual que a les anteriors se'ls hi ha aplicat a tres d'elles un pore widening de 5, 7,5 i 10 minuts. En la figura 29 podem veure les mostres mesurades en el FESEM, en la imatge (A) tenim la mostra B0 a la que no se li ha aplicat pore widening, en la (B) tenim la mostra B5 a la qual se li ha aplicat un pore widening de 5 minuts, en la imatge (C) veiem la mostra B75 a la que li hem aplicat un pore widening de 7,5 minuts i per últim tenim la imatge (D) a la que li hem aplicat un pore widening de 10 minuts.

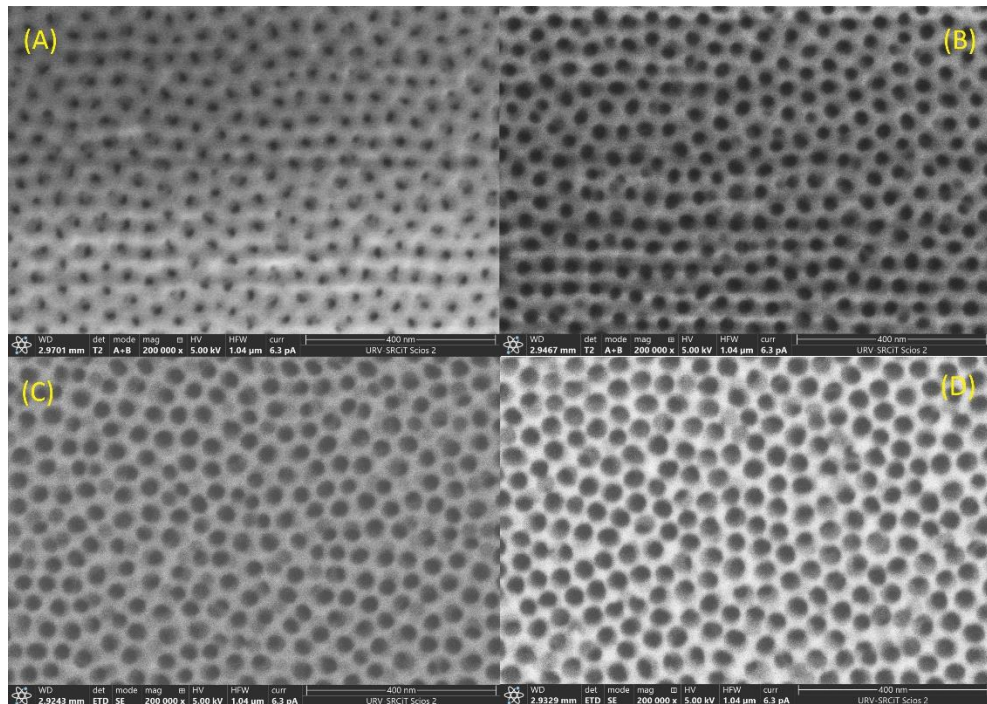


Figura 29. Mostres BX anoditzades amb àcid sulfúric. (A) Mostra B0, (B) Mostra B5, (C) Mostra B75 i (D) Mostra B10.

En la taula 14 podem veure les mesures fetes després de veure les mostres en el microscopi, utilitzarem igual que per les anteriors mostres les mitges de diàmetre de por i de distància entre pors per a fer els corresponents estudis.

	PW 0	PW 5	PW 7.5	PW 10
Rang diàmetre de por (nm)	15-23	20-29	27-32	33-41
Mitja (nm)	17	24	28	36
Interpore distance (nm)	47-53	45-53	46-52	47-54
Mitja (nm)	51	48	51	50

Taula 14. Valors de diàmetre de por i distància entre pors per a les mostres BX.

3.4.2.2. Gruixos de mostra

Per acabar amb la caracterització de les mostres mesurarem els talls de dos de les mostres AX i BX per tal d'assignar aquell valor a totes les del seu grup i fer els corresponents estudis. En la figura 30 podem veure aquests dos talls fets, en la imatge (A) veiem la mostra AX i en la imatge (B) veiem la mostra BX.

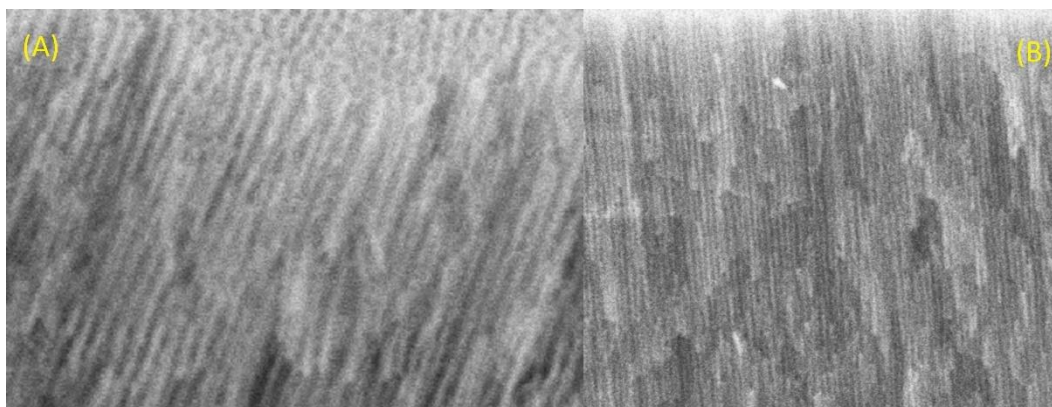


Figura 30. Talls de les mostres AX i BX. (A) Mostra AX i (B) Mostra BX.

En la taula 15 podem veure els gruixos reals d'aquestes mostres, com veiem els valors s'apropen molt als esperats. A partir d'aquests valors ja podem començar a estudiar les mostres.

	Mostra AX	Mostra BX
Gruix (μm)	2,10	3,93

Taula 15. Gruixos reals de les mostres AX i BX

3.4.3. Modificació del diàmetre de por segons el temps de pore widening

Ara que ja tenim els valors reals de diàmetres de por ja podem fer un estudi del creixement de por de les nostres mostres a mesura que apliquem més temps de pore widening. Com hem vist per les mostres d'oxàlic, amb unes condicions de 35°C i utilitzant àcid fosfòric tenim un creixement de por d'1 nm/min aproximadament, per les mostres de sulfúric no ho sabem del cert i veient les imatges del FESEM sembla que el creixement és més ràpid per aquest tipus de mostres.

Si ens fixem amb la figura 31 podem veure dos gràfiques, una per a les mostres AX (imatge A) i l'altra per les mostres BX (imatge B), observem com a mesura que augmenta el temps de pore widening, el creixement del diàmetre de por va augmentant de forma proporcional, per part de les mostres AX tenim un pendent d'1,74, aquest ve associat amb el creixement del por i ens indica un creixement de 1,74 nm/min bastant més gran que per les mostres anoditzades amb àcid oxàlic. Si ara ens fixem amb la imatge (B) tenim un pendent una mica més gran, que és tradueix en un creixement de 1,82 nm/min.

Per tant per les nostres mostres anoditzades amb àcid sulfúric podem dir que tenen un creixement de por d'aproximadament 1,78 nm/min i confirmar que aquest creixement és més gran que per les mostres anoditzades amb àcid oxàlic.

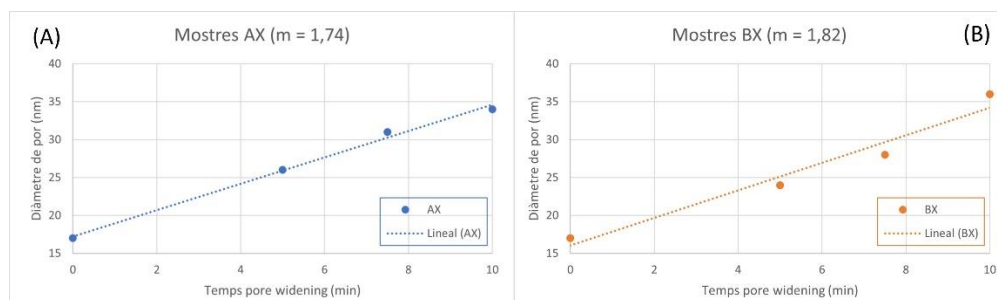


Figura 31. Relació temps de pore widening - diàmetre de por per a cada mostra anoditzada amb àcid sulfúric. (A) Mostres AX i (B) Mostres BX.

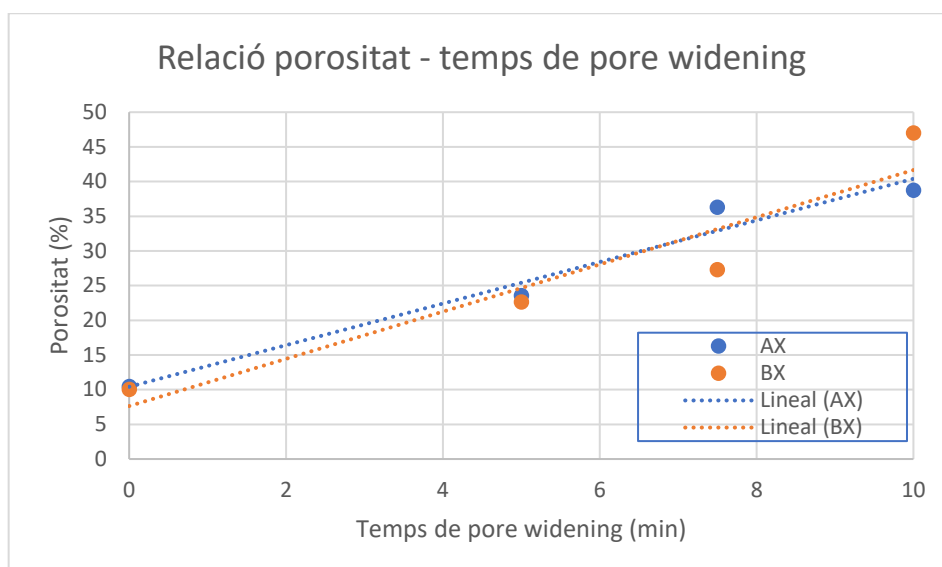
3.4.4. Porositats de les mostres

En aquest apartat estudiarem la porositat de les mostres anoditzades amb àcid sulfúric, utilitzarem l'equació 1 com en l'apartat 3.3.5, com veiem en la taula 16 les mostres A0 i B0 tenen una porositat del 10,48% i del 10,08% respectivament, aquests dos valors compleixen la regla del 10% comentada en l'apartat 3.3.5 que ens diu que una mostra amb una porositat al voltant del 10% té una ordenació dels pors molt homogènia. Com que aquestes dos mostres tenen un valor molt proper al 10% podem dir que els seus pors estan molt ben ordenats a més veiem com la porositat va augmentant a mesura que el temps de pore widening augmenta.

	PW 0 (%)	PW 5 (%)	PW 7,5 (%)	PW 10 (%)
AX	10,48	23,57	36,30	38,77
BX	10,08	22,67	27,34	47,01

Taula 16. Porositats de les mostres anoditzades amb àcid sulfúric, AX i BX.

Ara si ens fixem en la gràfica 6 podem veure aquest creixement de la porositat a mesura que s'augmenta el temps de pore widening de forma gràfica. Si ho comparem amb les mostres d'oxàlic veiem que aquest creixement és major, això es deu a que com que els pors augmenten amb una velocitat més alta, la porositat ho fa també ja el que s'està fent és augmentar la fracció d'espais buits (pors) en la superfície de la mostra.



Gràfica 6. Relació porositat - temps de pore widening per a les mostres AX i BX.

3.4.5. Càlcul de l'índex de refracció a partir de la porositat de la mostra

A partir de la porositat de les mostres podem obtenir un valor aproximat del índex de refracció de cada una de les mostres, per tal de dur a terme aquest càlcul utilitzarem l'equació 2 de l'apartat 3.3.6 i amb valors d'índex de l'alúmina de 1,77 i de l'aire 1. En la taula 17 podem veure aquests valors d'índex de refracció segons la porositat de cada mostra, com podem observar a mesura que la porositat de la mostra augmenta, l'índex de refracció disminueix, això és deu a que estem reduint la fracció d'alúmina i tenim més aire (substància que omple els pors) per tant aquest índex s'apropa més al valor de $n = 1$. Un últim efecte que veiem és com per a cada columna (porositat mitja o temps de pore widening aplicat) el valor d'índex de refracció es molt semblant ja que com hem vist en l'apartat anterior les seves porositats tenen valors propers entre ells.

Índex de refracció	P \approx 10.28%	P \approx 23.12%	P \approx 31.82%	P \approx 42.90%
n-AX	1,706	1,622	1,536	1,519
n-BX	1,708	1,628	1,597	1,460

Taula 17. Índex de refracció de cada mostra AX i BX segons la seva porositat (P).

3.4.6. Espectres UV-visible

En aquest apartat veurem els espectres UV-vis de les mostres anoditzades amb àcid sulfúric, com s'ha comentat anteriorment, aquests espectres són els que processarem mitjançant matlab per trobar el gruix òptic de cada mostra i seguidament calcular els índex de refracció reals d'aquestes. En la figura 32 podem veure dos dels espectres UV-vis de les mostres, en concret de la mostra A0 i B0, a les quals no se'ls hi ha aplicat cap tipus de pore widening, veiem com igual que en les mostres d'oxàlic tenim oscil·lacions en l'espectre de llum visible que va de 300-700 nm però el període d'aquestes és més petit, això és deu a que els pors són més petits.

Per últim podem observar com l'espectre (A) té una absorció més alta ja que el gruix de mostra és més petit i per tant l'alumini interfereix més en l'absorció de la llum que en l'espectre (B) per la mostra B0 ja que en aquest cas el seu gruix és més gran.

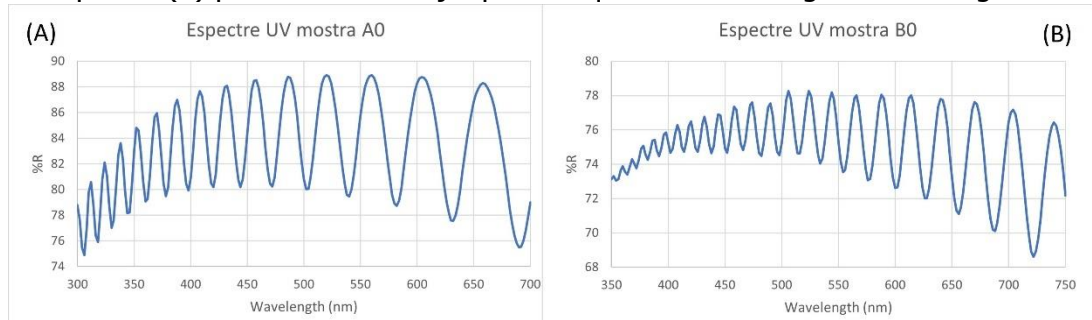


Figura 32. Espectres UV-vis de les mostres A0 i B0 anoditzades amb àcid sulfúric.

3.4.7. Anàlisi dels gruixos òptics de les mostres

Mitjançant l'aplicació de la transformada discreta amb el programa de matlab el que farem serà processar els espectres UV-vis per tal de trobar els gruixos òptics de les mostres, en la figura 33 podem veure aquests espectres de gruix òptic per les mostres AX en la que podem veure com a mesura que s'augmenta el diàmetre de por d'aquestes mostres (A5, A75 i A10) el pic d'EOT es va desplaçant cap a l'esquerra de forma que el valor disminueix. Aquest efecte ve donat per la disminució de fracció d'alúmina en la mostra i l'augment de fracció d'aire ja que estem fent els poros més grans, podem veure com l'efecte és el mateix que per les mostres anoditzades amb àcid oxàlic ja que aquests canvis en quant a proporció d'aire i alúmina també es veuen reflectits.

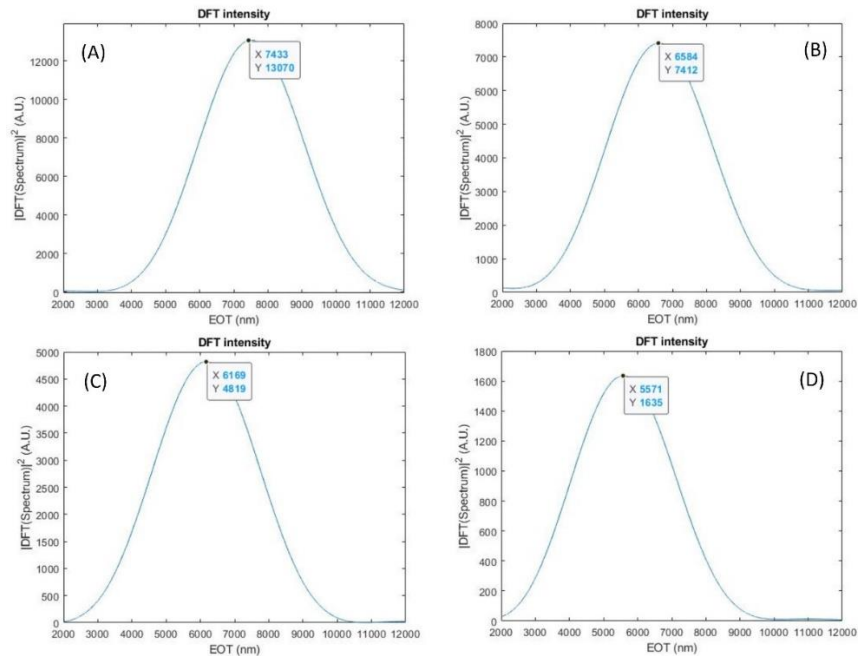


Figura 33. Espectres de gruix òptic (EOT) una vegada aplicada la transformada de Fourier discreta. (A) Mostra A0, (B) Mostra A5, (C) Mostra A75 i (D) Mostra A10.

Per acabar amb l'anàlisi dels gruixos òptics podem veure l'efecte que produeix tenir gruixos diferents de mostra però mides de por semblants com veiem en la figura 34, en aquesta tenim la imatge (A) on tenim la mostra A0 i la imatge (B) on tenim la mostra B0, les dos amb mides de por semblants però amb un gruix de mostra on el de la mostra B0 és el doble aproximadament al de la mostra A0. Que el gruix de mostra sigui més o menys del doble és tradueix amb que l'espectre d'EOT també és el doble, com veiem per la mostra A0 tenim una EOT de 7433 i per la mostra B0 una EOT de 14480 que és aproximadament el doble, d'aquesta forma veiem com hi ha una relació entre el gruix de mostra i el gruix òptic que traiem del processament dels espectres UV-vis.

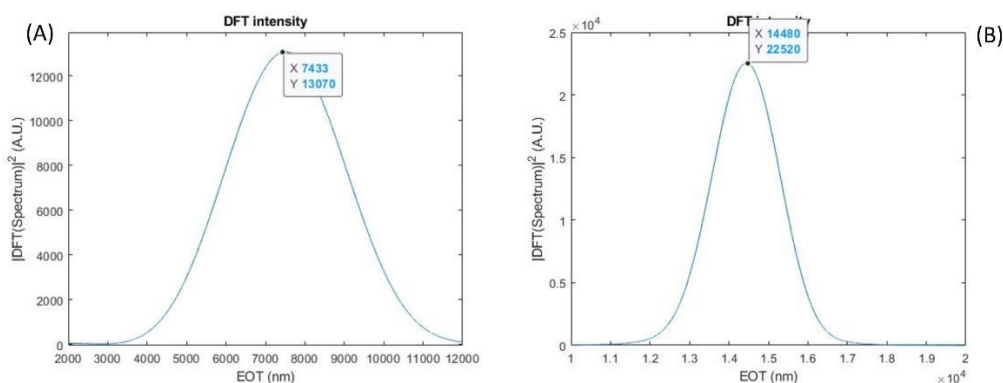


Figura 34. Espectres d'EOT de les mostres A0 i B0. (A) Mostra A0 i (B) Mostra B0.

Finalment en la taula 18 veiem un resum d'aquests gruixos òptics de cada una de les mostres anoditzades amb àcid sulfúric, veiem com a mesura que augmenta el temps de pore widening aquest gruix òptic va disminuint com hem pogut observar en les dues anteriors figures.

	PW 0	PW 5	PW 7.5	PW 10
EOT-AX (nm)	7433	6584	6169	5571
EOT-BX (nm)	14480	13200	12240	11200

Taula 18. Valors de gruix òptic per a cada mostra anoditzada amb àcid sulfúric.

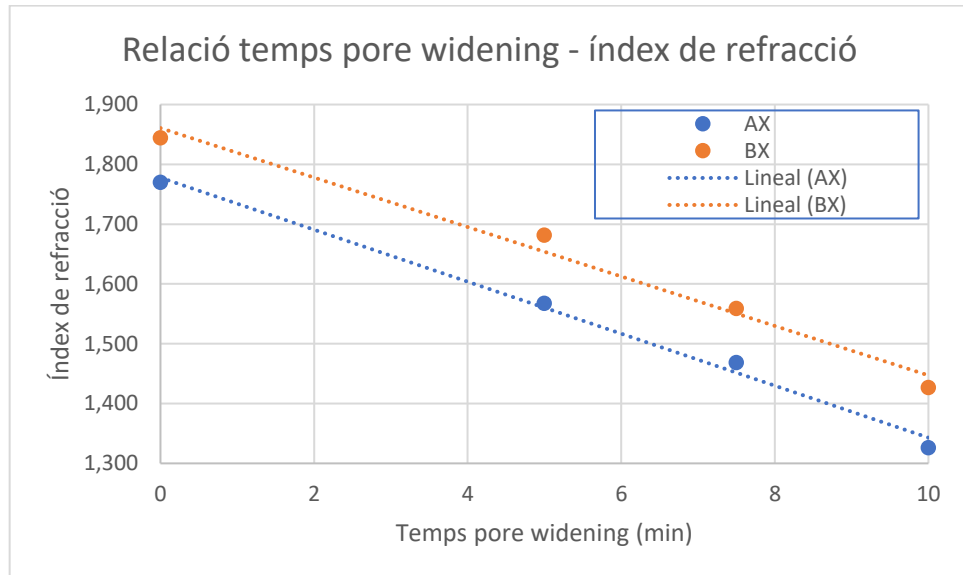
3.4.8. Anàlisi dels índex de refracció de les mostres

Ara que ja tenim els gruixos òptics, mitjançant l'equació 3 utilitzada en l'apartat 3.3.9 calcularem els índex de refracció de les mostres AX i BX. En la taula 19 podem veure aquests índex de refracció per a cada mostra, com veiem els índex van disminuint a mesura que el temps de pore widening és més alt, això confirma el primer efecte esmentat en l'apartat anterior. En aquestes mostres podem observar com els índex de refracció han sortit més alts que en les mostres d'oxàlic, això es pot deure a que si canviem l'electròlit amb el qual fabriquem l'alúmina el seu índex de refracció per una porositat del 0% sigui més alt.

Índex de refracció	PW 0	PW 5	PW 7.5	PW 10
n-AX	1,770	1,568	1,469	1,326
n-BX	1,845	1,682	1,559	1,427

Taula 19. Índex de refracció per a cada una de les mostres anoditzades amb àcid sulfúric (AX i BX).

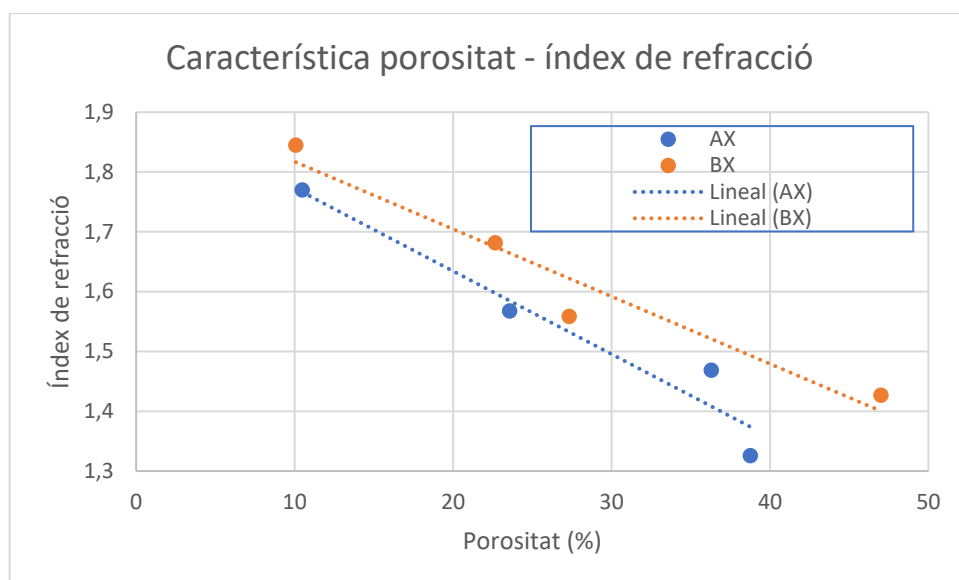
Per veure de forma més gràfica l'efecte del pore widening sobre els índex de refracció de les mostres tenim la gràfica 7, en la que veiem aquesta relació entre temps de pore widening i índex de refracció. Com podem observar a mesura que augmentem el temps de pore widening l'índex de refracció disminueix això confirma l'efecte comentat anteriorment.



Gràfica 7. Relació temps de pore widening - índex de refracció per a les mostres AX i BX.

3.4.9. Característica porositat-índex de refracció

Finalment en aquest apartat veurem la relació que hi ha entre la porositat i l'índex de refracció en les mostres anoditzades amb àcid sulfúric, en la gràfica 8 podem veure aquesta relació. Com veiem, a mesura que la porositat augmenta l'índex de refracció disminueix igual que havíem vist en les mostres d'oxàlic ja que igual que en aquelles mostres, el que estem fent aquí és augmentar la proporció de pors de la mostra i per tant que el volum d'aire en aquests sigui major.



Gràfica 8. Característica porositat - índex de refracció per a les mostres anoditzades amb sulfúric AX i BX.

Per últim el que podem fer a partir de la relació entre porositat i índex de refracció és una predicció del índex de refracció a una porositat del 0%, això ho podem veure en la taula 20, cada recta de regressió té una funció o equació que si li donem un valor de zero a la x (en el nostre cas p que és la porositat) ens donarà quin valor tenim quan estem a una porositat del 0%. Segons les nostres mostres i per una porositat del 0% tindríem un índex de refracció de 1,912 per les mostres AX i de 1,930 per les BX, si ens fixem en la mitja tindríem un índex de 1,921 per aquestes mostres, veiem com aquest índex és bastant alt però podria ser ja que l'índex de refracció pot canviar dependent del material amb el qual fabriques la mostra.

Índex de refracció	Equació recta regressió	Porositat 0% (p = 0)
n-AX	$n = -0,139p + 1,912$	1,912
n-BX	$n = -0,011p + 1,930$	1,930
Mitja	X	1,921

Taula 20. Equacions de regressió de l'índex de refracció respecte a la porositat i índex de refracció a una porositat del 0%.

4. Disseny de bicapes d'alúmina nanoporosa

4.1. Introducció

Fins ara el que hem vist han sigut monocapes d'alúmina nanoporosa, en aquest apartat veurem un altre tipus d'estructura, fabricades també amb alúmina nanoporosa, que reben el nom de bicapes. Com el seu propi nom indica i a diferència de les monocapes, aquestes tenen una forma d'embut, és a dir, tenim una capa més gran a la part superior i una segona capa més petita a la part inferior. Aquests tipus d'estructures serveixen per tal de captar un determinat tipus de molècules en una capa i un altre tipus de molècules una mica més petites en la capa inferior, això genera

canvis en el gruix òptic de la mostra que és el que ens informa de si s'ha detectat la presència d'alguna substància o no.

Per tant el que volem veure i estudiar en aquest apartat és el comportament d'aquests gruixos òptics depenent dels gruixos de les dues capes i si els dissenys proposats seguidament són bons per tal de fer determinats sensats.

4.2. Procés de disseny i fabricació

Abans de posar-nos amb la fabricació d'aquestes estructures, hem de pensar en el disseny d'aquestes, és a dir, quina amplada volem en la capa superior (diàmetres de por) i quina diferència en quant a gruix volem tant en la capa superior com en la capa inferior. En aquest apartat veurem dos tipus de dissenys, un en el qual la capa superior és més gran que la inferior i un segon disseny en el qual la inferior és més gran que la capa superior.

Una vegada tenim clar quin disseny li volem donar a la nostra estructura passem a la fabricació, aquesta és pràcticament igual que en les monocapes, ja que el que fem primer de tot és crear una primera capa i seguidament ja fem la segona. Per tant, quan ja tenim la primera capa fabricada el que farem serà aplicar diferents temps de pore widening i deixarem una mostra sense aplicar-li cap ampliació de por per tal de tenir una referència més endavant de l'amplada de la segona capa. Per crear aquesta segona capa el que farem serà aplicar una segona anodització amb una càrrega diferent a la de la primera capa per tal de controlar el gruix d'aquesta. De forma que aquesta segona capa creixerà des de la primera amb la mida de pors determinada per l'electròlit utilitzat durant tot el procés (àcid oxàlic 30-35 nm o àcid sulfúric 18-20 nm). Cal destacar que a les mostres que no se'ls hi ha aplicat pore widening i després han estat sotmeses a una altra segona anodització el seu gruix serà la suma del gruix obtingut en la primera anodització i el obtingut en la segona però sense cap tipus de distinció entre una capa i un altra ja que no hem modificat el diàmetre dels pors per tant tindrem una monocapa més gran.

4.3. Bicapes anoditzades amb àcid oxàlic

4.3.1. Disseny de les mostres

Les primeres estructures que estudiarem seran les bicapes anoditzades amb àcid oxàlic, les quals tindran una amplada de la primera capa major a 30-35 nm i una segona capa amb una amplada d'aquest anterior rang. En la taula 21 podem veure el disseny triat per aquestes bicapes, sent L1 el gruix de la primera capa i L2 el gruix de la segona capa, tenim les mostres AX on $L1 < L2$ a les quals els hi aplicarem tres temps de pore widening diferent abans de fabricar la segona capa (deixarem una mostra A0 que utilitzarem com a referència per l'amplada de la segona capa) i per últim tenim les mostres BX les quals tenen una L1 més gran que la L2, a aquestes els hi aplicarem els mateixos temps de pore widening que a les AX i també deixarem una mostra B0 per tenir la referència de la segona capa. En els dos grups de mostres esperem un gruix total de 7 μm .

Procés	Pore widening (PW)			
Temps (min)	0	10	15	20
AX (L1 = 2 µm L2 = 5 µm)	A0	A10	A15	A20
BX (L1 = 4 µm L2 = 3 µm)	B0	B10	B15	B20

Taula 21. Disseny de les bicapes (L1/L2) anoditzades amb àcid oxàlic.

4.3.2. Caracterització

Una vegada ja tenim clar el disseny de les nostres mostres i les hem fabricat, toca caracteritzar-les per tal de veure quin són els diàmetres de por de la primera capa, que equival a l'amplada d'aquesta, i quins són els gruixos reals de les dues capes.

4.3.2.1. Diàmetres de por

- Mostres AX

Comencem amb les mostres AX les quals tenen un $L1 < L2$, aquestes han estat caracteritzades en el microscopi ESEM de forma que hem obtingut les imatges que veiem en la figura 35 on podem observar com tenim diferents mesures de por, en la imatge (A) tenim la mostra de referència A0 a la que no li hem aplicat pore widening i per tant ens diu quina serà l'amplada de la segona capa, en les imatges (B, C i D) ja tenim les mostres a les quals els hi hem aplicat diferents temps de pore widening (10, 15 i 20 minuts respectivament) a partir d'aquí ja veiem com tindrem una primera capa cada vegada més ampla.

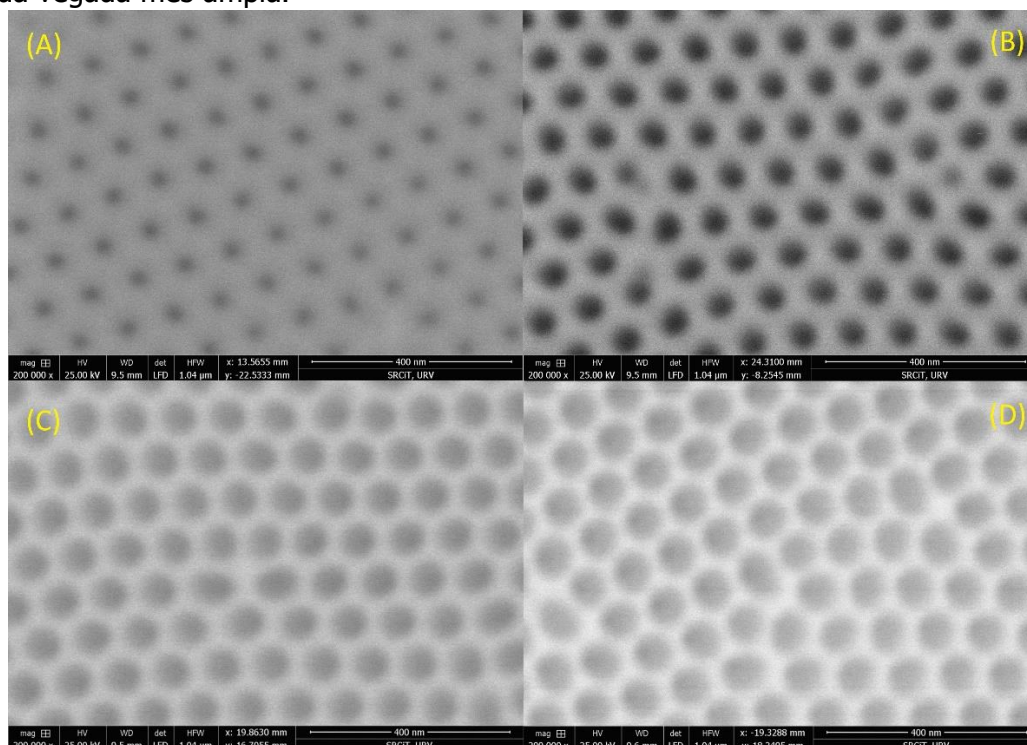


Figura 35. Caracterització dels diàmetres de por de les bicapes AX. (A) Mostra A0, (B) Mostra A10, (C) Mostra A15 i (D) Mostra A20.

Una vegada tenim les imatges el que farem serà mesurar els diàmetres d'aquests por per tal de saber quines són les mesures reals, i a la vegada saber l'amplada d'aquesta primera capa. En la taula 22 podem veure aquests valors de diàmetres de por reals.

	PW 0	PW 10	PW 15	PW 20
Rang de diàmetre (nm)	25-35	31-40	37-43	44-53
Diàmetre mig (nm)	28	36	41	46

Taula 22. Diàmetres reals de les mostres AX.

- Mostres BX

Finalment tenim les mostres BX les quals tenen un $L1 > L2$, a diferència de les mostres AX aquestes han estat caracteritzades amb el FESEM de forma que hem obtingut unes imatges amb millor contrast. En la figura 36 podem veure aquestes imatges que s'han obtingut, en la (A) veiem la mostra B0 que serà la mostra de referència per saber quina és l'amplada de la segona capa, i per últim tenim les imatges (B, C i D) que corresponen a les mostres que se'ls hi ha aplicat temps de pore widening de 10, 15 i 20 minuts respectivament de forma que tindrem cada vegada una primera capa més ampla.

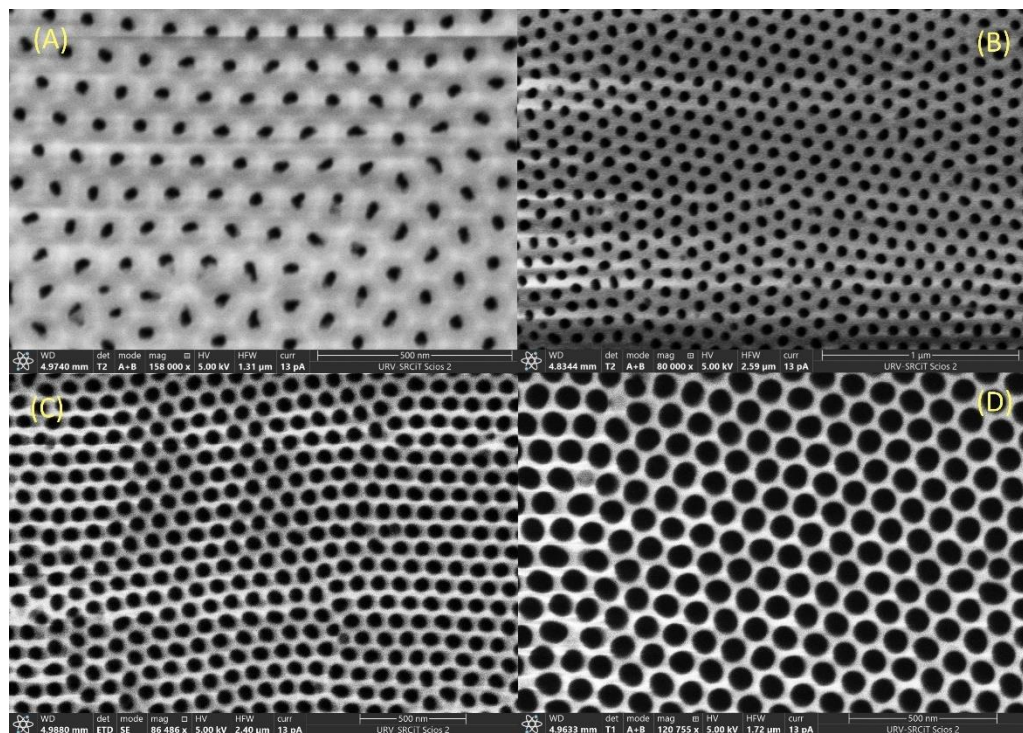


Figura 36. Caracterització dels diàmetres de por de les bicapes BX. (A) Mostra B0, (B) Mostra B10, (C) Mostra B15 i (D) Mostra B20.

Igual que hem fet per les mostres AX mitjançant l'ImageJ mesurarem els diàmetres de por reals per saber quina serà l'amplada de cada bicapa. En la taula 23 podem veure aquests valors.

	PW 0	PW 10	PW 15	PW 20
Rang de diàmetre (nm)	25-31	37-45	41-52	57-65
Diàmetre mig (nm)	27	42	47	62

Taula 23. Diàmetres reals de les mostres BX.

4.3.2.2. Gruixos de mostra

Per acabar amb la caracterització de les bicapes anoditzades amb àcid oxàlic, mitjançant el FESEM veurem quins són els gruixos reals de les mostres i aquesta forma d'embut comentada en l'apartat 4.1.

Comencem amb les mostres A0 i B0, com sabem aquestes no han estat exposades a cap tipus de reacció química per tal d'ampliar els diàmetres de por, per tant el que veurem seran dos monocapes ja que haurem aplicat dos segones anoditzacions consecutives. En la figura 37 podem veure aquestes dos les dos mostres A0 i B0, com podem observar tenim dues monocapes i no es diferencia cap tipus de canvi entre una anodització i un altra.

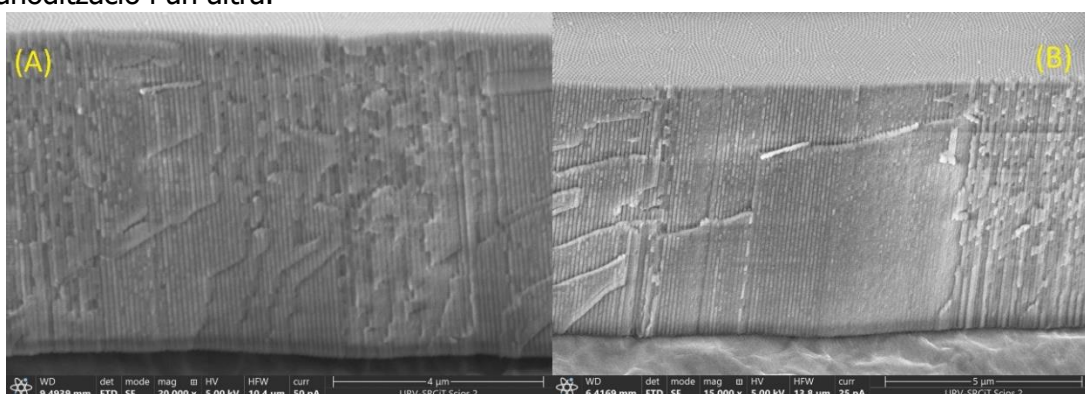


Figura 37. Talls de les mostres A0 i B0 realitzades en el FESEM. (A) Mostra A0 i (B) Mostra B0.

Finalment en la figura 38 podem veure com han quedat finalment els dissenys comentats anteriorment, en les imatges (A) i (C) veiem les mostres A10 i B10 en les quals s'aprecia aquest canvi entre una capa i l'altra, a més en la B10 veiem com la primera capa és més gran que la segona com esperàvem. Per últim en les imatges (B) i (D) tenim les mostres A20 i B20 en les quals es pot veure aquestes formes d'embut que tenim en aquestes estructures, podem observar com la primera capa L1 es bastant més ampla que la segona, a més com aquestes dues segones capes tenen una mida semblant ja que tenen el diàmetre que els hi proporciona el mateix àcid.

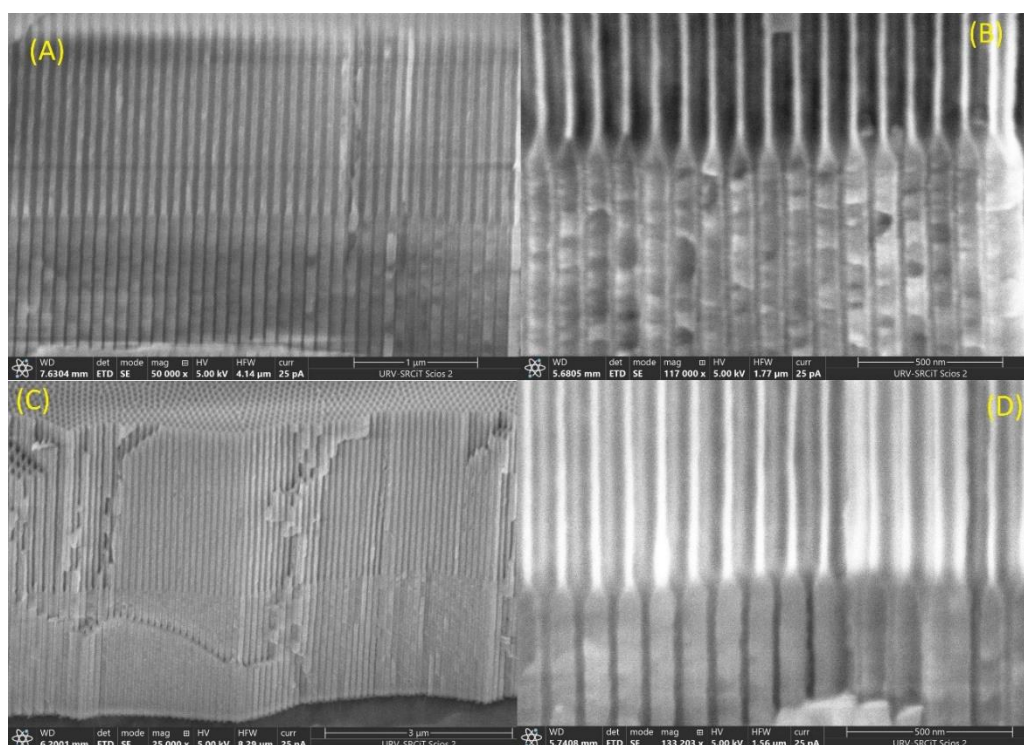


Figura 38. Talls de les mostres on podem veure aquestes bicapes. (A) Mostra A10, (B) Mostra A20, (C) Mostra B10 i (D) Mostra B20.

En la taula 24 podem veure les mesures reals de cada una de les capes de les nostres bicapes, aquests valors ens serviran per tal d'estudiar els gruixos òptics en el següent apartat.

Mostra	PW 0	PW 10	PW 15	PW 20
AX (L1) (μm)	-	1,62	1,73	1,73
AX (L2) (μm)	-	5,78	4,55	4,62
BX (L1) (μm)	-	4,00	4,05	4,19
BX (L2) (μm)	-	3,25	3,13	3,24
Total AX (μm)	6,20	7,39	6,26	6,34
Total BX (μm)	6,69	7,24	7,07	7,34

Taula 24. Gruixos reals de cada una de les capes de les mostres AX i BX.

4.3.3. Espectres UV-visible

En aquest apartat veurem els espectres UV-vis de les diferents mostres, al ser estructures diferents a les monocapes, ja que tenim una segona capa, els espectres de reflexió seran també diferents ja que la interfase entre una capa i una altra provoca una interferència que es veu reflectida en l'espectre UV-vis. Mirem primer les mostres a les quals no els hi hem aplicat pore widening i per tant tenim una monocapa, en la figura 39 podem veure aquests dos espectres per les mostres A0 i B0, com podem veure en la forma de les seves oscil·lacions ja intuïm que són dos monocapes ja que en l'apartat 3 hem vist quina forma tenen i a més mitjançant la microscopia de rastreig hem pogut comprovar que només tenim una sola capa.

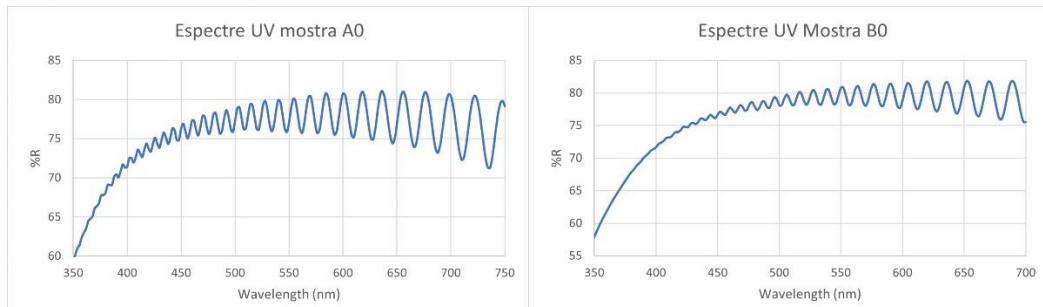


Figura 39. Espectres UV-vis mostres A0 i B0.

Ara que hem vist els espectres de les mostres A0 i B0 passem a veure els de les bicapes, com hem dit esperem observar en aquests una mena d'interferències que farà que es distingeixi d'un espectre d'una monocapa. En la figura 40 podem veure aquests espectres de reflexió, per exemple per les mostres A10 i B10 es veu de forma molt clara aquesta interferència entre les dues capes, són aquestes oscil·lacions amb certs canvis en les amplituds les que ens indiquen que tenim una segona capa, com hem pogut observar en les seves respectives imatges en la caracterització. Per últim tenim també en aquesta figura els espectres de les mostres A20 i B20, si ens fixem en les oscil·lacions i les comparem amb les altres dues mostres veiem com aquesta interferència es nota menys, és a dir, es veu diferència amb un espectre d'una monocapa però aquests canvis en l'amplitud són menors que per les mostres A10 i B10. Això és deu a que com per aquestes dues mostres, A20 i B20, la capa superior és molt més ampla que la inferior, pràcticament es la que absorbeix més les diferents longituds d'ona i per tant guanya més presència que la segona capa.

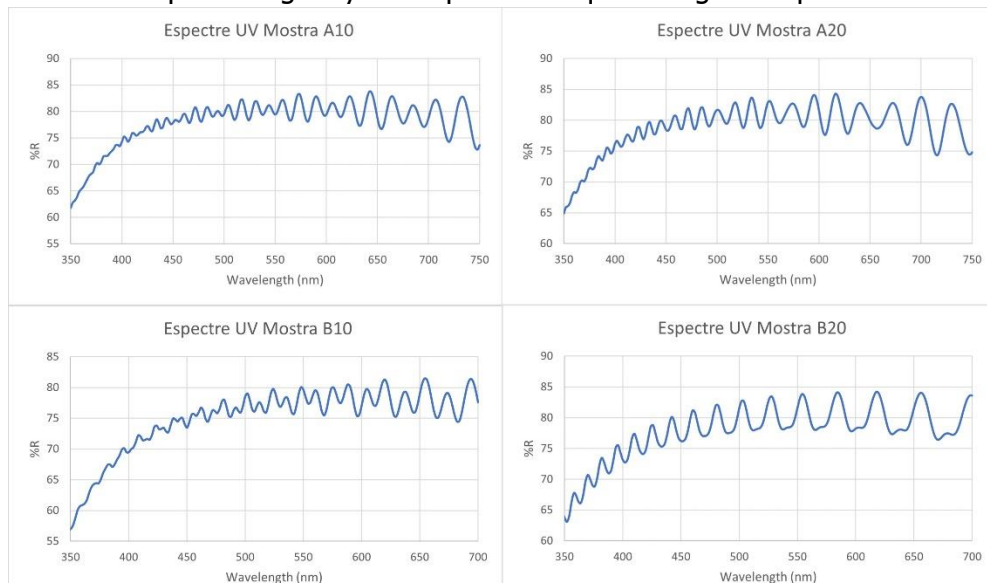


Figura 40. Espectres UV-vis de les bicapes A10, A20, B10 i B20.

4.3.4. Estudi dels gruixos òptics

Com hem vist en l'apartat anterior, els espectres UV-vis de les bicapes tenen una certa forma en les seves oscil·lacions que els diferencia de l'espectre d'una monocapa, aquests canvis d'amplitud en les oscil·lacions quan els hi apliquem la transformada de Fourier, mitjançant el programa de matlab, resulten en tres pics que representen alhora tres valors diferents de gruix òptic. Aquests pics representen cada una de les capes que té la nostra mostra i la seva disposició serà la següent, un ens representarà el gruix òptic d'una de les capes, un segon pic ens indicarà el gruix de l'altra capa i per últim tindrem un tercer pic que ens representarà la suma dels gruixos òptics de les dues capes de la mostra.

El que farem primer de tot serà processar els espectres abans de fer la segona capa per tal de saber on s'ubica el primer pic, sobre tot per les mostres en les quals la primera capa és més petita que la segona. En la taula 25 tenim els valors del pic de la primera capa, conèixer aquests valors de gruix òptic ens servirà per tal de buscar els altres pics i també aquests quan analitzem els espectres de les bicapes.

	PW 0	PW 10	PW 15	PW 20
EOT-AX (nm)	6056	5458	4978	4491
EOT-BX (nm)	14313	13089	12123	10990

Taula 25. Valors d'EOT per a les mostres AX i BX abans de fer la segona anodització.

Una vegada ja sabem on es situa el pic de la primera capa de les nostres mostres ja apliquem la segona anodització per tal de fer la segona capa, seguidament obtenim els espectres UV-vis d'aquestes i apliquem la transformada de Fourier i obtenim els espectres de la figura 41. En aquesta figura podem veure el comportament del gruix òptic per a les mostres A10 (imatge A), A20 (imatge B), B10 (imatge C) i B20 (imatge D), com podem veure tenim dos pics per a cada una de les bicapes, si ens fixem pràcticament no és veu el pic de la primera capa en les mostres A10 i A20, això es deu a que com hi ha tanta diferència en quant a gruix de les dues capes, el valor d'EOT de la primera pràcticament no és veu i pren més protagonisme el gruix òptic de la segona capa i del pic que representa la suma de les dues (el trobem per sobre de 20K) [10]. Si ens fixem en el pic que representa la segona capa en les imatges A i B, veiem com està situat en el mateix punt aproximadament, això es deu a que com que tant el gruix com l'amplada de capa són pràcticament iguals entre mostres, els valors de la EOT seran iguals. En canvi veiem l'efecte contrari en el pic de la suma d'EOT, veiem tant en les imatges AB i CD com es desplaça cap a l'esquerra (valor d'EOT més petit), això ve donat per el valor de la primera capa, al ser per a cada mostra del grup A o B més gran en quant a diàmetre de por la seva EOT disminueix, el que provoca que el sumatori d'EOT de les dues capes sigui menor. Si ara ens fixem en el pic més proper a 10K per a les mostres de les imatges C i D podem dir que pertany a la segona capa ja que veiem com el seu valor es manté més o menys constant, aquest cas és més diferent al de les mostres AX ja que aquí tenim dues mostres en les quals la diferència entre capes és d'una micra, que si ens fixem en els seus valors d'EOT en la taula 25 estan molt propers al pic que veiem en la imatge C i D, de forma que aquest pic de la segona capa és menja el de la primera i ens és impossible de veure encara que ens hi apropem.

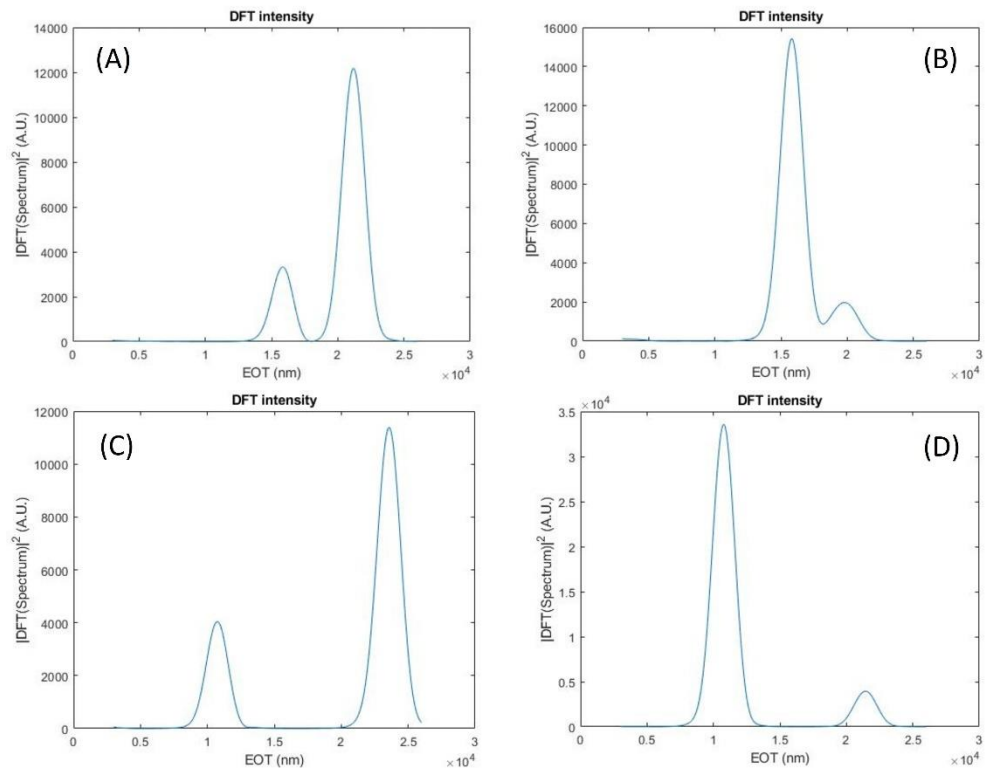
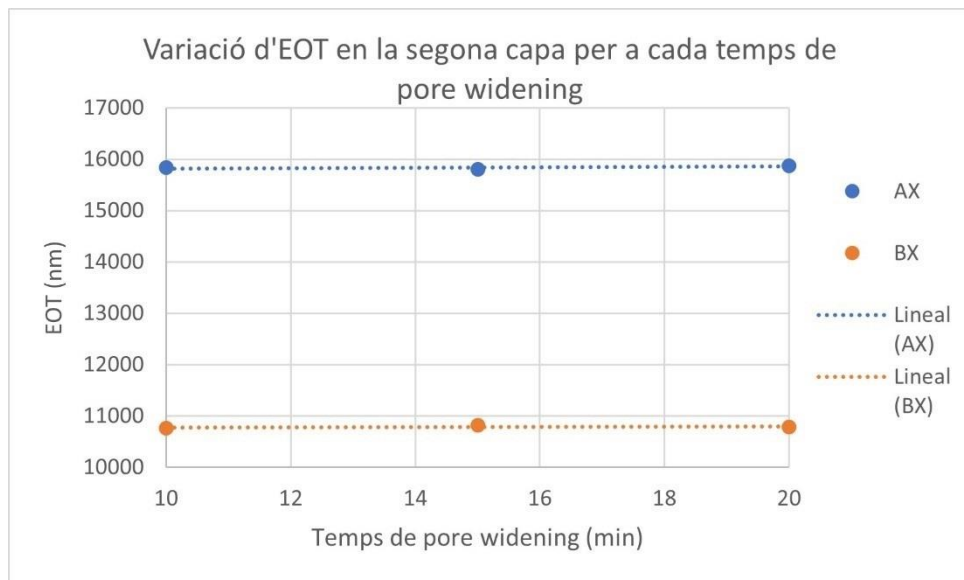


Figura 41. Espectres d'EOT de les bicapes AX i BX. (A) Mostra A10, (B) Mostra A20, (C) Mostra B10 i (D) Mostra B20.

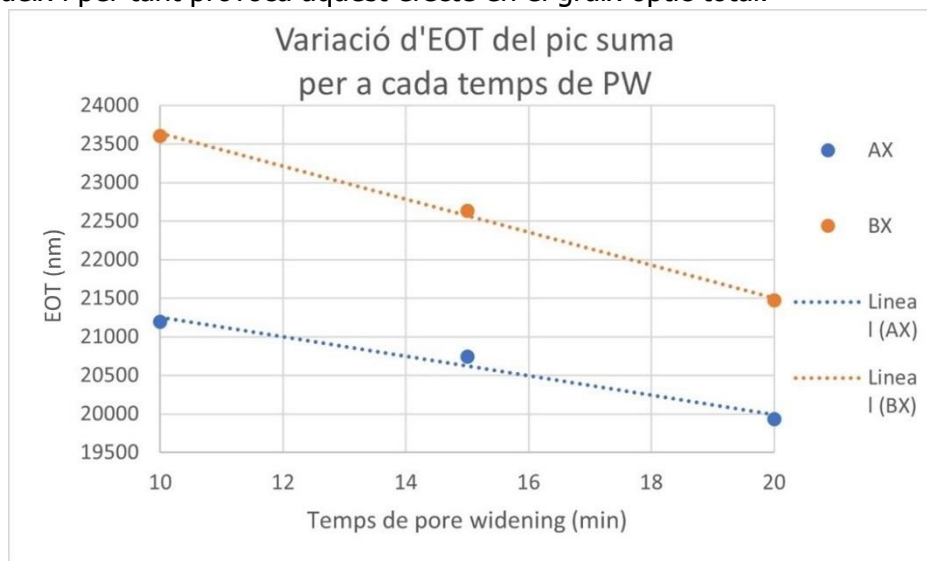
Per acabar amb les bicapes veurem de forma més gràfica aquests dos comportaments dels pics, tant el que representa la suma de capes com el que representa la segona capa de les mostres, ja que com hem vist aquests dos pics són els que tenen més rellevància en quant a intensitat del senyal i que per tant ens donen més informació de la mostra i del comportament d'aquesta.

En la gràfica 9 podem veure el comportament del gruix òptic de la segona capa per a cada mostra AX i BX, com veiem per als dos grups de mostres no hi ha pràcticament canvi en el valor d'EOT ja que si ens fixem en els punts i en les rectes de regressió de cada grup de mostres, aquests estan molt alineats i no hi ha pràcticament pendent. Això ens demostra que per a AX i BX la segona capa és pràcticament igual entre les del seu grup.



Gràfica 9. Variació de gruix òptic de la segona capa per a cada temps de pore widening.

Si finalment ens fixem en la gràfica 10 podem veure quin és el comportament del gruix òptic del pic suma (que relaciona la primera capa i la segona), com veiem per a cada grup de mostres aquest gruix òptic va disminuint ja que encara que el gruix òptic del pic de la segona capa es mantingui sempre, el gruix òptic de la primera capa sí que disminueix i per tant provoca aquest efecte en el gruix òptic total.



Gràfica 10. Variació de gruix òptic per al pic suma per a cada temps de pore widening.

4.4. Bicipes anoditzades amb àcid sulfúric

4.4.1. Disseny de les mostres

Per acabar amb les bicipes, veurem el mateix sistema de disseny per a mostres anoditzades amb àcid sulfúric. Igual que en les monocapes fetes amb sulfúric treballarem amb temps d'ampliació de por de 5, 7,5 i 10 minuts de forma que anirem de pors molt més petits que si anoditzéssim amb oxàlic a pors una mica més grans que entrarien en el rang d'àcid oxàlic. En quant al disseny de cada una de les capes seguirem el mateix patró que per a les d'oxàlic, sent L1 la primera capa i L2 la segona capa, tindrem un grup AX en el qual $L1 < L2$ i anomenarem A0, A5, A75 i A10 depenent del temps de pore widening aplicat, i per últim un grup BX en el qual $L1 > L2$ i que anomenarem B0, B5, B75 i B10 depenent del temps d'ampliació de por que apliquem. En la taula 26 podem veure un resum de com serà el disseny per a cada mostra i la seva nomenclatura.

Procés	Pore widening (PW)			
Temps (min)	0	5	7,5	10
AX (L1 = 2 μm L2 = 5 μm)	A0	A5	A75	A10
BX (L1 = 4 μm L2 = 3 μm)	B0	B5	B75	B10

Taula 26. Disseny de les bicipes (L1/L2) anoditzades amb àcid sulfúric.

4.4.2. Caracterització

Començarem amb la caracterització de les mostres per tal de veure si s'ha assolit el disseny que hem decidit en l'apartat anterior. Primer caracteritzarem els diàmetres de por i seguidament els gruixos de mostra per veure aquestes formes d'embut.

4.4.2.1. Diàmetres de por

- Mostres AX

Primer de tot caracteritzarem els diàmetres de por de les mostres AX, les quals tenen una primera capa menor que la segona. Aquestes mostres les hem caracteritzat mitjançant la microscopia electrònica de rastreig, FESEM, i hem obtingut les imatges que veiem en la figura 42 en la qual veiem en la imatge (A) la mostra A0 que es la que utilitzarem com a referència per tal de saber l'amplada de la segona capa (per tant no li hem aplicat pore widening), en les imatges (B, C i D) ja podem observar les tres mostres amb tres diàmetres de por diferents, cada una més gran, aquestes corresponen a les mostres A5, A75 i A10 de forma que amb l'aplicació del pore widening i per tant fent pors cada vegada més grans tindrem una mida de la primera capa, en quant a amplada de por també més amplia.



Figura 42. Caracterització dels diàmetres de por per a les bicapes AX anoditzades amb àcid sulfúric. (A) Mostra A0, (B) Mostra A5, (C) Mostra A7.5 i (D) Mostra A10.

A partir d'aquestes imatges, i com hem fet fins ara, farem les corresponents mesures dels diàmetres mitjançant l'eina ImageJ per tal de trobar els diàmetres reals de les mostres. En la taula 27 podem veure aquests valors de diàmetres de por reals per a cada una de les mostres AX.

	PW 0	PW 5	PW 7,5	PW 10
Rang de diàmetre (nm)	16-22	21-28	27-34	29-38
Diàmetre mig (nm)	18	25	31	35

Taula 27. Diàmetres reals de les mostres AX.

- Mostres BX

Per últim tenim les mostres BX les quals tenen una longitud de primera capa més gran que la segona ($L1 > L2$), igual que les mostres AX aquestes han sigut caracteritzades mitjançant el FESEM. En la figura 43 podem observar les imatges obtingudes gràcies al microscopi, com veiem en la imatge (A) tenim la mostra amb els pors més petits i la que ens servirà com a referència per saber l'amplada de les segones capes de les altres tres mostres, aquestes les veiem en les imatges (B, C i D) i com podem veure tenen pors cada vegada més grans ja que corresponen a les mostres B5, B7.5 i B10 a les quals se'ls hi ha aplicat cada vegada més temps de pore widening per tal de tenir una segona capa cada vegada més ampla.

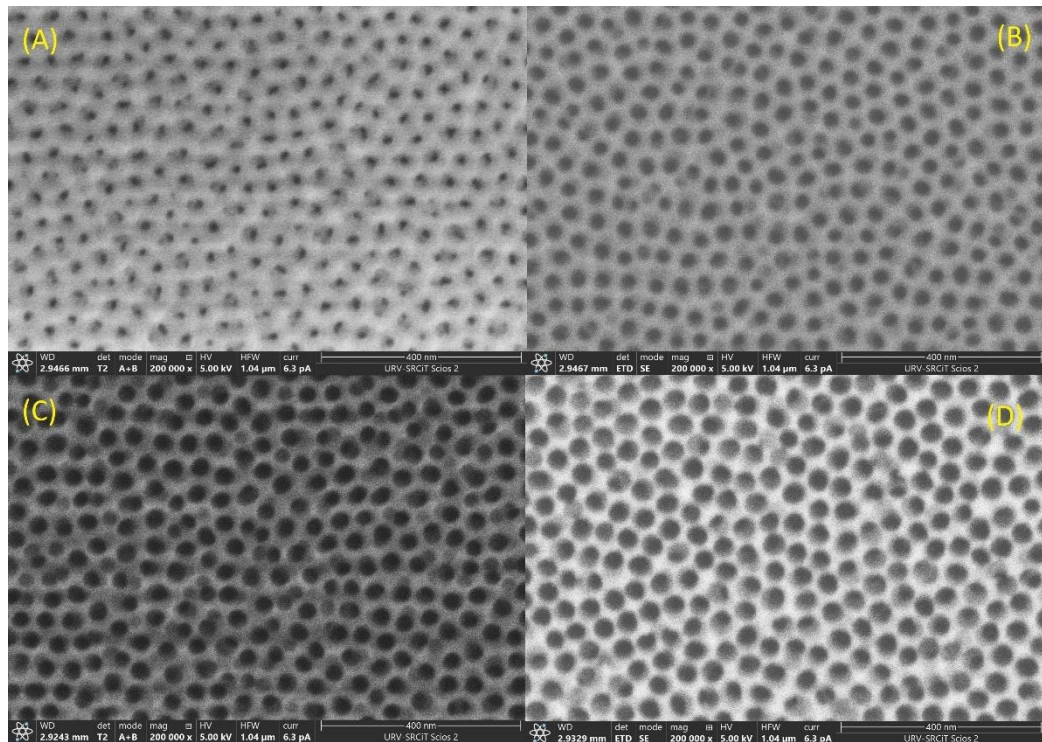


Figura 43. Caracterització dels diàmetres de por per a les bicapas BX anoditzades amb àcid sulfúric. (A) Mostra B0, (B) Mostra B5, (C) Mostra B75 i (D) Mostra B10.

Finalment tenim la taula 28 que ens mostra els diàmetres reals de les mostres BX, aquests resultats els hem extret mitjançant les mesures fetes amb l'ImageJ sobre les imatges que s'han obtingut del FESEM.

	PW 0	PW 5	PW 7,5	PW 10
Rang de diàmetre (nm)	15-21	20-26	25-31	31-39
Diàmetre mig (nm)	18	24	28	35

Taula 28. Diàmetres reals de les mostres BX.

4.4.2.2. Gruixos de mostra

En aquest apartat i per acabar amb la caracterització trobarem els gruixos reals, mitjançant el FESEM, de les mostres anoditzades amb àcid sulfúric i per veure el disseny final d'aquestes.

Començarem amb les mostres A0 i B0 que són les que tindrem com a referència en tot moment per saber la mida de la segona capa per a les altres mostres. Com sabem i com també hem vist per les mostres amb oxàlic, esperem d'aquestes dues mostres dues monocapes ja que no hem aplicat cap tipus de pore widening. En la figura 44 podem veure aquestes dues imatges obtingudes pel FESEM, en la imatge (A) veiem la mostra A0 i en la imatge (B) tenim la mostra B0, com podem observar tenim dues monocapes i no es diferencia cap tipus de canvi entre anoditzacions.

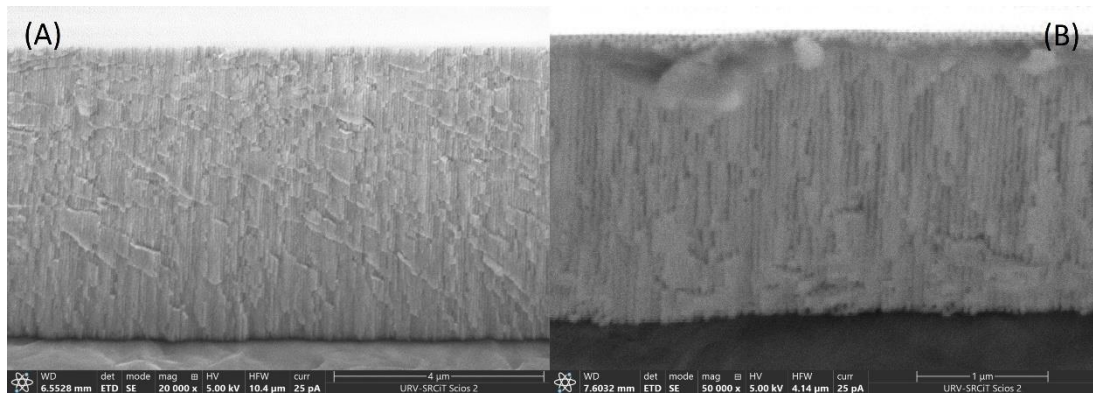


Figura 44. Talls de les mostres A0 i B0 caracteritzats en el FESEM. (A) Mostra A0 i (B) Mostra B0.

Finalment en la figura 45 tenim les bicapes anoditzades amb àcid sulfúric en les quals es pot veure aquesta forma d'embut, en les imatges (A) i (C) tenim les bicapes A75 i B75, com podem veure es diferencia una capa d'una altra ja que veiem una línia molt fina que les separa, si ens fixem veiem com per la mostra A75 tenim una primera capa molt més petita que la segona mentre que si ens fixem en la mostra B75 veiem una primera capa més gran que la segona però d'una mida molt pròxima que veurem seguidament.

Si ara ens fixem en les imatges (B) i (C) tenim les mostres A10 i B10 respectivament en les quals podem veure aquest canvi entre capes de forma més ampliada, notem que a diferència que en les mostres d'oxàlic la forma d'embut no es veu massa bé, això es deu a que en aquestes tenim uns pors molt petits i costa més tenir una visió clara del embuts que formen aquestes estructures.

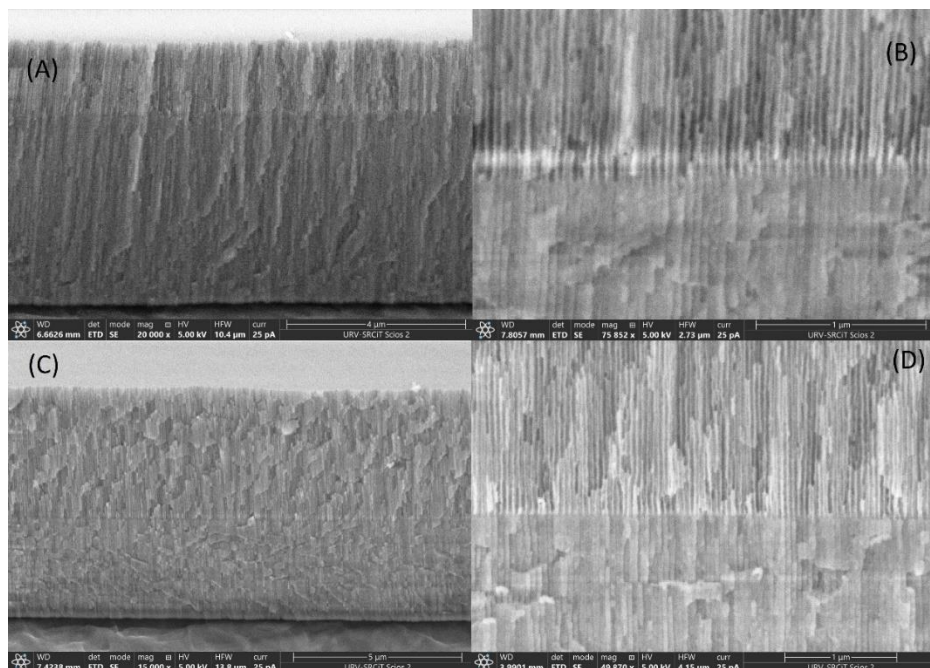


Figura 45. Talls de les mostres on podem veure aquestes bicapes. (A) Mostra A75, (B) Mostra A10, (C) Mostra B75 i (D) Mostra B10.

En la taula 29 podem veure un resum dels diferents gruixos mesurats, és a dir, per a cada mostra AX i BX el seu gruix real. Ara que sabem quines són les mides reals podem fer un estudi més precís dels gruixos òptics.

	PW 0	PW 10	PW 15	PW 20
AX (L1) (μm)	-	2,07	1,69	1,71
AX (L2) (μm)	-	5,22	5,02	4,48
BX (L1) (μm)	-	3,83	3,92	3,93
BX (L2) (μm)	-	3,20	2,92	2,94
Total AX (μm)	6,44	7,23	6,76	6,18
Total BX (μm)	6,67	7,16	6,85	6,85

Taula 29. Gruixos reals de cada una de les capes de les bicapes anoditzades amb àcid sulfúric.

4.4.3. Espectres UV-visible

En aquest apartat, i abans d'estudiar els gruixos òptics per a cada mostra el que farem serà extreure els espectres de reflexió (UV-vis) de cada una de les mostres per seguidament aplicar la transformada de Fourier com hem fet fins ara.

Mirem primer les mostres que tenim com a referència per la segona capa de les altres, aquestes són les A0 i B0, podem veure els seus espectres UV-vis en la figura 54, si ens fixem i com esperàvem des d'un principi, veiem que les seves oscil·lacions tenen la mateixa forma que les monocapes.

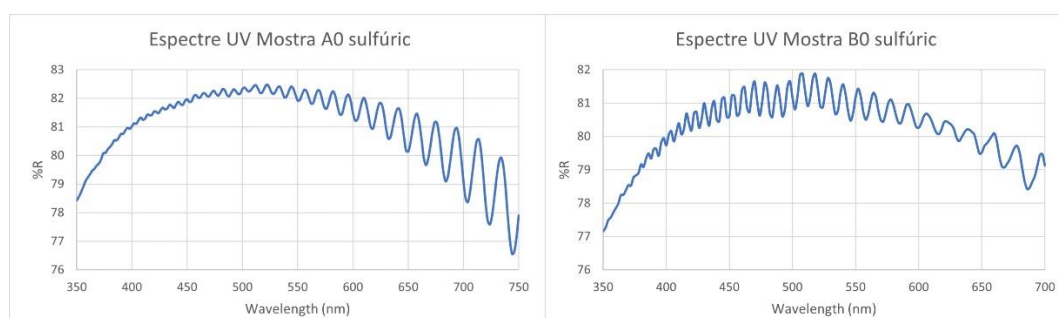


Figura 46. Espectres UV-vis de les mostres A0 i B0. Bicapes anoditzades amb àcid sulfúric.

Per acabar amb les mesures al espectre UV-vis passarem a veure els espectres de les bicapes, com ja hem vist en les bicapes anoditzades amb àcid oxàlic sabem que les seves oscil·lacions tenen una característica pròpia que és aquella interferència que causa el canvi entre capes i per això veiem com certs canvis en l'amplitud. Ara veurem aquest efecte per a les bicapes de sulfúric, en la figura 47 veiem els seus espectres, fixem-nos primer en les mostres A5 i B5, com veiem tenim uns canvis en les oscil·lacions característics d'una bicapa i que és van repetint en el rang de longitud d'ona mesurat. Aquest efecte, com hem dit, es deu a aquesta interferència que es genera en el canvi de capes. Si ara ens fixem en les mostres A10 i B10 ja veiem com la forma de les oscil·lacions és comença a semblar a la de una monocapa ja que els pors ja que l'amplada de la de la capa superior ja és bastant més gran que la de la inferior, el canvi que veiem respecte al espectre d'una monocapa és que el període de les oscil·lacions sembla més curt.

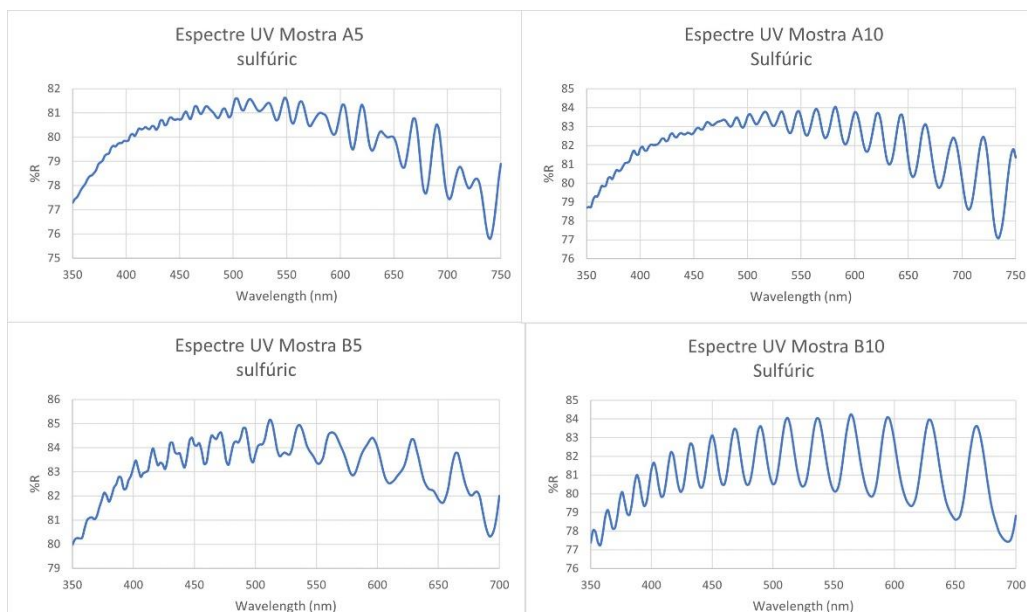


Figura 47. Espectres UV-vis de les bicapes anoditzades amb àcid sulfúric.

4.4.4. Estudi dels gruixos òptics

Ara que ja tenim els espectres UV-vis de cada una de les mostres el que farem serà estudiar el comportament dels gruixos òptics d'aquestes, al fer la transformada discreta de Fourier esperem trobar uns espectres semblants als de les bicapes d'oxàlic, és a dir, obtenir 3 pics, un que segurament no veurem que ve associat per una de les capes, un altre que representa una segona capa i un tercer pic que ens dona la suma de les EOT de les dues capes.

Primer de tot i com hem fet en l'apartat 4.3.4 trobarem els gruixos òptics de cada una de les mostres abans de fabricar la segona capa per tal de saber on tindrem el pic d'aquesta capa. Aquests valors els podem veure en la taula 30, a partir d'aquests tindrem una referència d'on buscar el pic de la primera capa en el cas de que no el vaguéssim.

	PW 0	PW 5	PW 7.5	PW 10
EOT-AX (nm)	7484	6576	6160	5595
EOT-BX (nm)	14455	13145	12205	11190

Taula 30. Valors d'EOT per a les mostres AX i BX abans de fer la segona anodització. Bicapes sulfúric.

Ara que ja sabem on tenim el pic de la primera capa procedim a processar els espectres de les mostres una vegada aplicada la segona anodització, és a dir, una vegada ja tenim les dues capes formades. Ens fixarem primer de tot en les mostres AX per tal de veure els tres pics esmentats anteriorment, com podem observar en la figura 48 tenim les mostres AX i veiem com tenen la forma que esperàvem al ser unes bicapes, a diferència de les bicapes que hem vist amb àcid oxàlic es pot intuir un primer pic que correspon a la primera capa, encara que no té exactament el valor que esperàvem. Que no tingui el mateix valor pot ser per aquesta interfase entre les dues capes, ja que

pel creixement de la segona capa hi ha una possibilitat de que ens mengem una mica de la primera capa i d'aquesta forma en l'espectre pràcticament no s'aprecia el primer pic. Ara si ens fixem en els altres dos pics veiem com el que està més centrat té el mateix valor d'EOT per a les tres mostres A5, A75 i A10 ja que representa la segona capa i aquesta no ha rebut cap tipus de modificació en la seva morfologia. A més veiem com el tercer pic, el que representa la suma de les dos capes, es va desplaçant cap a l'esquerra a mesura que ampliem els diàmetres de por.

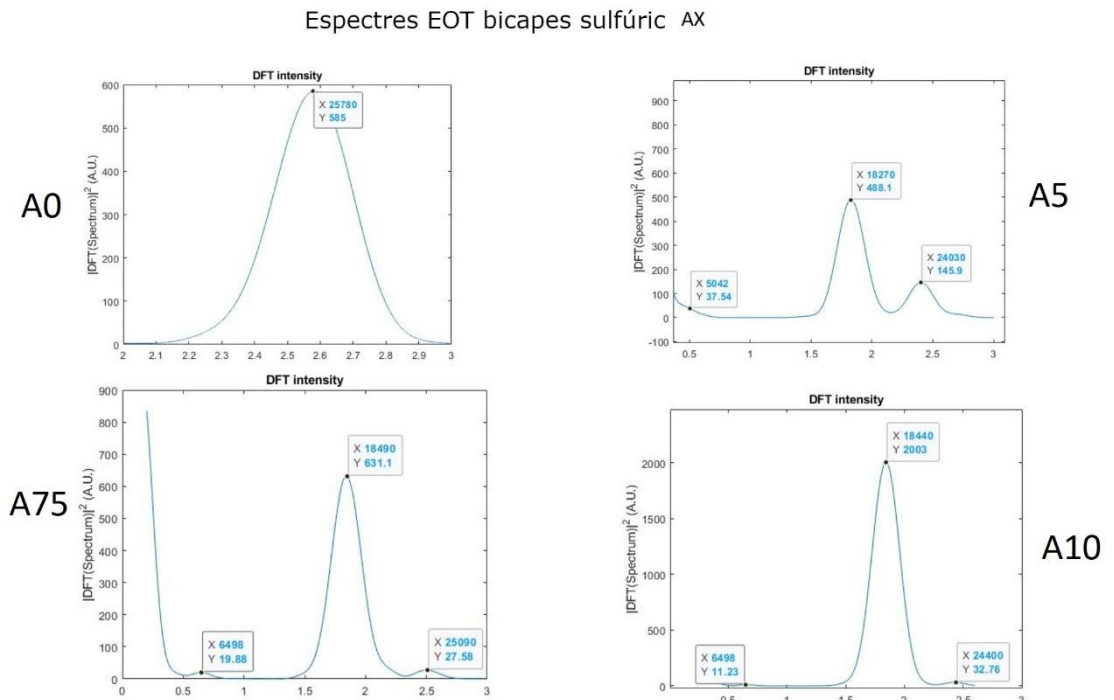


Figura 48. Espectres d'EOT per a les bicapes anoditzades amb àcid sulfúric AX.

Per acabar amb l'estudi dels espectres d'EOT veurem els de la figura 49 on podem veure els corresponents per la mostra B75 (imatge A) i per la mostra B10 (imatge B), en aquest cas pràcticament no podem veure el pic de la primera capa ja que aquest té un valor molt semblant al de la segona capa (pràcticament el mateix gruix) però si que veiem com aquest pic que correspon a la capa inferior no és desplaça sinó que és contant com hem vist per les mostres AX. Finalment si ens fixem en el pic suma veiem com si que es desplaça cap a l'esquerra i que perd intensitat.

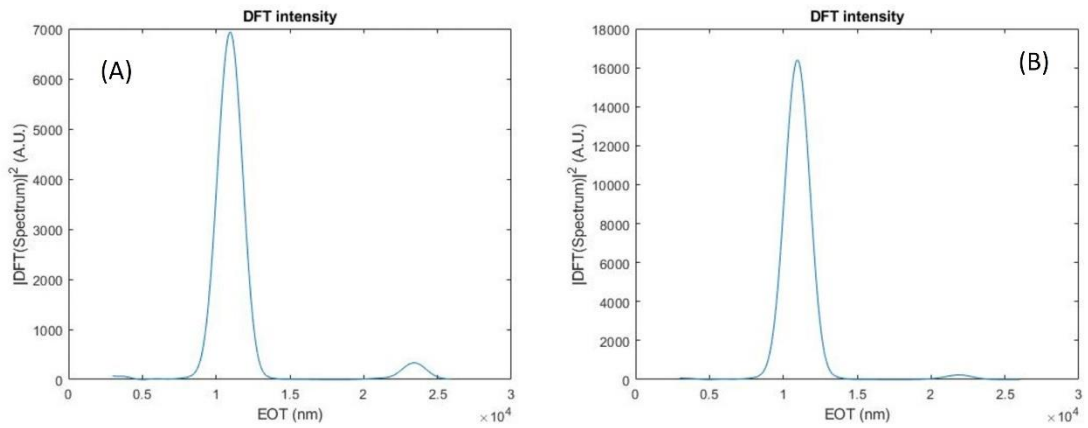
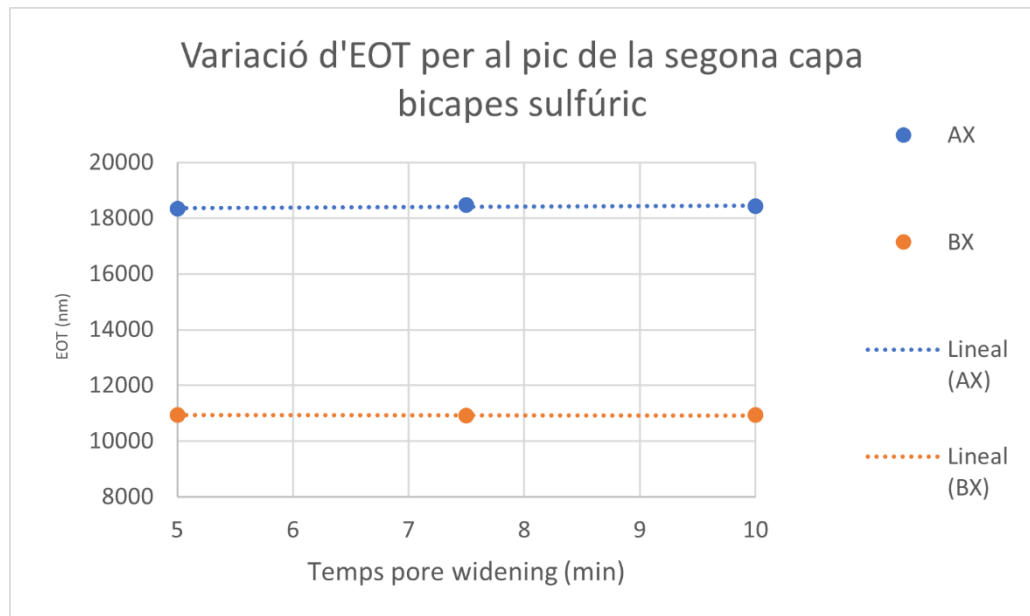


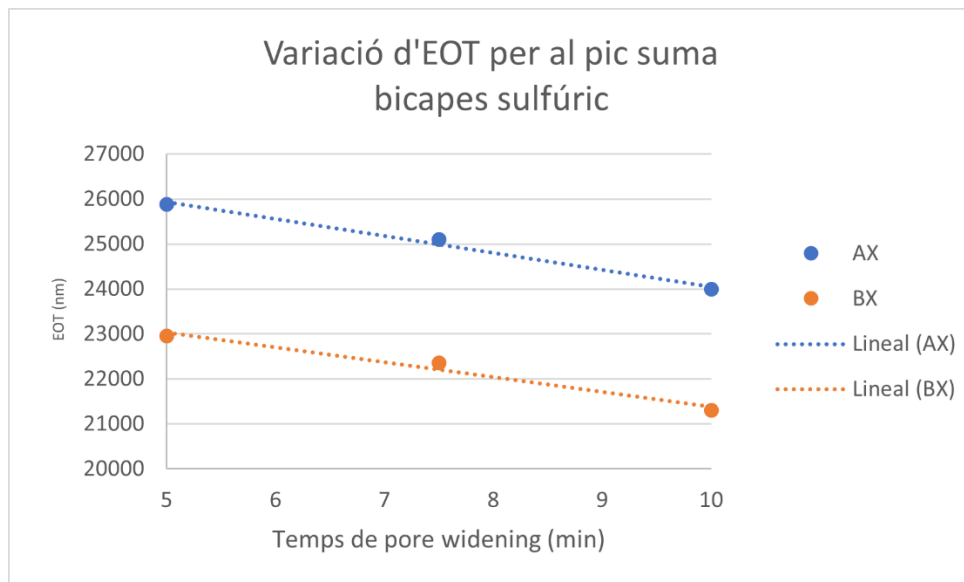
Figura 49. Espectres EOT bicapes BX sulfúric. (A) Mostra B75 i (B) Mostra B10.

En la gràfica 11 podem veure de forma més visual com els valors de gruix òptic per al pic de la segona capa és manté pràcticament constant com hem pogut observar en els seus corresponents espectres d'EOT en les dues figures anteriors.



Gràfica 11. Variació del gruix òptic per al pic de la segona capa de les mostres AX i BX.

I finalment tenim la gràfica 12, on podem veure aquesta disminució de gruix òptic en el pic suma de les dues capes com hem pogut observar en les figures anteriors, de forma que a mesura que augmentem el temps de pore widening aquest gruix disminueix.



Gràfica 12. Variació del gruix òptic per al pic suma de les mostres AX i BX.

4.5. Conclusions

En aquest apartat hem pogut veure una estructura del tipus bicapa, diferent a les que havíem vist en els capítols anteriors. Hem pogut estudiar el seu comportament tant en l'espectre d'interferències UV-vis com al processar per matlab i trobar els espectres d'EOT. Com hem pogut observar en aquests espectres de gruix òptic tenim dos pics característics que representen cada una de les capes (L1/L2) i un tercer pic (L1+L2) que representa la suma de capes. Hem pogut veure com el pic de la primera capa, per les mostres que tenen una diferència de gruixos entre les dues capes molt petita (BX amb una $L1-L2 = 1 \mu\text{m}$ aproximadament), tenim dificultats per distingir-lo donat que tenim un solapament entre pics. Per tant quan vulguem utilitzar mostres de tipus bicapa per tal de fer proves de sensat, seria important que els gruixos siguessin significativament diferents entre ells per tal de que no hi hagi solapament entre els pics.

5. Sensat amb la cel·la de fluïts

Fins ara hem vist la fabricació de diferents estructures nanoporoses mitjançant diferents àcids i hem vist tant el comportament dels gruixos òptics com dels índex de refracció al mesurar les mostres en l'espectre d'UV-vis i processar-los. Una de les aplicacions d'aquestes estructures, que al cap i a la fi són biosensors, és la de detectar diferents molècules, ja siguin proteïnes, alcohols, glucosa, etc. Sabrem que s'ha produït una detecció al veure canvis en el gruix òptic de la mostra, mitjançant la cel·la de fluïts podrem veure en temps real, i aplicant diferents tipus de solucions, aquests canvis en el gruix òptic per tal de fer una calibració del sensor mitjançant els càlculs de sensibilitat del sensor, límit de detecció (LOD) i la seva linealitat.

En aquest apartat estudiarem dos tipus de deteccions, la primera que veurem serà la de diferents barreges d'alcohols i ho relacionarem amb canvis en els gruixos òptics, i per últim veurem la detecció de 10 diferents concentracions de glucosa.

5.1. Funcionament de la cel·la

La cel·la de fluïts és un circuit obert per el qual poden circular diferents tipus de fluïts i que ens permet, mitjançant mesures interferomètriques, fer deteccions d'aquestes solucions que circulen sobre la nostra mostra. Aquestes deteccions són els canvis en el gruix òptic, que ve relacionat amb els índex de refracció de la solució i de l'alúmina, i els veurem en el software.

A continuació explicarem quin és el funcionament més en detall abans de començar amb els experiments. Primer de tot el que hem de fer és muntar la mostra en el suport que veiem en la figura 50 imatge A, el col·locarem com podem veure i ho fixarem mitjançant uns cargols. Una vegada tenim la mostra fixada en el suport el que farem serà comprovar que no hi ha cap tipus de fuga i que no es generen bombolles d'aire en ella, ho farem mitjançant la connexió de la cel·la mitjançant dos tubs, un anirà connectat de la bomba que veiem en la imatge B a l'entrada de la cel·la i l'altre tub anirà connectat a la sortida de la cel·la, de forma que la bomba anirà enviant solució de la imatge D cap a la mostra per a que els pors s'omplin a una velocitat que determinarem nosaltres i a la vegada aquest fluït sortirà per la sortida buidant els pors i deixant entrar fluït nou per l'entrada. Després de comprovar que no tenim fuga en la cel·la i que el fluït circula correctament toca encendre l'espectròmetre i centrar el raig de llum incident en la mostra com veiem en la imatge C, és molt important que una vegada tenim aquest raig de llum centrat en un punt de la mostra ja no és mogui ja que sinó perdríem la mesura al estar mesurant un punt diferent al anterior.

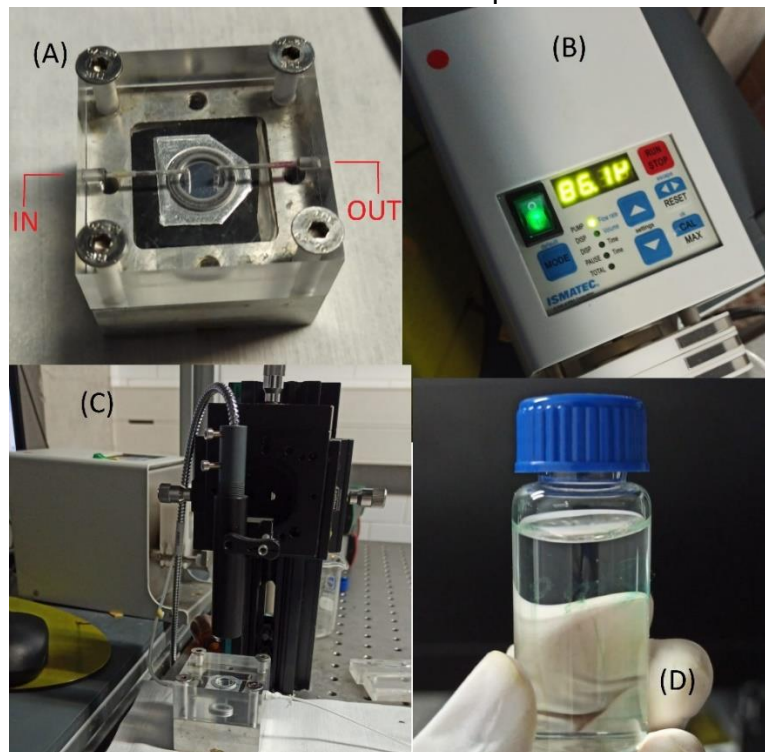


Figura 50. Diferents aparells que conformen la cel·la de fluïts. (A) Suport amb la mostra fixada, (B) Bomba amb la que controlem el flux que passa pel circuit, (C) Espectròmetre que incideix llum sobre la mostra fixada i (D) Solució que farem passar per la cel·la.

Finalment el circuit queda com en la figura 51 i ja només quedarà configurar els paràmetres en el software.

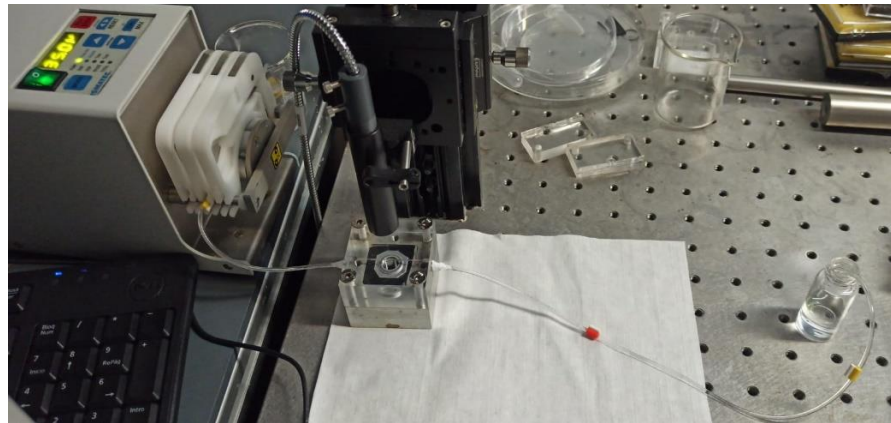


Figura 51. Muntatge final de la cel·la de fluïts.

Finalment ara que ja tenim la cel·la muntada toca configurar els paràmetres mitjançant el software que va connectat al espectròmetre, en la figura 52 podem veure el programa que utilitzem per tal de treballar amb la cel·la. El que primer fem és activar la connexió del software amb l'espectròmetre mitjançant la pantalla de la imatge A, en la que seguidament podem veure el senyal que obtenim de la imatge, a més amplitud tinguem millor qualitat tindran els resultats. Una vegada tenim la connexió establerta passem a fer les calibracions del espectre (100% amb un vidre i 0% amb una tela negra) i anem a la segona pantalla (imatge B) on configurarem tots els paràmetres per al processament del senyal a temps real, els paràmetre més importants són l'interval entre mesures (farem una mesura cada 2 segons), rang d'amplitud de senyal a mesurar que traiem del que hem vist en la imatge A (500-1000 nm) i el rang d'EOT que volem. Aquest últim paràmetre és el més complicat de trobar ja que cada mostra té una EOT característica que li proporciona la mateixa, en l'apartat de les monocapes hem pogut veure les EOT de diferents mostres amb els pors buits (plens d'aire) i per tant utilitzarem aquells valors per a determinada mostra per saber en quin rang treballar. Com que qualsevol solut que introduïm en la mostra tindrà un índex de refracció superior al del aire sempre agafarem un rang ampli d'EOT per tal de cobrir tots els valors i no perdre informació. Per acabar, una vegada ja tenim tots els paràmetres posats calcularem la matriu de la transformada de Fourier (botó de la part inferior), processarem el senyal (botó a la part superior i veurem els diferents espectres que haurem a la dreta de la imatge B.

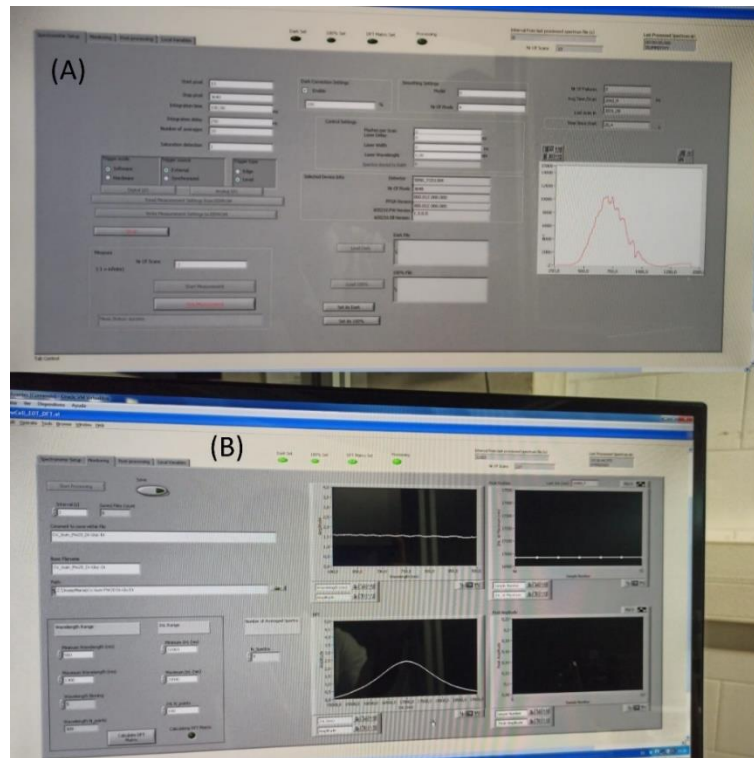


Figura 52. Funcionament del Software de la cel·la de fluïts.

Una vegada li donem a "SAVE" el programa començarà a capturar els diferents espectres i canvis en el gruix òptic i nosaltres només haurem d'anar canviant els fluïts que vulguem estudiar cada X temps.

5.2. Sensat de barreges de aigua-etanol-isopropanol

Començarem amb el sensat de diferents barreges, en concret d'aigua, etanol i isopropanol. Començarem amb una solució d'aigua que actuarà com a la nostra referència ja que és la que té un índex de refracció més baix ($n = 1,330$) i per tant ens donarà un gruix òptic baix. Passats 15 minuts canviarem la solució a la d'etanol ($n = 1,361$) i per últim farem passar durant uns altres 15 minuts l'isopropanol ($n = 1,376$) de forma que com a resultat final tindrem una senyal esglaonada que anirà des del gruix òptic que ens proporciona l'aigua + l'alúmina, fins al gruix que ens proporciona l'isopropanol + l'alúmina.

Farem aquest experiments per a dues mostres per tal de comparar els resultats, en concret les mostres seran monocapes fabricades amb àcid oxàlic de $2.5 \mu\text{m}$ amb un pore widening de 15 minuts i un de 20 minuts.

5.2.1. Processat de les dades

Una vegada obtenim les dades de la cel·la de fluïts, el software ens proporciona uns arxius (per a cada mostra analitzada) on tenim els resultats de l'experiment, és a dir tindrem tants fitxers com mesures s'hagin fet per a cada experiment. Per tant el que hem de fer primer és processar aquests resultats mitjançant un programa de matlab com el de la figura 53 des del qual primer de tot crearem un fitxer

(*Create_List.m*) on es guardaran totes les mesures extretes de la cel·la, i per últim executarem el processament de les dades (*Process_Spectra_3.m*) per tal de generar un únic fitxer amb els resultats i així poder analitzar-los amb Excel.

```

1 - close all
2 - clear variables
3 -
4 - figure(1)
5 - %figure(handles.axes1);
6 -
7 - list_filename = 'file_list.txt';
8 -
9 - %config_filename = 'config.txt';
10 -
11 - Load_Config
12 -
13 - fid = fopen(list_filename);
14 -
15 - i=0;
16 - tline = fgetl(fid);
17 - while ischar(tline);
18 - %disp(tline);

```

Figura 53. Programa de matlab per al processament dels fitxers de la cel·la de fluïts.

De tot el processament de les mesures obtenim els espectres de la figura 54, en aquesta podem veure els experiments per a la mostra de PW 15 i per la mostra de PW 20, com podem observar veiem com a cada 15 minuts aproximadament hi ha un canvi en el gruix òptic que es tradueix en dos salts de forma esglaonada, això ens indica que s’ha detectat la presència de dos solucions diferents amb característiques diferents. En els dos casos veiem com passem d’una solució d’aigua destil·lada (DI) a la d’etanol i per últim a una solució d’isopropanol (IPA).

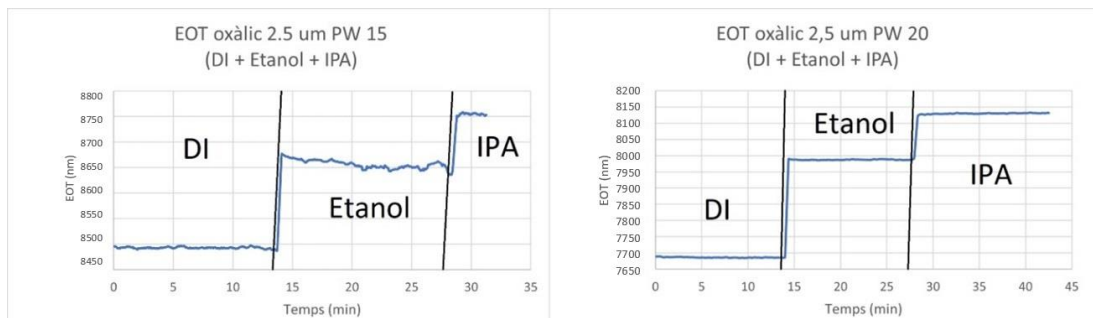


Figura 54. Espectres de sensat per a les mostres d'oxàlic de 2,5 um de PW 15 i 20 minuts.

5.2.2. Càlcul de sensibilitat, límit de detecció i linealitat del sensor

Quan ja tenim les dades processades com en l'apartat anterior, toca trobar les corbes de calibració per a cada un dels sensors i així trobar els paràmetres que caracteritzen el sensor. Aquests paràmetres són els següents:

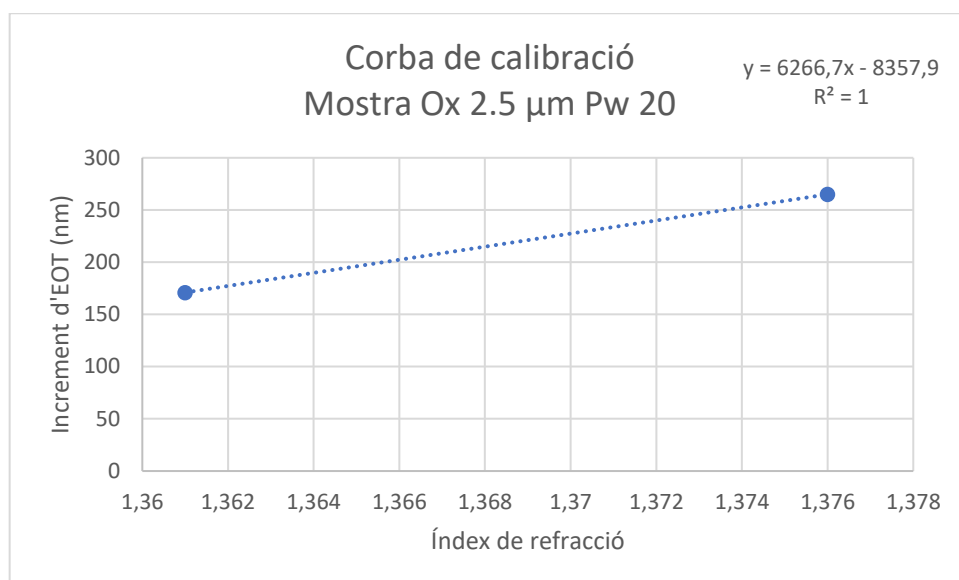
- Sensibilitat: La sensibilitat del sensor és el valor mínim de la senyal d'entrada necessari per tal de produir un canvi en la senyal de sortida. Aquest valor es tradueix com la pendent de la corba de calibració.
- Límit de detecció (LOD): El límit de detecció és la quantitat més baixa d'una substància que es pot diferenciar del blanc o zero en una detecció [11]. I es calcula com 3 vegades la desviació típica partit per la sensibilitat del sensor.
- Linealitat: Ens determina quin és el comportament lineal del sensor, aquest es calcula com el valor R quadrat de la recta de regressió i ens indica com d'aprop estan els valors reals amb la recta de regressió (R^2) [12].

Per trobar la corba de calibració utilitzarem els valors d'EOT trobats en les mesures en la cel·la de fluïts, aquests valors els podem veure en la taula 31.

	EOT-Aigua (DI) [nm]	EOT-Etanol [nm]	EOT-IPA [nm]
Ox 2,5 Pw 15	8492	8663	8757
Ox 2,5 Pw 20	7685	7988	8131
Increment EOT pw15	0	171	265
Increment EOT pw20	0	303	446

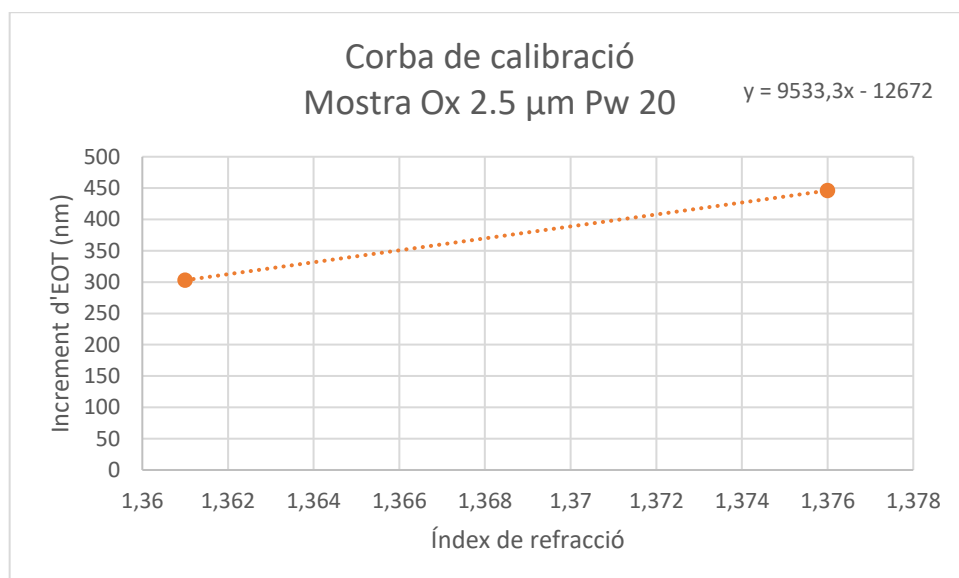
Taula 31. Valors d'EOT trobats per a cada mostra en les deteccions a la cel·la de fluït i increments de gruix òptic respecte al aigua (DI).

Primer de tot el que farem serà agafar el valor d'EOT de l'aigua com la nostra referència, és a dir, el nostre zero. El que farem doncs serà construir la corba de calibració del sensor a partir de la diferència d'EOT entre cada substància i l'aigua. En la gràfica 13, podem veure aquesta corba de calibració per a la mostra anoditzada amb àcid oxàlic, amb un pore widening de 15 minuts. Si traiem l'equació lineal del sensor ens surt de la forma $Y = 6266,7 X - 8357,9$, a partir d'aquesta podem veure com la sensibilitat de la nostra mostra té un valor de 6266,7 nm/UIR, observem com aquest és bastant alt i significa que per una petita variació d'índex de refracció tindrem un salt de gruix òptic bastant elevat. D'aquesta corba podem extreure també el límit de detecció, si fem el càlcul de tres vegades la desviació típica, trobem com el nostre LOD té un valor de $3 \cdot 10^{-5}$ UIR, sent aquest el valor mínim d'índex de refracció que podem detectar, això ens diu que mitjançant aquest podem arribar a detectar diferents solucions que tenen índex de refracció molt propers entre ells. Finalment podem estudiar quina és la linealitat del sensor (R^2), com que en aquest cas només tenim dos punts, el valor de linealitat és 1, en el cas que tinguéssim més valors aquest resultat variaria. Ens interessa però que aquest valor estigui al voltant d'1.



Gràfica 13. Corba de calibració de la mostra d'oxàlic Pw 15.

Per últim tenim la mostra de pore widening 20, en la gràfica 14 podem veure la seva corba de calibració. En aquesta primer de tot hem extret l'equació de linealitat del sensor ($Y = 9533,3 X - 12672$) i de la que traiem una sensibilitat de 9533,3 nm/UIR, veiem com aquest sensor té una sensibilitat més alta que l'anterior i això és pot deure a que tenim una mida de pors més gran. Si ara ens fixem en el límit de detecció, veiem que té un valor de $2 \cdot 10^{-5}$ UIR i podem dir que el valor mínim a detectar estarà al voltant d'aquest valor. Finalment tenim el valor de linealitat del sensor, que igual que en l'anterior mostra té un valor d'1 ja que només tenim dos punts experimentals. Veiem com per aquesta mostra, tant el límit de detecció com la sensibilitat són més alts que per l'anterior. Aquest efecte ens diu que pors més grans ens donen una sensibilitat més alta, i per tant una detecció més precisa.



Gràfica 14. Corba de calibració de la mostra d'oxàlic Pw 20.

5.3. Sentat de glucosa

Per acabar amb la cel·la de fluïts tenim el sentat de glucosa, en el qual s'han preparat 8 concentracions diferents d'aquesta per tal de provar el sensor, en aquest cas treballarem amb una monocapa preparada amb àcid sulfúric de 3,5 µm sense pore widening aplicat, i estudiar quin és el seu comportament al treballar amb glucosa. En la taula 32 podem veure les 8 concentracions de glucosa (G) preparades, intercalarem aquestes amb una mesura d'aigua destil·lada entre concentracions a part de començar i acabar el sentat amb aquesta. De forma que el que esperem veure és una sèrie de polsos rectangulars en cada canvi de aigua a una nova concentració de glucosa.

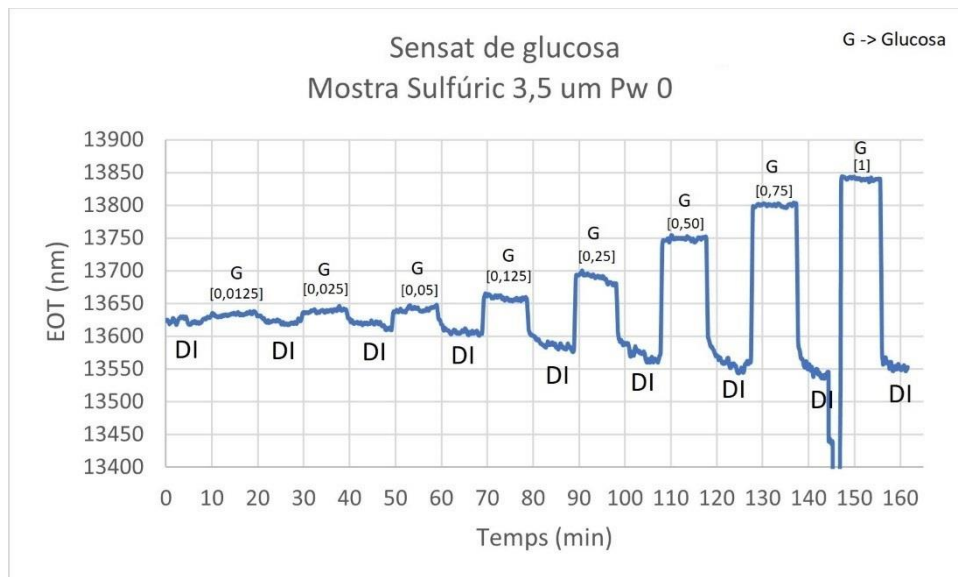
Glucosa [M]	0,0125	0,025	0,05	0,125	0,25	0,50	0,75	1
-------------	--------	-------	------	-------	------	------	------	---

Taula 32. Diferents concentracions preparades de glucosa.

A partir d'aquests salts, i com hem fet en el sentat d'alcohols, trobarem la corba de calibració del sensor i els diferents paràmetres descrits en l'apartat 5.2.2.

5.3.1. Processat de les dades

Una vegada acabat l'experiment a la cel·la de fluïts, mitjançant el matlab com hem fet en l'apartat 5.2.1 processarem aquests fitxers que ens ha proporcionat el software de la cel·la. En la gràfica 15 podem veure aquestes dades processades i com esperàvem veiem un senyal de polsos rectangulars en cada un dels canvis de concentració, com podem observar en les tres primeres el canvi és nota molt poc ja que el canvi d'índex de refracció entre l'aigua i aquestes concentracions tant baixes és molt petit a diferència de les últimes concentracions on ja veiem canvis significatius com per exemple en les concentracions de 0,125 M, 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M i 1 M.



Gràfica 15. Dades processades de la cel·la de fluïts del sentat de 8 concentracions de glucosa.

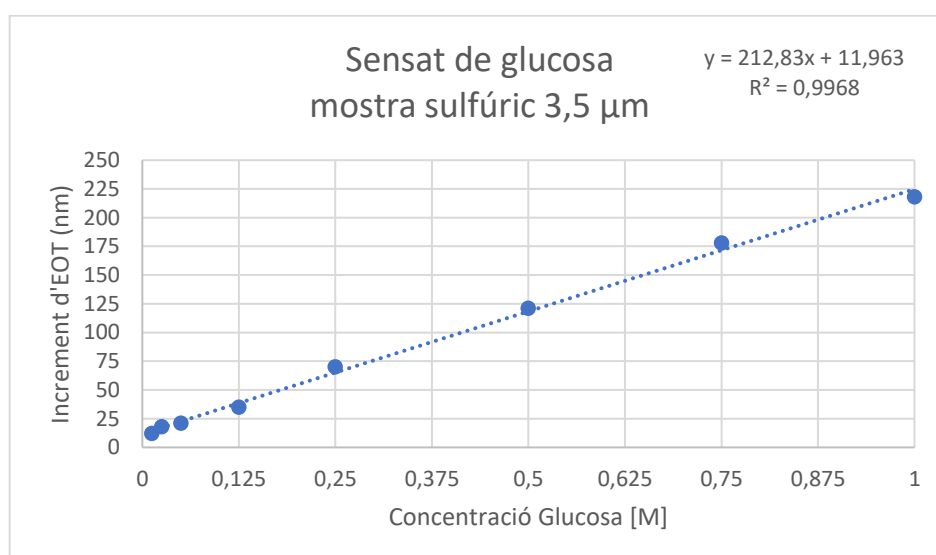
5.3.2. Càlcul de sensibilitat, límit de detecció i linealitat del sensor

Del processat de les mesures i de la gràfica obtinguda d'aquest podem extreure els diferents valors d'EOT detectats, aquests els veiem en la taula 33, a més hem agafat la mitja de valors de gruix òptic de l'aigua (13621 nm) per tal d'utilitzar-lo com a zero. És a partir de la diferència entre el gruix detectat per a cada concentració de glucosa i el gruix de l'aigua que traurem la corba de calibració del sensor.

Glucosa [M]	0,0125	0,025	0,05	0,125	0,25	0,50	0,75	1
EOT (nm)	13633	13639	13642	13656	13691	13742	13799	13839
Increment EOT (nm)	12	18	21	35	70	121	178	218
Valor zero EOT-aigua (nm)	13621							

Taula 33. Valors d'EOT detectats per a cada concentració de glucosa. Veiem mig d'EOT que actua com a zero i diferència entre el valor d'EOT detectat i el zero.

En la gràfica 16 podem observar la corba de calibració del nostre biosensor, a partir d'aquesta trobem l'equació de linealitat del sensor ($Y = 212,83 X + 11,963$). D'aquesta equació podem extreure la sensibilitat del sensor que estadísticament es la pendent de la recta, aquesta té un valor de 212,83 nm/[M] i ens diu que el mínim canvi d'EOT per a una concentració X d'entrada és de 212,83 nm/[M] sent aquesta la seva sensibilitat. Finalment trobem que el límit de detecció del sensor (LOD), ens dona un valor de 33 mM, sent aquest el valor mínim de concentració de glucosa que el nostre sensor pot arribar a detectar, és per això que veiem els esglaons a partir de la concentració de 50 mM més definits i com per sota d'aquesta els esglaons tenen una amplitud molt baixa encara que la concentració 25 mM encara la podem veure bé. Per sota veiem que per tant ens dona problemes a l'hora de fer deteccions. Finalment veiem com el valor de linealitat és de 0,997 que ens diu que el sensor es comporta de forma lineal ja que el valor és molt proper a 1.



Gràfica 16. Corba de calibració del sensor. Mostra Sulfúric 3.5 µm.

6. Altres estructures

6.1. Introducció als cristalls fotònics

Per últim veurem unes altres estructures que són les estructures fotòniques, en la fabricació se'ls hi aplica corrent sinusoidal que va des d'un corrent d'offset I_0 a una I_0+I_1 i I_0-I_1 , sent I_1 el corrent en l'amplitud, al treballar amb corrent no continua el que estem fent a la vegada és treballar amb tensió sinusoidal, aquest efecte el que provoca en la mostra és que la longitud del por no sigui recta, sinó que té una sèrie d'ondulacions.

A part dels corrents I_0 i I_1 , definim el número de períodes (N) i el període d'aquestes oscil·lacions (T), el que aconseguim amb això, i depenent dels paràmetres que haguem definit, és que la mostra després de l'anodització tingui un determinat color. Aquest efecte el que ens permet és veure canvis en l'índex de refracció a simple vista, si per exemple injectéssim una determinada solució veuríem com canvia el color de la mostra.

Si mesurem aquesta mostra en l'espectre de reflexió veurem com surt només un pic, aquest sortirà en el rang de longitud d'ona que es correspongui amb el color de la mostra, si per exemple tenim una mostra d'un color vermell, ens sortirà el pic entre 620-700nm.

En aquest apartat veurem aquest efecte i provarem a fabricar aquestes mostres amb dues fonts diferents per tal de veure si canvia alguna cosa en quant a l'espectre de reflexió.

6.2. Fabricació

La fabricació d'aquests tipus de mostres és molt simple i consta de dos passos, el primer una anodització en la que es formaran aquests porcs esmentats, i per últim un atac químic per tal de treure l'alumini del darrera.

Seguidament s'explicaran els diferents passos de forma més detallada i el material emprat per tal de fabricar aquestes mostres.

- Anodització

La fase d'anodització és basa en un atac electroquímic a un conjunt de mostres o a una sola, en aquest cas per tal d'obtenir aquesta estructura porosa d'alúmina. L'anodització la podem fer amb diferents àcids, però en aquest apartat hem treballat amb àcid oxàlic a 40 V i a una temperatura de 5 °C ja que en aquestes condicions sabem que el diàmetre de por de la mostra oscil·larà entre 30-35 nm.

El que farem primer de tot és preparar la mostra que volem anoditzar, ja que ho farem en una cel·la d'un espai. El material és el mateix que per l'electropolishing ja que utilitzem la mateixa placa de coure, però en aquest cas una cel·la d'un. En quant al muntatge de la mostra, també és semblant, ja que primer de tot posem la mostra electropolida sobre la goma que està en la cel·la, aquesta vegada no netegem la mostra amb acetona, i seguidament posem la placa de coure i la fixem.

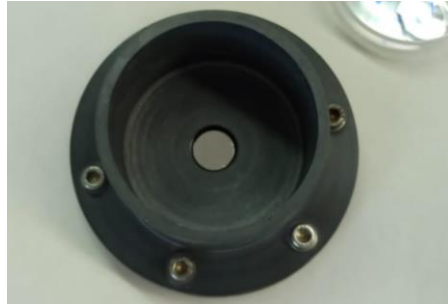


Figura 55. Muntatge de la cel·la d'1 per l'anodització.

En la figura podem veure com queda la mostra fixada en la cel·la per tal de procedir amb l'anodització. Ara que ja tenim la preparació prèvia feta, el que farem és preparar una mostra més ja que una de les coses que volem veure en aquest apartat és si anoditzar amb dos fonts diferents aporta algun canvi significatiu en les mostres.

Com que necessitem treballar a una temperatura més o menys constant de 5 °C, tenim al laboratori els coolers que treballen amb la finalitat de mantenir la temperatura en el valor que els hi indiquem, aquests van connectats a unes superfícies en les quals posem la cel·la per a que l'àcid obtingui la temperatura desitjada. Després de posar l'àcid oxàlic en la cel·la connectem el càtode en el coure, l'ànode en el platí de l'agitador i el motor a aquest per tal de distribuir bé la càrrega.



Figura 56. Cel·la connectada a la font i al cooler.

Una vegada ja ho tenint tot connectat i col·locat en el cooler, com veiem en la figura 56, toca introduir els paràmetres en el software. Cada programa va associat a una font, però al final treballen igual, com que volem fer aquesta comparació entre fonts obrirem els dos i posarem els mateixos paràmetres.

El programa de Labview és el de la figura 57, com veiem ens dona l'opció de definir els paràmetres de corrent d'offset (I0), amplitud del senyal (I1), número de períodes (N) i el mateix període (T). Com que només volem que surti un pic en una determinada longitud d'ona només definirem la primera columna de paràmetres i els altres els deixarem en zero.

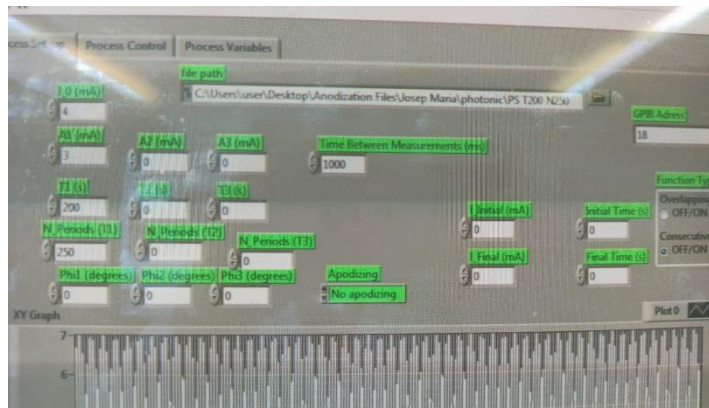


Figura 57. Labview program per afegir els paràmetres de l'anodització.

Passem primer a definir que són cadascun dels paràmetres, tenim primer el corrent d'offset (I_0), aquest és el corrent a partir del qual creixerà el senyal i es comportarà com el nostre zero, ja que l'offset es defineix com el desplaçament del senyal en l'eix de les Y, aquest valor per nosaltres serà de 4 mA. El següent paràmetre és el corrent d'amplitud, aquest, com el seu nom indica, serà l'amplitud del senyal, com hem dit abans el nostre zero en aquest cas són els 4 mA, per tant el senyal arribarà a un valor màxim de corrent de $I_0 + I_1$ i mínim de $I_0 - I_1$. Treballarem amb un corrent d'amplitud (I_1) de 2 mA, per tant el senyal oscil·larà entre 6 mA i 2 mA, depenent d'aquests dos valors de corrent el pic sortirà en una longitud d'ona o un altra. El següent paràmetre que definirem és el període del senyal (T), definim el període com el temps que es tarda entre el començament i el final d'una oscil·lació, en el nostre cas hem triat un període de 180 s. Per últim tenim el nombre de períodes (N), que com el seu nom indica serà el nombre de vegades que és repetirà un període, en el nostre cas 200 períodes. Mitjançant el nombre de períodes i el període podem saber quant tardarà més o menys en acabar l'anodització, és a dir, com veiem en l'equació 4 si multipliquem N per T i dividim això entre 3600 s traurem el temps de durada de l'anodització.

$$t(h) = \frac{N * T(s)}{3600} \quad (4)$$

Una vegada acaba l'anodització podem veure de forma més detallada en la figura 58 com el corrent neix en els 4 mA definits com a corrent d'offset, marcat en blau en la gràfica, i creix fins a un valor de 6 mA, com podem veure aquest valor és la suma del corrent d'offset 4 més el corrent d'amplitud de 2 mA que veiem en vermell en la gràfica. Com podem observar, el període T es va repetint al llarg del temps, en aquest cas tindríem 200 períodes encara que només en veiem 6 per tal de tenir una visió més detallada del espectre.

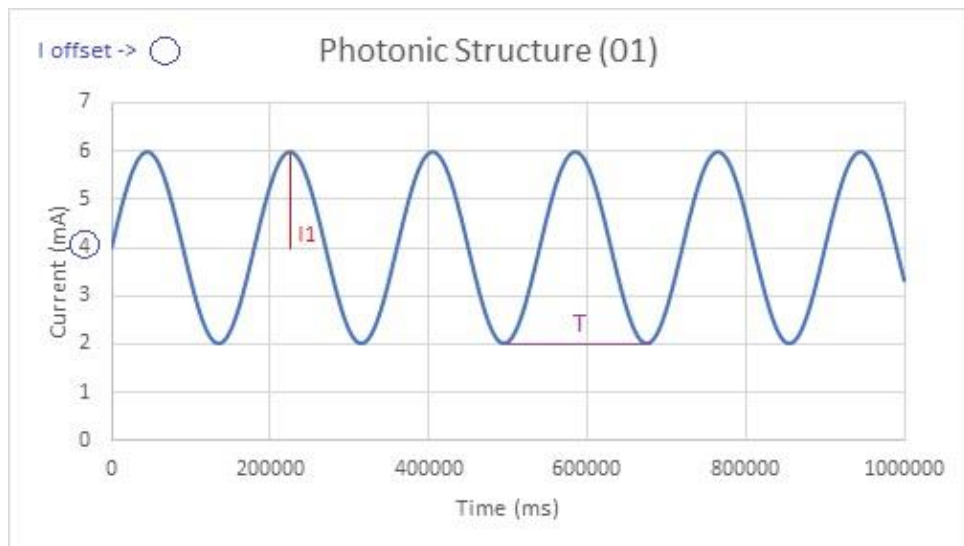
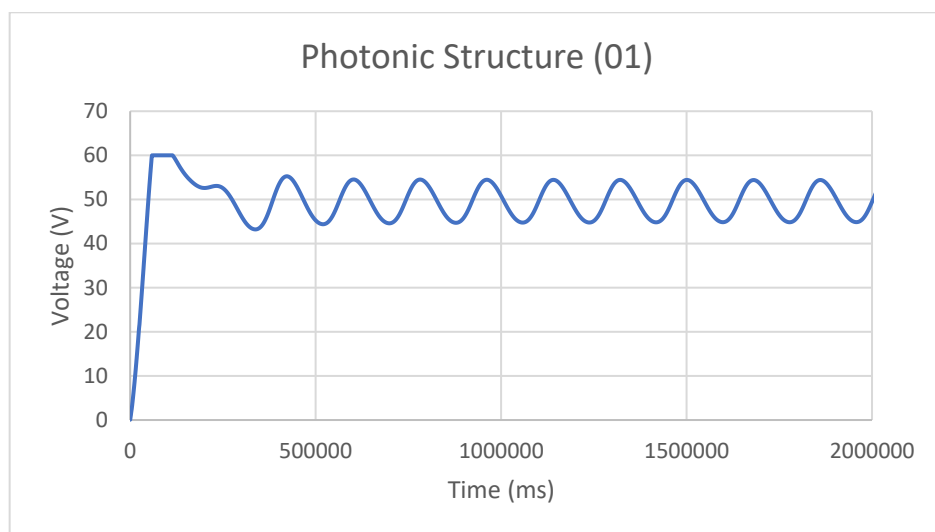


Figura 58. Distribució de corrent sinusoidal que passa per la mostra.

A més de la distribució de càrrega, podem veure la distribució de la tensió al llarg del temps (gràfica 17), com que estem treballant amb corrent alterna a la vegada el que estem fent és treballar amb pics de tensió, obtenint finalment una gràfica sinusoidal. Com veiem al principi de la gràfica primer puja fins a uns 60 V, es manté una mica i després baixa fins a que s'acaba estabilitzant la forma sinusoidal, aquest efecte es deu a que primer de tot es crea la capa barrera de l'alúmina que és a partir de la qual creixeran els pors.



Gràfica 17. Distribució sinusoidal de la tensió al llarg del temps.

- Retirada de l'alumini

Ara que ja tenim la mostra anoditzada, el que farem serà treure l'alumini que hi ha al darrera de la mostra, de forma que l'únic medi que tindrem a l'hora de mesurar en l'espectre de reflexió serà l'alúmina i després l'aire, és a dir, al no tenir l'alumini

tindrem una visió del espectre més clara i de la qual podrem extreure més informació a l'hora del sensat.

El procés de retirada de l'alumini és basa en una reacció química entre l'alumini i el clorur de coure, el que fa aquesta reacció és menjar-se l'alumini i formar coure.

Primer de tot el que hem de fer és muntar la mostra, per a poder-ho fer necessitem, com podem veure en la figura 59, una cel·la d'un espai com la que s'ha utilitzat en el procés d'anodització i la placa de coure per tal de subjectar la mostra.

Com veiem, haurem de posar un paper en la cara oposada a l'alumini per tal de protegir l'alúmina i de tenir una referència a l'hora de decidir quan ha finalitzat la reacció, ja que quan l'alumini s'hagi eliminat haurem de veure el paper.

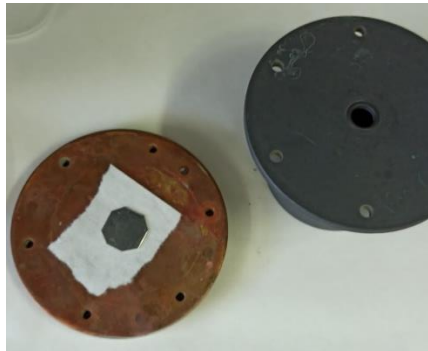


Figura 59. Muntatge de la cel·la per a extreure l'alumini.

Una vegada ho tenim fixat amb uns cargols introduïrem l'àcid en la cel·la i mitjançant una pipeta anirem movent el coure que es quedi sobre la mostra, aquesta reacció dura uns 30 minuts que és quan hauríem de ser capaços de veure el paper a través de la mostra com podem observar en la figura 60.

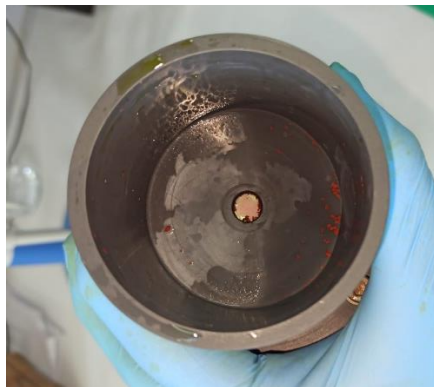


Figura 60. Final de la reacció en la qual es pot veure el paper.

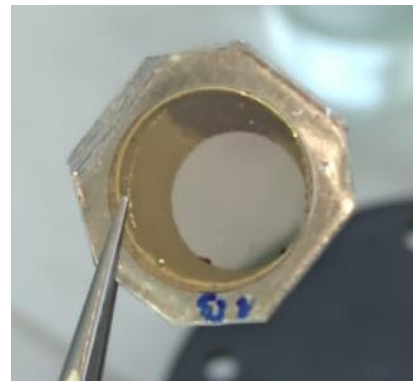


Figura 61. Mostra sense l'alumini del darrera.

Finalment desmuntem la mostra, la netegem i ens queda la mostra com en la figura 61, sense l'alumini del darrera.

6.3. Espectres UV-visible

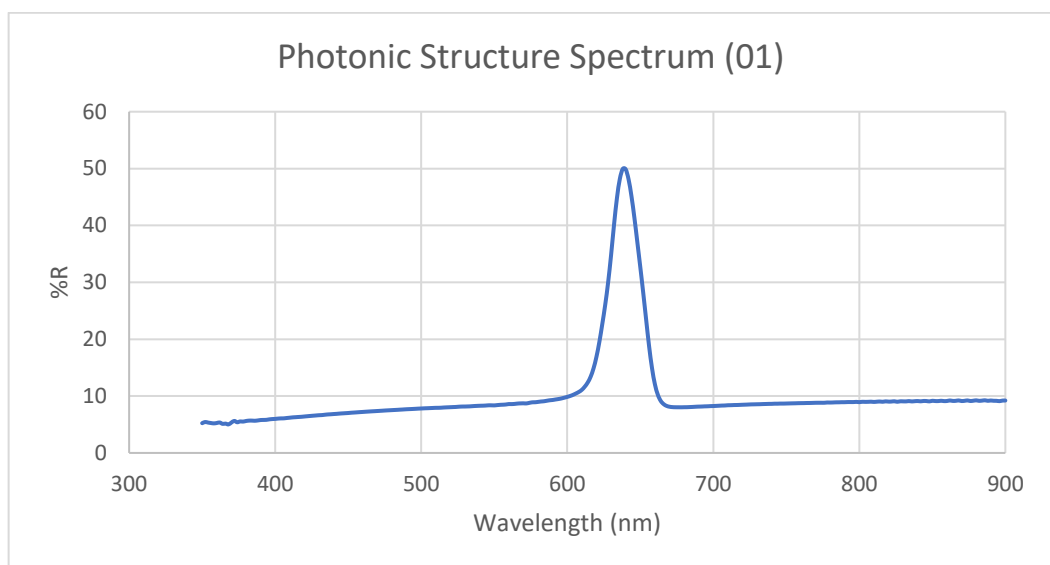
Ara que ja tenim les dues mostres fabricades procedim a mesurar-les amb l'espectre UV-visible (espectre de reflexió) com el de la figura 62.



Figura 62 Espectre d'UV-visible.

El que hem de fer primer de tot abans de fer les mesures és inserir els paràmetres, tant de longitud d'ona i temps de mesura (sent aquests dos dels més importants). Una vegada els hem posat ja podem començar a mesurar una a una.

Com podem veure en la gràfica 18 i com esperàvem, ens surt un únic pic, aquest surt en una longitud d'ona de 620 nm aproximadament, que seria un blau si miréssim la mostra amb llum natural. Aquest pic correspon als paràmetres d'anodització, si haguéssim triat un altra corrent d'offset i de amplitud tindríem aquest pic desplaçat.



Gràfica 18 Espectre de refracció de la mostra anoditzada en la font K2400.

Si nosaltres a aquesta mostra li injectéssim un determinat fluid veuríem com el color canvia, aquest canvi es tradueix en un desplaçament del pic en l'espectre i a l'hora un canvi en l'índex de refracció de la mostra.

Per últim comparem amb l'espectre de la mostra que hem analitzat amb la font K2420, cal dir que d'aquest no tenim la gràfica ja que no vam poder obtenir-la, en aquesta

mostra també ens surt un pic, però com es va poder observar aquest sortia en una longitud d'ona entre 650-750 nm. La diferència amb l'altre espectre com podem veure és d'uns 30-100 nm, sent una diferència bastant significativa, això ens diu que si volem fer diferents mostres i estudiar-les, hauríem de treballar amb la mateixa font sempre ja que com hem vist la diferència en quant als resultats és elevada.

7. Conclusions

En aquests Treball Final de Grau, hem estudiat i analitzat la fabricació i disseny de diferents estructures d'alúmina nanoporosa autoordenada, des de monocapes i bicapes fins a un cristall fotònic unidimensional. Hem demostrat que a partir de la utilització de diferents processos tecnològics, som capaços de modificar i dissenyar noves estructures nanoporoses variant les mides del diàmetre del nanopor (10 nm-200 nm), els gruixos de les mostres, controlant la porositat, o variant periòdicament el diàmetre del nanopor. Tots aquest paràmetres geomètrics podran tenir el seu efecte en el sensat.

Per altra banda, s'han caracteritzat les mostres fabricades des del punt de vista de la seva morfologia i geometria mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (ESEM i FESEM) i correlacionat els resultats amb els processos tecnològics emprats en la fabricació (àcids, concentracions i temperatures).

També, s'han realitzat mesures òptiques interferomètriques en el rang de longituds d'ona UV-visible, que ens han permès caracteritzar i estudiar aquestes estructures. A partir d'aquí, hem pogut obtenir informació de diversos paràmetres com l'índex de refracció o el seu gruix òptic que utilitzarem en el procés de sensat. Pels experiments de sensat hem utilitzat una cel·la de fluïts i espectròmetre de fibra òptica portàtil, que ens ha permès testejar les nostres mostres com a sensors amb diferents tipus de solucions i concentracions de glucosa.

En resum, com a enginyers biomèdics, hem sigut capaços de dissenyar i fabricar a escala nanomètrica, estructures poroses per tal de detectar diferents analits i poder estendre el treball a altres biomarcadors per tal de diagnosticar alguna patologia determinada.

8. Referències

- [1] A. I. Sadykov, A. P. Leontev, S. E. Kushnir, A. V. Lukashin, and K. S. Napolskii, "Kinetics of the Formation and Dissolution of Anodic Aluminum Oxide in Electrolytes Based on Sulfuric and Selenic Acids," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 66, no. 2, pp. 258–265, 2021, doi: 10.1134/S0036023621020182.
- [2] J. Pallarès, L. F. Marsal, A. Santos, and J. Ferre, "Hierarchical nanoporous anodic alumina templates by asymmetric two-step anodization," vol. 674, no. 3, pp. 668–674, 2011, doi: 10.1002/pssa.201026435.
- [3] I. V. Gasenkova, N. I. Mukhurov, S. P. Zhvavyi, E. E. Kolesnik, and P. Stupak, "Photoluminescent properties of nanoporous anodic alumina doped with manganese ions," *J. Lumin.*, vol. 185, pp. 298–305, 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.01.030.
- [4] Abel Santos, Victor S Balderrama, Maria Alba, Pilar Formentín, Josep Ferré-Borrull, Josep Pallarès and Lluís F Marsal, "Nanoporous Anodic Alumina Barcodes: Towards Smart Optical Biosensors," *Adv. Mater.*, pp. 108–114, 2012, doi: 10.1002/adma.201104490.
- [5] E. Davoodi, M. Zhianmanesh, H. Montazerian, A. S. Milani, and M. Hoorfar, "Nanoporous anodic alumina: fundamentals and applications in tissue engineering," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 31, no. 7, 2020, doi: 10.1007/s10856-020-06398-2.
- [6] A. M. M. Jani, H. Yazid, A. S. Habiballah, A. H. Mahmud, and D. Losic, *Soft and hard surface manipulation of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO)*, vol. 219. 2015.
- [7] J. Ferré-Borrull, E. Xifré-Pérez, J. Pallarès, and L. F. Marsal, *Optical Properties of Nanoporous Anodic Alumina and Derived Applications*. 2015.
- [8] Abel Santos, Lukas Vojkuvka, Maria Alba, Victor S Balderrama, Josep Ferré-Borrull, Josep Pallarès and Lluís F. Marsal, "Understanding and morphology control of pore modulations in nanoporous anodic alumina by discontinuous anodization," vol. 4, pp. 1–4, 2012, doi: 10.1002/pssa.201228150.
- [9] C. V. Manzano, J. P. Best, J. J. Schwiedrzik, A. Cantarero, J. Michler, and L. Philippe, "The influence of thickness, interpore distance and compositional structure on the optical properties of self-ordered anodic aluminum oxide films," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 32, pp. 7658–7666, 2016, doi: 10.1039/c6tc01904h.
- [10] G. Macias, L. P. Hernández-Eguía, J. Ferré-Borrull, J. Pallares, and L. F. Marsal, "Gold-coated ordered nanoporous anodic alumina bilayers for future label-free interferometric biosensors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 16, pp. 8093–8098, 2013, doi: 10.1021/am4020814.
- [11] D. A. Armbruster and T. Pry, "Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation.," *Clin. Biochem. Rev.*, vol. 29 Suppl 1, no. August, pp. S49-52, 2008, [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18852857>
<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC2556583>.

- [12] T. Kumeria, A. Santos, M. M. Rahman, J. Ferré-Borrull, L. F. Marsal, and D. Lotic, "Advanced Structural Engineering of Nanoporous Photonic Structures: Tailoring Nanopore Architecture to Enhance Sensing Properties," *ACS Photonics*, vol. 1, no. 12, pp. 1298–1306, 2014, doi: 10.1021/ph500316u.