

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

**ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN QUÍMICA**



**“VERIFICACIÓN TEÓRICA Y EXPERIMENTAL DE LAS
MONOCAPAS AUTO-ENSAMBLADAS DE BROMO-
ALQUILO EN SUPERFICIES HIDROGENADAS DE Si(100)”**

Tesis para optar el Grado de Magíster en Química que presenta

YRIS DEL PILAR OBREGÓN RODRÍGUEZ

Asesor:

Dr. MAYNARD JORGE KONG MORENO

Febrero, 2018



DEDICATORIA

A toda mi familia por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

- Primero a Jehová Dios, quien me fortaleció y me brindó el empuje necesario, y supo levantarme de momentos difíciles para seguir adelante.
- A toda mi familia Obregón Rodríguez por su apoyo incondicional, a mis padres, mis abuelos, mi hermano y hermanas, mi sobrina y mi querido sobrino Imanol y en recuerdo a mi querido tío Américo, quienes con su gran amor me ayudaron a llegar hasta el final de este trabajo.
- A mi asesor, el Dr. Maynard Kong Moreno (PUCP), por su apoyo, guía y gran paciencia en la realización de mi trabajo de tesis.
- Al Dr. Abel Gutarra, jefe del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), por todo su apoyo, orientación y, en especial, por su paciencia durante la realización de mi trabajo.
- Al Laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica - Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) y al Dr. Javier Solís, quien me brindó las facilidades para la caracterización por microscopía.
- A la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) y a sus trabajadores que se encuentra día a día en los laboratorios y en la biblioteca, brindándonos su ayuda con el préstamo de los equipos y materiales necesarios para el desarrollo de las prácticas de laboratorio y revisión bibliográfica durante la realización de los estudios.
- A todos los compañeros, amigos y amigas de mi centro de estudios (PUCP), que con su amistad, cariño y consejos me apoyaron en este proceso de realización de mi trabajo de tesis.

RESUMEN

La formación de monocapas orgánicas auto-ensambladas en superficie de silicio es una alternativa prometedora para el desarrollo de nuevos materiales, cuyas propiedades fisicoquímicas controlan la estructura electrónica, de manera que puedan ser usados como componentes electrónicos en biosensores, diodos orgánicos, dispositivos de almacenamiento de memoria, fotodetectores y sensores ópticos, entre otras aplicaciones diversas. Gracias a la gran estabilidad energética en los enlaces covalentes de Si-C, se logra verificar mediante modelos teóricos la predicción de los ángulos de contacto de la adsorción sobre monocapas de compuestos orgánicos en superficies hidrogenadas de Si(100). Para ello se procede experimentalmente a la hidrosililación del óxido natural de la superficie de Si(100), seguida de las respectivas adiciones térmicas de 10-bromo-1-deceno y 11-bromo-1-undeceno. Tanto en la estructura del óxido natural, en el caso de la hidrosililación, como en ambas alquilaciones, las superficies obtenidas fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza atómica y medición del ángulo de contacto. Las imágenes por microscopía muestran la aparición de estructuras morfológicamente diferenciadas entre las superficies de SiO₂, Si-H, Si-C₁₀H₂₀-Br y Si-C₁₁H₂₂-Br. El análisis del ángulo de contacto experimental entre las muestras ya mencionadas registra ángulos menores a 10,0° para una superficie de SiO₂, ángulos mayores a 90,0° para superficies de Si-H (pasivadas), y ángulos entre 70,0°-80,0° para las monocapas alquílicas depositadas. Los resultados experimentales obtenidos mediante mediciones del ángulo de contacto guardan una buena correlación con aquellos obtenidos teóricamente mediante el método de Young y el método Fowkes, los cuales se basan en la distribución de fuerzas intermoleculares presentes en cada superficie tratada. En conclusión, el análisis mediante estos métodos teóricos constituye una herramienta útil para comprobar la formación de las monocapas de haluros de alquilo sobre superficies de silicio, complementándose muy bien con la observación experimental mediante microscopía y medición del ángulo de contacto.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Página
Resumen	I
Índice de contenidos	II
Índice de tablas	V
Índice de figuras	VI
Índice de fórmulas	IX
Abreviaturas y símbolos utilizados	X
1. Introducción	1
2. Objetivos	3
3. Marco teórico	4
3.1. Comportamiento químico del silicio.....	4
3.1.1. Química del estado sólido del silicio.....	4
3.1.2. Propiedad electrónica interfacial.....	4
3.2. Electroquímica de semiconductores.....	6
3.2.1. Teoría de bandas y dopaje de semiconductores.....	6
3.2.2. Comportamiento electroquímico de semiconductores.....	8
3.3. Hidrosililación.....	9
3.4. Medición del ángulo de contacto mediante la ecuación de Young.....	10
3.5. Teoría de la energía libre superficial (SFE).....	12
3.5.1. Métodos para el cálculo de la energía libre superficial (SFE).....	13
3.5.1.1. Método Zisman (para la tensión superficial crítica).....	13
3.5.1.2. Método Owens-Wendt (método de la media armónica).....	14
3.5.1.3. Método Fowkes (para dos componentes en la energía superficial de un sólido).....	14

3.5.1.4. Método Van Oss o ácido-base (para tres componentes en la energía superficial de un sólido)	15
3.6. Estudio morfológico de las superficies por microscopía de fuerza atómica (AFM).....	15
3.7. Microscopía de fuerza atómica (AFM) Nanosurf® EasyScan 2	17
4. Hipótesis.....	18
5. Sección experimental.....	18
5.1. Materiales y reactivos.....	18
5.1.1. Equipos y materiales	18
5.1.2. Reactivos.....	19
5.2. Tratamiento preliminar de la superficie de silicio.....	19
5.3. Deposición sintética de monocapas de bromuros de alquilo sobre silicio.....	20
5.4. Caracterización de monocapas orgánicas.....	21
5.4.1. Verificación de la formación de las monocapas por medición del ángulo de contacto.....	22
5.4.2. Verificación de la formación de las monocapas por microscopía de fuerza atómica.....	24
6. Resultados.....	24
6.1. Resultados del ángulo de contacto.....	24
6.1.1. Imágenes de la superficie de silicio sin tratamiento.....	25
6.1.2. Imágenes de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H).....	26
6.1.3. Imágenes de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-decano-bromo Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br).....	28
6.1.4. Imágenes de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-undecano-bromo Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br).....	29
6.2. Resultados de imágenes de AFM.....	31
6.2.1. Superficie de silicio sin tratamiento (con óxido natural).....	31
6.2.2. Superficie de silicio con tratamiento (Si-H).....	36

6.2.3. Monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-decano-bromo Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br).....	41
6.2.4. Monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-undecano-bromo Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br).....	47
6.3. Resultados y cálculos teóricos de la energía libre superficial	53
7. Discusiones.....	56
7.1. Superficies de silicio libre de óxidos y la formación de superficies de hidrógeno-terminado de silicio.....	56
7.2. Estabilidad de las superficies de silicio de hidrógeno terminado.....	57
7.3. Discusión sobre el mecanismo para la formación de monocapas de bromuros alquílicos sobre la superficie de silicio.....	53
7.4. Análisis de las muestras de superficie de silicio por la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM).....	59
7.4.1. Análisis de las imágenes nanométricas de las muestras de superficie de silicio.....	60
7.4.1.1. Superficie de silicio sin tratamiento (con óxido).....	60
7.4.1.2. Superficie de silicio con tratamiento (Si-H).....	60
7.4.1.3. Monocapa orgánica en la superficie de Silicio (silicio-decano-bromo Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br).....	61
7.4.1.4. Monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-undecano-bromo Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br).....	62
7.4.2. Análisis de la técnica de AFM.....	63
7.5. Análisis del ángulo de contacto teórico y experimental de las muestras en superficie de silicio.....	64
8. Conclusiones.....	68
9. Bibliografía.....	70
10. Anexos.....	77

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 6.1: Resultados experimentales de los ángulos de contacto de la superficie de silicio sin y con tratamiento de pasivación.....	24
Tabla 6.3.1: Valores de energía superficial tomados de datos referenciales (bibliográficos) de las muestras.....	54
Tabla 6.3.2: Valores del ángulo de contacto teórico usando la fórmula del método de Owens-Wendt y el método de Fowkes basados en la ecuación de Young.....	54
Tabla 6.3.3: Valores del ángulo de contacto teórico y ángulo de contacto promedio experimental de las muestras analizadas.....	55



ÍNDICE DE FIGURAS

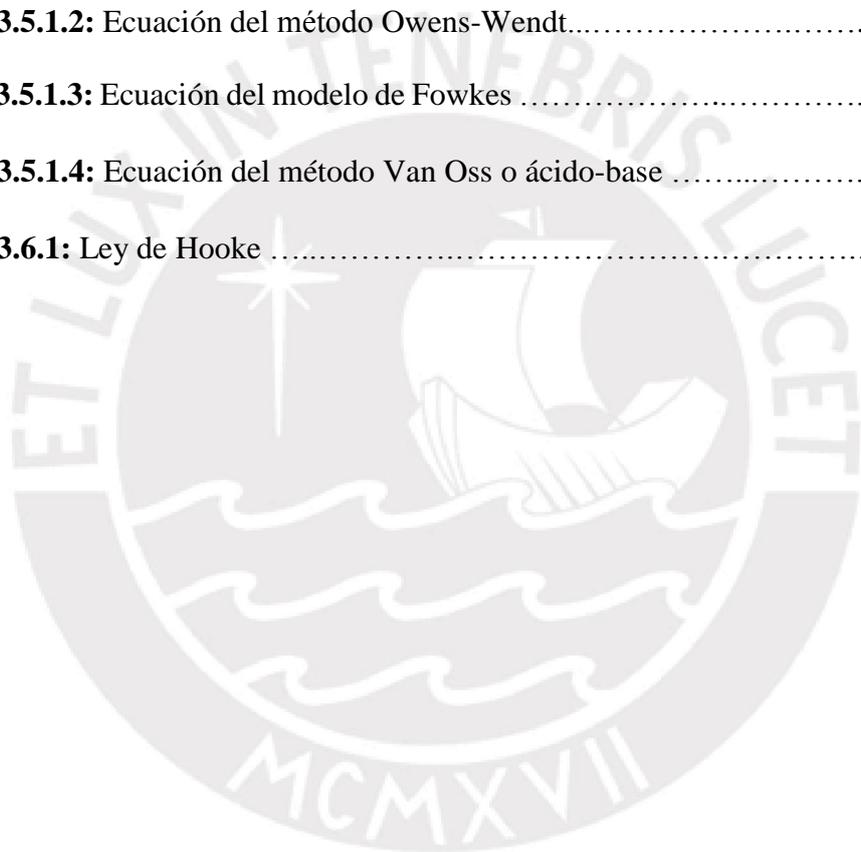
	Página
Figura 3.1.2: Diagrama de banda del Si-alkilo-S-Hg, mostrando que los estados asociados con el enlace químico interfacial (denotados como b y c) están lejos del nivel Fermi (E_F) que los estados inducidos por el Si en la molécula (denotado como a).....	5
Figura 3.2.1.1: Teoría de energía de bandas para sólidos.....	7
Figura 3.2.1.2: El agente conductor en un extrínseco p es el hueco introducido en la banda de valencia. El agente conductor en un extrínseco n es el electrón donado a la banda de conducción.....	8
Figura 3.3: Representación del mecanismo de propagación en la cadena radicalaria para el 11-bromo-1-undeceno con el radical silícico.....	10
Figura 3.4: Componentes de la tensión superficial relacionadas por la ecuación de Young, donde θ es denominado ángulo de contacto.....	11
Figura 3.6.1: Diseño básico de un equipo de microscopía de fuerza atómica (AFM).....	16
Figura 3.6.2: Modos de operación: a) Modo de contacto b) Modo de no contacto c) Modo de contacto intermitente.....	17
Figura 5.3: Diagrama simplificado de los pasos seguidos para obtener las monocapas orgánicas sobre la superficie de silicio.....	21
Figura A.1: Vista frontal del equipo de medición de ángulo de contacto usado en el trabajo experimental.....	22, 77
Figura A.2: Vista superior del equipo de medición de ángulo de contacto usado en el trabajo experimental.....	23, 77
Figura 6.1.1.1a: Borde de la muestra de silicio sin tratamiento (Si-1).....	25
Figura 6.1.1.1b: Microfotografía de la muestra de silicio sin tratamiento (Si-1).....	25
Figura 6.1.1.1c: Borde de la muestra de silicio sin tratamiento (Si-2).....	26
Figura 6.1.1.1d: Microfotografía de la muestra de silicio sin tratamiento (Si-2).....	26
Figura 6.1.2.1a: Borde de la muestra de silicio con tratamiento (Si-H-1).....	26
Figura 6.1.2.1b: Microfotografía de la muestra de silicio con tratamiento (Si-H-1).....	27
Figura 6.1.2.1c: Borde de la muestra de silicio con tratamiento (Si-H-2).....	27
Figura 6.1.2.1d: Microfotografía de la muestra de silicio con tratamiento (Si-H-2).....	27

Figura 6.1.3.1a: Borde de la muestra 1 de Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br.....	28
Figura 6.1.3.1b: Microfotografía de la muestra 1 de Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br.....	28
Figura 6.1.3.1c: Borde de la muestra 2 de Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br.....	29
Figura 6.1.3.1d: Microfotografía de la muestra 2 de Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br.....	29
Figura 6.1.4.1a: Borde de la muestra 1 de Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br.....	29
Figura 6.1.4.1b: Microfotografía de la muestra 1 de Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br.....	30
Figura 6.1.4.1c: Borde de la muestra 2 de Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br.....	30
Figura 6.1.4.1d: Microfotografía de la muestra 2 de Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br.....	30
Figura 6.2.1.1: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento 50,0 x 49,5 μm ²	32
Figura 6.2.1.2: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento 11,7 x 11,6 μm ²	32
Figura 6.2.1.3: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento 11,1 x 11,0 μm ²	33
Figura 6.2.1.4: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento 10,2 x 10,1 μm ²	34
Figura 6.2.1.5: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento 2,52 x 2,49 μm ²	34
Figura 6.2.1.6: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento 2,10 x 2,08 μm ²	35
Figura 6.2.2.1: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) 50,0 x 49,5 μm ²	36
Figura 6.2.2.2: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) 15,0 x 14,9 μm ²	37
Figura 6.2.2.3: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) 10,0 x 10,0 μm ²	38
Figura 6.2.2.4: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) 2,5 x 2,5 μm ²	39
Figura 6.2.2.5: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) 2,5 x 2,5 μm ²	40
Figura 6.2.2.6: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) 700,0 x 700,0 nm ²	41
Figura 6.2.3.1: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br) 50,0 x 50,0 μm ²	42

Figura 6.2.3.2: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br) 50,0 x 49,5 μm ²	43
Figura 6.2.3.3: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br) 10,0 x 10,0 μm ²	44
Figura 6.2.3.4: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br) 5,0 x 5,0 μm ²	45
Figura 6.2.3.5: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br) 4,0 x 4,0 μm ²	46
Figura 6.2.3.6: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br) 700,0 x 700,0 nm ²	47
Figura 6.2.4.1: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br) 50,0 x 49,5 μm ²	48
Figura 6.2.4.2: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br) 10,0 x 10,0 μm ²	49
Figura 6.2.4.3: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br) 3,75 x 3,75 μm ²	50
Figura 6.2.4.4: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br) 2,0 x 2,0 μm ²	51
Figura 6.2.4.5: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br) 1,0 x 1,0 μm ²	52
Figura 6.2.4.6: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br) 700,0 x 700,0 nm ²	53
Figura 7.1: Mecanismo para la formación de superficie de silicio de hidrógeno terminado por ataque HF.....	56
Figura 7.3: Adaptación del mecanismo de formación y modificación parcial de cadenas de bromuros alquílicos propuesto por Cohen.....	58

ÍNDICE DE FÓRMULAS

	Página
Ecuación 3.2.2: Función de distribución de Fermi-Dirac	8
Ecuación 3.4.1: Ecuación de Young.....	10, 14
Ecuación 3.4.2: Ecuación de una sola interacción dispersiva, γ_{SL} , empleando la media geométrica entre γ_{SV} y γ_{LV}	11
Ecuación 3.4.3: Ecuación de la energía libre de la superficie de una monocapa autoensamblada en términos de γ_{SL}	11
Ecuación 3.5.1.2: Ecuación del método Owens-Wendt.....	14
Ecuación 3.5.1.3: Ecuación del modelo de Fowkes	14
Ecuación 3.5.1.4: Ecuación del método Van Oss o ácido-base	15
Ecuación 3.6.1: Ley de Hooke	16



ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS UTILIZADOS

AFM	: Atomic Force Microscope
C₁₀H₂₂	: Decano
C₁₁H₂₄	: Undecano
C₁₀H₂₁Br	: 1-bromo-decano
C₁₁H₂₃Br	: 1-bromo-undecano
mL	: Mililitro
MOSFET	: Metal-oxide semiconductor field effect transistor
nm	: Nanómetro
OLED	: Organic Light Emitting Diode
Si-C₁₀H₂₀-Br	: Silicio-decano-bromo
Si-C₁₁H₂₂-Br	: Silicio-undecano-bromo
SFE	: Surface Free Energy
Si-H	: Hidruro de silicio
SiO₂	: Óxido de silicio
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy
γ_{LV}	: Energía libre superficial de la interfase líquido-vapor
γ_{SL}	: Energía libre superficial del sólido cubierto con líquido
γ_{SV}	: Energía libre superficial del sólido en contacto con vapor
ΔEN	: Variación de electronegatividad
Θ	: Ángulo de contacto
μ	: Micro
σ^D	: Interacciones de la parte dispersiva
σ_L	: Tensión superficial del líquido
σ_L^D	: Componente de la parte dispersiva de la tensión superficial del líquido
σ_L^P	: Componente de la parte polar de la tensión superficial del líquido
σ_L⁺	: Componente ácido de la tensión superficial del líquido
σ_L⁻	: Componente básico de la tensión superficial del líquido
σ^P	: Interacciones de la parte no dispersiva o polar

- σ_s : Energía libre superficial del sólido
- σ_s^D : Componente de la parte dispersiva de la energía libre superficial del sólido
- σ_s^P : Componente de la parte polar de la energía libre superficial del sólido
- σ_s^+ : Componente ácido de la energía libre superficial del sólido
- σ_s^- : Componente básico de la energía libre superficial del sólido



1. INTRODUCCIÓN

El silicio, elemento químico del grupo IV A del tercer período en la tabla periódica, es el semiconductor más ampliamente usado en la microelectrónica por sus propiedades químicas. Un cristal de silicio puro presenta una baja conductividad intrínseca de $4,3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ a 300°K ⁽¹⁾, pero este valor de conductividad eléctrica se puede incrementar a través de un proceso llamado dopaje.

Las superficies de silicio han sido intensivamente estudiadas por muchos años debido a su crucial importancia en la tecnología moderna. Su capacidad para controlar las estructuras y las propiedades electrónicas de moléculas orgánicas depositadas sobre silicio proporciona un fuerte incentivo para estudiarlas y diseñarlas como componentes electrónicos ⁽²⁾. Un punto de partida básico es el estudio de moléculas o capas monomoleculares, que al conectarse con bloques moleculares a escala macro sigue siendo un problema electrónico importante ⁽³⁾.

El estudio en el desarrollo de la electrónica molecular ⁽⁴⁾ o electrónica orgánica se fundamenta en la aplicación práctica que puede dársele a los materiales orgánicos en dispositivos optoelectrónicos debido a su capacidad de graduar niveles y bandas electrónicas en el semiconductor como por ejemplo la alta eficiencia foto-visible y electro-luminiscencia ⁽⁵⁾.

La tecnología basada en semiconductores orgánicos se ha convertido en un gran competidor de la tecnología tradicional elaborados con semiconductores inorgánicos. Estos materiales encuentran su aplicación práctica en biosensores, transistores de efecto campo, diodos orgánicos, dispositivos emisores de luz, células solares orgánicas, etiquetas de radiofrecuencia, dispositivos de almacenamiento de memoria, filtrados fotodetectores, sensores ópticos, entre otros ^(5, 6).

Las metodologías sintéticas brindadas para la fabricación de estos dispositivos modulan las propiedades de este tipo de materiales potenciando su aplicabilidad. Las características peculiares generadas por estos materiales unidos a su mayor disponibilidad y accesibilidad, ligereza o facilidad de procesamiento, hacen que los materiales orgánicos puedan ser procesados reduciendo la cantidad de material empleado. Es por ello que la búsqueda de nuevos materiales semiconductores orgánicos ha dado como fruto numerosas

investigaciones. Dentro de la amplia variedad de semiconductores orgánicos, hay tanto de naturaleza molecular como polimérica (polímeros conductores). Sin embargo, los derivados moleculares pueden ser sintetizados de forma reproducible y con una estructura perfectamente conocida, hecho que refuerza su potencial en su aplicación tecnológica ^(5, 6).

La aplicación de dichos derivados moleculares como componentes activos en transistores orgánicos de efecto campo OFETs (organic field effect transistors), diodos orgánicos emisores de luz OLEDs (organic light emitting devices), transistores de unión silicio y óxido de silicio que dan lugar a los transistores de efecto campo MOSFET (metal-oxide semiconductor field effect transistor) y células solares orgánicas OSCs (organic solar cells) ^(5, 6, 7).

Asimismo, cabe comentar que la evolución de la tecnología electrónica ha estado ligada a la continua miniaturización de componentes y multiplicación de su velocidad de procesamiento computacional, dado por la popular ley de Moore. Precisamente, son estos dos temas acabados de mencionar: el desarrollo de nuevos materiales semiconductores y la miniaturización de dispositivos electrónicos las que confluyen para dar lugar a una nueva área de investigación denominada electrónica orgánica ^(5, 6).

Este tipo de investigación, a pesar de ser cuestionada en sus inicios en la segunda mitad del siglo XX, ha experimentado un crecimiento exponencial convirtiéndose en una disciplina de enorme productividad científica dado el potencial tecnológico que los materiales semiconductores orgánicos poseen ante una nueva generación de dispositivos electrónicos.

Hoy en día, algunas multinacionales ya incorporan la tecnología AMOLED (Active Matrix Organic Light Emitter Diodes) en las pantallas de sus teléfonos móviles y los primeros televisores basados en dispositivos OLED (Organic Light Emitting Diode) están listos para enviarlos al mercado y ponerlos a disposición del consumidor ^(5, 6).

La ventaja en la fabricación de estos semiconductores unidos covalentemente a las moléculas orgánicas radica en la funcionalización bajo condiciones atmosféricas, dando como resultado las monocapas orgánicas en superficies de silicio (sin la capa interfacial del óxido de silicio), lo cual son una interesante nueva clase de monocapas en sustratos de sólidos que es un tópico de intensa investigación. Debido al enlace covalente Si-C que se

forma entre la superficie de silicio y el compuesto orgánico, las monocapas muestran una notable estabilidad^(8,9), tanto térmicamente como químicamente⁽¹⁰⁾.

Estas monocapas pueden ser preparadas por diferentes rutas. Probablemente la más fácil y tecnológicamente metodología más prometedora es la reacción de hidrosililación^(11,12). Estas monocapas han sido investigadas extensamente, tanto experimentalmente como teóricamente⁽¹³⁾.

En este estudio, las monocapas bromadas fueron caracterizadas, antes y después de la hidrólisis con microscopía de fuerza atómica (AFM) y mediciones de ángulo de contacto^(2,14,15). Sin embargo, existen técnicas con un mejor análisis de este tipo de estudio que son elipsometría, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), reflectividad de rayos X (XR), espectroscopía infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR) y caracterizaciones eléctricas^(2,14,15).

Sin embargo, a pesar de los avances aún queda mucho por investigar sobre aspectos fundamentales y tecnológicos que mejorarían las técnicas de preparación por hidrosililación, análisis de este tipo de estructuras y funcionalización.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Validar y verificar de forma semi-cuantitativa, mediante un modelo teórico, la predicción de los ángulos de contacto de la adsorción sobre monocapas auto-ensambladas de compuestos orgánicos en superficies hidrogenadas de Si(100).

2.2. Objetivos específicos

- Implementar un método de preparación experimental más sencillo para lograr la adsorción de cadenas alquílicas sobre silicio, sin requerir atmósferas controladas bajo presiones reducidas (alto vacío, *high vacuum*) y temperaturas mayores a 200°C, como fue necesario en investigaciones previas.

- Contar con un método teórico, basado en tensiones superficiales por repulsiones a nivel molecular, y aplicado al caso particular de adsorción de hidruros y cadenas de haluros de alquilo sobre silicio, que permita estimar órdenes de ángulos de contacto.
- Verificar que el ángulo de contacto experimental sea similar al resultado obtenido del ángulo de contacto calculado teóricamente de las muestras pasivadas y no pasivadas.
- Caracterizar los productos de reacciones de adsorción sobre Si(100) mediante la medición por microscopía de fuerza atómica (AFM) y ángulo de contacto.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Comportamiento químico del silicio

3.1.1. Química del estado sólido del silicio

El silicio es un elemento de la tabla periódica, con número atómico 14. Tiene electronegatividad de 1,8 según escala de Linus Pauling ⁽¹⁶⁾, y emplea cuatro enlaces covalentes en su estructura cristalina ^(1, 16).

Se clasifica como metaloide, de ahí sus propiedades intermedias entre las de los metales y las de los no metales, considerándose como un elemento semiconductor eléctrico.

El silicio ocupa el segundo lugar en abundancia en la corteza terrestre, después del oxígeno. Está presente en el SiO₂ y en una gran variedad de silicatos minerales. El silicio elemental tiene una estructura similar al diamante. El silicio cristalino es un sólido gris de aspecto metálico que funde a 1410°C ^(1, 17, 18).

3.1.2. Propiedad electrónica interfacial

Un incentivo principal para el uso de silicio como sustrato para la formación de monocapas moleculares consiste en aprovecharse de los efectos de largo alcance en el campo eléctrico que es inducido por sucesos o reacciones que implican redistribución de carga en la interfase de unión. Estos efectos de campo surgen porque, a diferencia de los metales, los

campos eléctricos penetran distancias significativas en semiconductores, cambiando los niveles de energía en la región cerca de la superficie ^(19, 20).

Se espera que la adsorción de moléculas cargadas o polares en la superficie cambie los estados electrónicos (un proceso conocido como de flexión de banda), por ejemplo, los estados inducidos por el Si en la molécula están cerca al nivel Fermi (ver Figura 3.1.2) ⁽²³⁾, alterando la conductividad del sustrato de una manera análoga a la utilización de un campo eléctrico externo para controlar la conductividad en un transistor de efecto de campo (MOSFET) ^(21, 22).

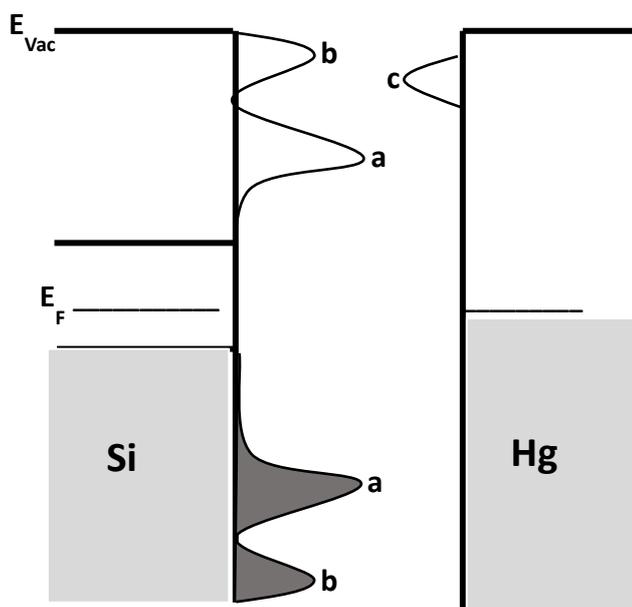


Figura 3.1.2: Diagrama de banda del Si-alkilo-S-Hg, mostrando que los estados asociados con el enlace químico interfacial (denotados como b y c) están lejos del nivel Fermi (E_F) que los estados inducidos por el Si en la molécula (denotado como a) ⁽²³⁾.

En principio, este efecto puede ser utilizado para la detección de especies químicas o biológicas. Las superficies de silicio con hidrógeno terminal son sistemas ideales para sondear los efectos del campo inducidos por eventos de adsorción y reacción porque estas interfaces exhiben una baja densidad de estados de la superficie eléctricamente activas. Otras técnicas de pasivación, tales como SiO_2 , Si_3N_2 ofrecen una similar ventaja que la de superficies de silicio con hidrógeno terminal, pero la diferencia se da en la preparación de las monocapas funcionalizadas que es a bajas temperaturas y no requieren de un equipamiento especial; además, la presencia del óxido de silicio o nitruro de silicio inhibirían la formación de este tipo de monocapas. Por eso, estas monocapas orgánicas en superficies de hidrógeno terminal son un candidato interesante para la pasivación de superficie de silicio de estado sólido ^(2, 10, 11, 14).

Los sustratos modificados mediante monocapas auto-ensambladas ofrecen también la posibilidad de preparar dispositivos diseñados específicamente para el estudio de distintos procesos fisicoquímicos, entre los que destacan los fenómenos de transferencia electrónica a distancias controladas de la interfase ⁽²³⁻²⁶⁾. Esto es debido, al enlace covalente Si-C entre la superficie de silicio y la molécula orgánica para la formación de las monocapas, que genera una apreciable estabilidad química y térmica, resultando así la formación de una monocapa densamente empaquetada. Como por ejemplo, para la aplicación práctica de transistores orgánicos de efecto de campo (OFET), para el control de la disposición molecular y la densidad de empaquetamiento de la monocapa orgánica directamente unida al sustrato de silicio ^(10, 14).

3.2. Electroquímica de semiconductores

3.2.1. Teoría de bandas y dopaje de semiconductores

La teoría de bandas permite la descripción de la estructura electrónica de un sólido.

Los únicos electrones que participan en la conducción de un impulso eléctrico son los que se hallan en la banda de conducción. Esta formación de bandas electrónicas o llamadas también bandas de energía de la estructura electrónica del material provienen del solapamiento de los orbitales de un átomo produciendo un conjunto discreto de orbitales moleculares. Estos estados de energía disponibles forman bandas de nivel energético que están separadas por intervalos de energías prohibidas ^(1, 27, 28).

Para que un sólido pueda ser buen conductor de la corriente eléctrica debe haber poca, o ninguna separación entre la banda de conducción y la banda de valencia. Estas dos bandas describen los fenómenos de excitación y conducción eléctrica.

Como se indica en la Figura 3.2.1.1, en los aislantes, los electrones en la banda de valencia están separados por una gran brecha entre la banda de conducción. En los conductores como es el caso de los metales, la banda de valencia es solapada por la banda de conducción y en los semiconductores hay una pequeña separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, que térmicamente o con otro mecanismo de excitación puede ser el puente entre estas dos bandas ^(1, 27, 28).

Energía de bandas para sólidos

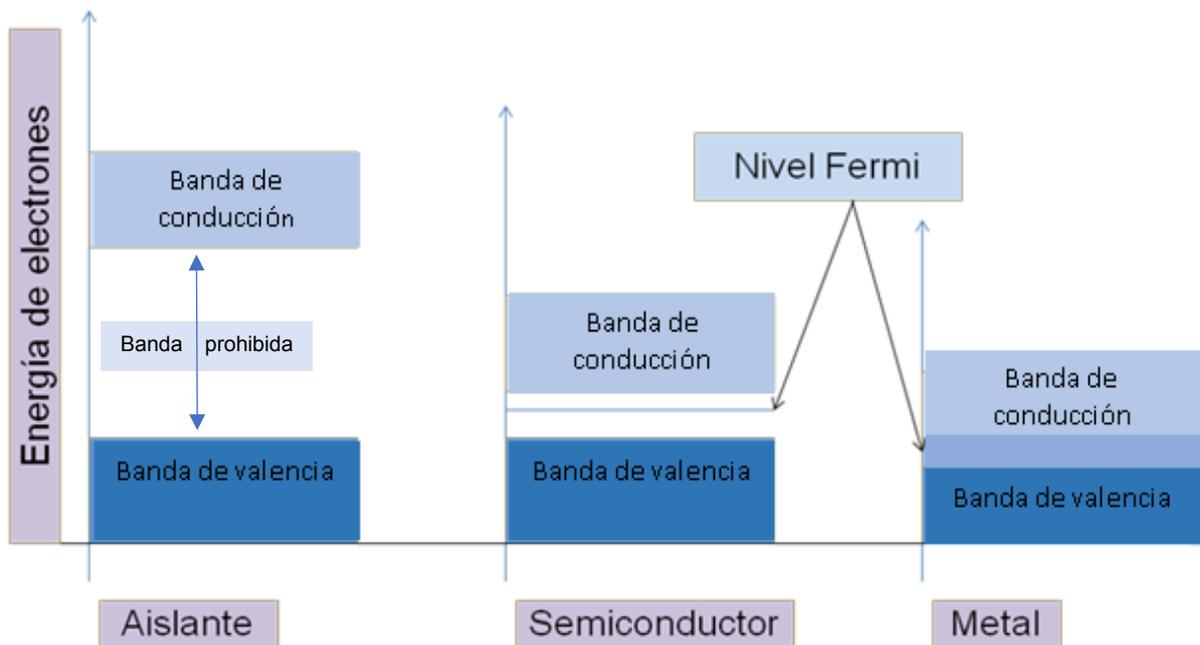


Figura 3.2.1.1: Teoría de energía de bandas para sólidos ^(1, 27, 28).

La conductividad eléctrica en los semiconductores intrínsecos, como en el silicio puro, se debe a la promoción térmica de algunos electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, induciendo a cambios importantes en sus propiedades eléctricas. En tanto que el dopaje en semiconductores extrínsecos puede ser generado por la presencia de electrones de átomos externos (impurezas) o de defectos, resultando en semiconductores de tipo n o de tipo p ^(1, 27, 28).

Los semiconductores dopados con aceptores de electrones, ubicados en niveles de energía ligeramente por encima de la banda de valencia (espacios llamados huecos), capturan electrones dando lugar a la conductividad eléctrica. Esta estructura electrónica corresponde a semiconductores extrínsecos de tipo p (Figura 3.2.1.2) ^(1, 27, 28).

Los semiconductores dopados con donantes de electrones, es decir, llenándose por electrones extras hasta entrar en la banda de conducción que, gracias a este proceso, logran adquirir un carácter conductor. Esta estructura electrónica corresponde a semiconductores extrínsecos de tipo n (Figura 3.2.1.2) ^(1, 27, 28).

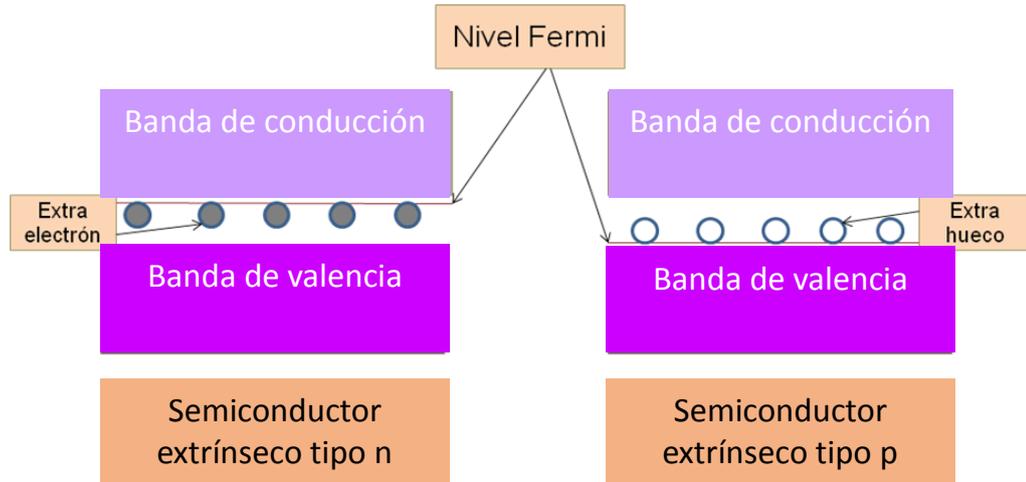


Figura 3.2.1.2: El agente conductor en un extrínseco p es el hueco introducido en la banda de valencia. El agente conductor en un extrínseco n es el electrón donado a la banda de conducción ⁽²⁸⁾.

3.2.2. Comportamiento electroquímico de semiconductores

El comportamiento de los electrones en la conducción es generado por una porción de electrones situados en la parte superior de la banda de valencia que accede a niveles vacíos de la banda de conducción por excitación térmica.

De acuerdo a la función de distribución de Fermi-Dirac (Ecuación 3.2.2), los electrones deben cumplir la condición $E - E_F > k_B T$ donde E es la energía del nivel ocupado por el electrón conductor en la banda; E_F , la energía del nivel de Fermi; k_B , la constante de Boltzman, y T es la temperatura absoluta del material ^(1, 27, 28).

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{(E - E_F)}{(k_B T)} \right]} \quad \text{(Ecuación 3.2.2)}$$

La función de distribución de Fermi-Dirac F(E) cuantifica la probabilidad de que un electrón ocupe un nivel de energía E, a cierta temperatura T en un sólido particular, respecto al nivel de Fermi característico para este sólido.

En un semiconductor puro y un aislante, el nivel Fermi se encuentra dentro de la brecha prohibida de energía, mientras que, para un metal el nivel de Fermi se ubica dentro de la banda de conducción ^(1, 27, 28).

3.3. Hidrosililación

La quimisorción puede proceder a través de un mecanismo basado en radicales libres. La activación térmica de las reacciones de hidrosililación es una alternativa sencilla a la activación química. Este proceso de activación térmica consiste en el calentamiento a temperaturas mayores a 150°C, bajo campana extractora en una atmósfera inerte de Ar o N₂. Aunque este proceso térmico es lento y por ende particularmente sensible a las impurezas, la temperatura de la solución facilita la eliminación de trazas de agua, reduciendo así el riesgo de oxidación de la superficie ^(12, 29, 30).

Se han desarrollado procedimientos químicos para la formación del enlace Si-H en superficies que experimentan reacciones radicalarias activadas con una variedad de olefinas terminadas para conducir a la formación de monocapas densamente empaquetadas. Estas reacciones son llevadas a cabo por el proceso de hidrosililación que se hace por vía térmica a temperaturas mayores a 150°C, probablemente a través de una ruptura homolítica del enlace Si-H. Este mecanismo conlleva al enlace covalente entre carbono y silicio (C-Si), predominando la quimisorción de la monocapa. Aproximadamente el 50% de los grupos Si-H reaccionan con las olefinas de acuerdo con resultados de la modelización molecular ⁽²⁵⁾. El mecanismo de propagación radicalaria sobre la superficie Si(100)-H (Figura 3.3), que inicialmente fue formada por la superficie radical silícico, lleva a la reacción de la olefina para formar un radical alquílico secundario, que abstrae hidrógeno de un enlace vecinal Si-H y crea otra radical silícico de la superficie. Este radical silícico puede entonces sustraer un átomo de hidrógeno de un silicio adyacente y crear un nuevo enlace Si-C con la molécula reactiva ^(12, 29-31).

La barrera de activación para este proceso se ha estimado ser de ~130 kJ/mol, lo que implica que esta vía puede dar cuenta de las reacciones observadas a temperaturas mayores a 100°C ^(12, 29, 30).

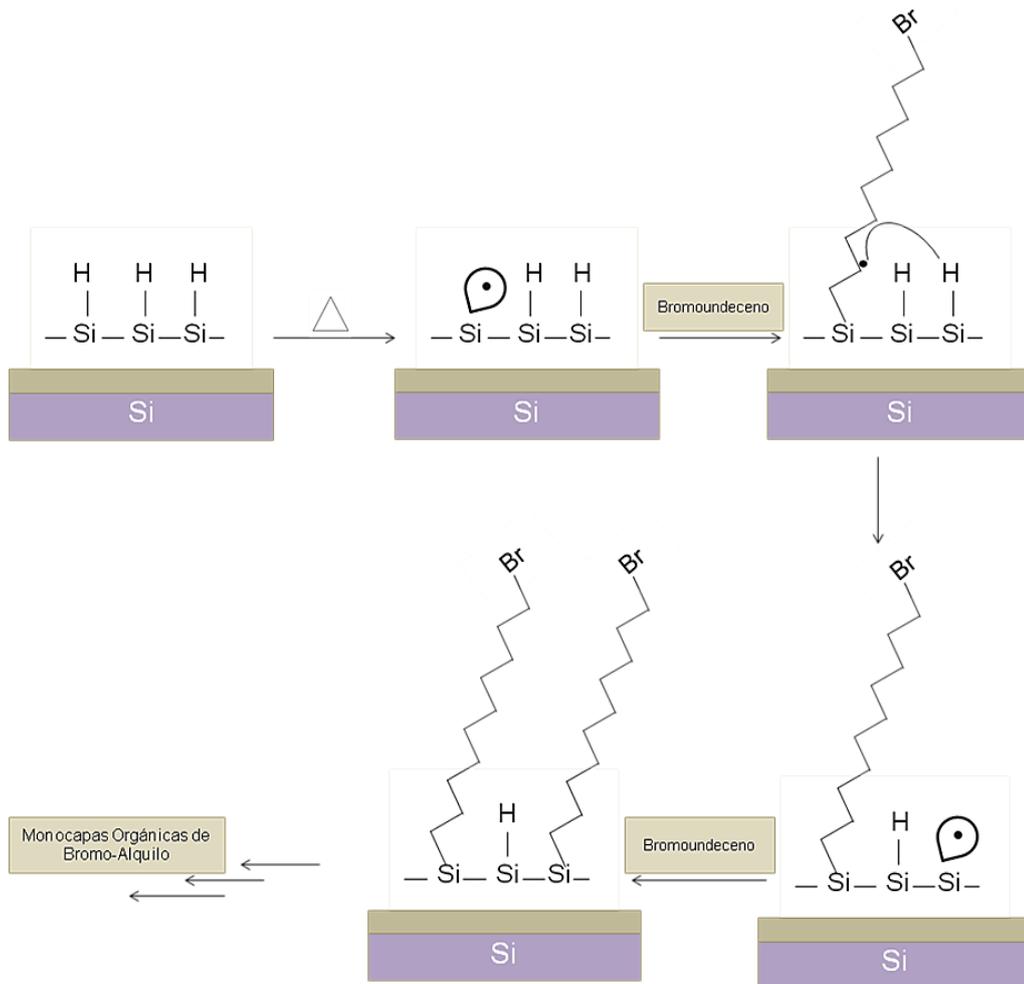


Figura 3.3: Representación del mecanismo de propagación en la cadena radicalaria para el 11-bromo-1-undeceno con el radical silícico.

3.4. Medición del ángulo de contacto mediante la ecuación de Young

Una de las técnicas para determinar la presencia de monocapas sobre sustratos sólidos consiste en analizar las características hidrofóbicas o hidrofílicas de las mismas. El ángulo de la superficie sólida con la tangente al borde de la gota se denomina ángulo de contacto (Figura 3.4) y se relaciona con las tensiones superficiales por la ecuación de Young (Ecuación 3.4.1) ⁽³²⁻³⁵⁾.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Ecuación 3.4.1})$$

Donde:

γ_{SV} : es la energía libre superficial del sólido en contacto con vapor

γ_{SL} : es la energía libre superficial del sólido cubierto con líquido

γ_{LV} : es la energía libre superficial de la interfase líquido-vapor

θ : es el ángulo de contacto

En la Figura 3.4 se muestra la distribución de estas tensiones sobre la superficie de la gota líquida, así como el ángulo de contacto que forma con su sustrato.

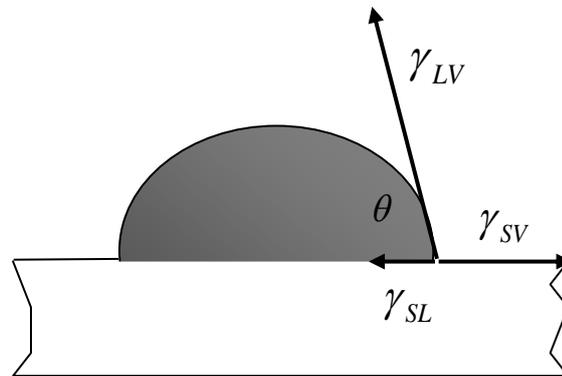


Figura 3.4: Componentes de la tensión superficial relacionadas por la ecuación de Young, donde θ es denominado ángulo de contacto.

Mediante la Ecuación 3.4.2 se puede determinar como una sola interacción dispersiva, γ_{SL} , empleando la media geométrica entre γ_{SV} y γ_{LV} . En esta ecuación se introduce el parámetro Φ ⁽³³⁾ que cuantifica el grado de interacción entre las interfases presentes (caracterizando las interacciones interfaciales). Combinando las Ecuaciones 3.4.1 y 3.4.2 se deduce la Ecuación 3.4.3. Este es el fundamento para calcular la energía libre de la superficie de una monocapa auto-ensamblada en términos de γ_{SL} ⁽³³⁻³⁶⁾.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - 2\Phi\sqrt{\gamma_{LV}\gamma_{SV}} \quad (\text{Ecuación 3.4.2})$$

$$\text{Cos}\theta = 2\Phi\sqrt{\gamma_{SV}/\gamma_{LV}} - 1 \quad (\text{Ecuación 3.4.3})$$

En la Ecuación 3.4.2 se asume un valor despreciable para la adsorción de vapor sobre la superficie sólida. Los diversos grupos funcionales en la cadena enlazada en la superficie son responsables de la energía libre superficial.

En las mediciones experimentales, en el ángulo de contacto se mide tanto el avance (al expandir) y el retroceso (al contraer) de la gota del líquido conforme cae sobre el sustrato. Por lo general, el ángulo de avance es mayor que el ángulo de retroceso ⁽³³⁻³⁶⁾.

En esta técnica experimental se suele presentar un fenómeno de histéresis donde ocurre una desviación del ángulo de contacto del adsorbato en la superficie por una serie de razones como:

- La caída de la gota del líquido puede contaminarse en el sustrato, presentando una imprecisión en la medida del ángulo.
- La rugosidad presente en la superficie es otro problema que puede afectar el ángulo de contacto.
- Por los numerosos usos del sustrato en el tratamiento experimental y/o defectos físicos (como rayaduras o golpes mecánicos) de la superficie, se puede afectar la medición del ángulo de contacto.

Por lo general, la diferencia entre los ángulos de avance y retroceso debe ser menor a 5 grados para tener la confiabilidad en la medida del ángulo de contacto, es decir, una superficie libre de contaminación y sin rugosidad ⁽³³⁻³⁶⁾.

3.5. Teoría de la energía libre superficial (SFE)

La energía libre superficial (SFE), llamada también energía superficial de un material se define como el trabajo o energía necesaria para variar el tamaño de la superficie de una fase ^(18, 33, 34).

El término de energía libre superficial (SFE) se considera para sólidos, y para líquidos es referido como tensión superficial.

Las unidades de la energía libre superficial o conocida también como tensión superficial son $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Los valores de la densidad de energía superficial son numéricamente iguales a los valores de la tensión superficial, como es el caso del agua que tiene un valor de $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ a 25°C ^(18, 33, 34).

La medición de la energía superficial de un sólido puede determinarse por la medición del ángulo de contacto a partir de la caída de la gota de una sustancia líquida pura en un sustrato.

Para la evaluación cuantitativa de la energía libre superficial (SFE) de sólidos, se usan los resultados de la medición del ángulo de contacto que se basa en la contribución de dos interacciones: la parte polar y la parte dispersiva de la sustancia ^(18, 33, 34).

- **Interacción polar**

Para el cálculo de la energía libre superficial de un sólido, o tensión superficial de un líquido, se considera la presencia de interacciones polares que destacan en las moléculas con una diferencia de electronegatividad entre sus elementos o una asimetría en la molécula, generando así una densidad electrónica permanente en la sustancia, como es el caso, por ejemplo, del agua ^(34, 37, 38).

- **Interacción dispersiva**

En el caso de las interacciones dispersivas, para el cálculo de energía libre superficial, se considera la diferencia temporal de la densidad electrónica presente en la molécula (electrones no localizados) que generan dipolos temporales. Este tipo de interacciones o fuerzas intermoleculares débiles se conocen como fuerzas de London ^(34, 37, 38).

3.5.1. Métodos para el cálculo de la energía libre superficial (SFE)

Estos cálculos se fundamentan en cuatro métodos para determinar la energía superficial de los sustratos de sólidos ^(34, 37, 39, 40).

- a) Método Zisman
- b) Método Owens-Wendt
- c) Método Fowkes
- d) Método Van Oss

3.5.1.1. Método Zisman (para la tensión superficial crítica) ^(33, 34, 37-40)

La teoría de Zisman, conocida como energía libre superficial crítica, se aplica a superficies que están humedecidas por sustancias líquidas no polares. Esta teoría define la energía superficial de un sólido (SFE) como la tensión superficial del líquido de mayor tensión superficial que mojara completamente la superficie, es decir con un valor de ángulo de contacto igual a 0° . Este modelo sirve para el cálculo de energía libre superficial de un sólido, considerando únicamente la tensión superficial de los líquidos que mojan el

sustrato, sin tomar en cuenta las interacciones presentes en el sustrato, sea este líquido o sólido).

3.5.1.2. Método Owens-Wendt (método de la media armónica) ^(33, 34, 37-40)

El método de Owens-Wendt calcula el valor de σ_{SL} (tensión interfacial entre líquido y sólido) a partir de las interacciones existentes entre los parámetros σ_S (energía libre superficial del sólido) y σ_L (tensión superficial del líquido).

La energía libre superficial de este método, σ_S , se fundamenta en las interacciones entre el sustrato y el adsorbato. A su vez, estas interacciones se dividen en dos partes, una parte dispersiva, σ_S^D , y una parte polar o no dispersiva, σ_S^P .

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos\theta \quad (\text{Ecuación 3.4.1})$$

El método Owens-Wendt muestra las interacciones de la parte dispersiva σ_S^D y la parte no dispersiva σ_S^P de la energía libre superficial o tensión superficial en la siguiente ecuación (Ecuación 3.5.1.2) ^(33, 34, 37).

$$0.5\sigma_L (\cos\theta + 1) = (\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D)^{1/2} + (\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 3.5.1.2})$$

3.5.1.3. Método Fowkes (para dos componentes en la energía superficial de un sólido)

^(33, 34, 37-40)

Esta teoría parte de criterios similares al modelo de Owens-Wendt, en que se asigna el valor de la energía superficial de un sólido, σ_S , en función de dos componentes, uno dispersivo y el otro no (componente polar). Sin embargo, el modelo de Fowkes difiere al asumir que un líquido posee solo un componente dispersivo en su tensión superficial, es decir que la parte polar σ_L^P es igual a cero. De modo que la parte dispersiva σ_L^D es igual a σ_L , y ajustando la Ecuación 3.5.1.2 con estos criterios resulta una ecuación de segundo grado para el cálculo de la SFE de un sólido (Ecuación 3.5.1.3) ^(33, 34, 37-40).

$$\sigma_S^D = \frac{\sigma_L (\cos\theta + 1)^2}{4} \quad (\text{Ecuación 3.5.1.3})$$

3.5.1.4. Método Van Oss o ácido-base (para tres componentes en la energía superficial de un sólido)

Esta vez el cálculo de la energía superficial del sólido, σ_s , se debe a tres componentes (Ecuación 3.5.1.4), donde σ_s^D representa la contribución de la parte dispersiva, y la parte polar o no dispersiva se descompone en una contribución ácida o aceptora de electrones, σ_s^+ , y en una básica o donadora de electrones, σ_s^- (33, 34, 37-40).

Para determinar las tres componentes para la energía superficial de un sólido, se necesita usar tres líquidos de prueba, definiéndose así para la ecuación: σ_L tensión superficial total del líquido de prueba; σ_L^D , componente de la parte dispersiva de la tensión superficial del líquido; σ_L^+ , componente ácido de la tensión superficial del líquido y σ_L^- , componente básico de la tensión superficial del líquido (33, 34).

$$0.5\sigma_L (\cos\theta + 1) = (\sigma_s^D \cdot \sigma_L^D)^{1/2} + (\sigma_s^+ \cdot \sigma_L^+)^{1/2} + (\sigma_s^- \cdot \sigma_L^-)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 3.5.1.4})$$

3.6. Estudio morfológico de las superficies por microscopía de fuerza atómica (AFM) (41-43)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un equipo de exploración de alta resolución que proporciona información de la medición de estructuras morfológicas en las que actúan fuerzas superficiales a escala nanométrica sobre un material (41-43).

Este instrumento permite puntualmente el estudio de interacciones moleculares presentes en la superficie, por lo cual es de potencial uso en los campos de la ciencia e ingeniería (41-43).

Un equipo de mediciones a escala atómica, como es el AFM, genera imágenes morfológicas de una superficie con apoyo de un software de análisis simple; su principio de trabajo se basa en el uso de la interacción de la punta micrométrica con la superficie de muestra. El escaneo que realiza la punta se hace evidente por la interacción interatómica entre los átomos que componen la punta y la superficie, generando así las imágenes de perfil tridimensional (eje X, Y, Z) de las variaciones topográficas de la superficie (Figura 3.6.1) (41-44).

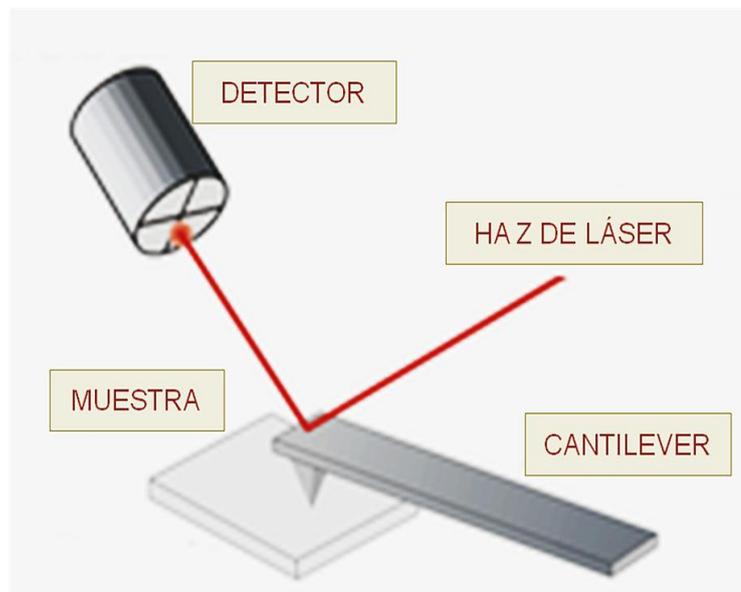


Fig. 3.6.1: *Diseño básico de un equipo de microscopía de fuerza atómica (AFM) (adaptado de citas 41, 43).*

El principio físico de este equipo se da por las fuerzas mecánicas entre la punta y la muestra que deflecan el cantiléver según la ley de Hooke (Ecuación 3.6.1) ⁽⁴¹⁻⁴³⁾.

$$F = - K.z \quad (\text{Ecuación 3.6.1})$$

Donde la F es la fuerza de recuperación del resorte ante un desplazamiento z , el cual es proporcional a la constante de elasticidad K .

El microscopio AFM para estas medidas de fuerza presenta tres modos de operación: modo de contacto, modo de no-contacto y modo intermitente ⁽⁴¹⁻⁴³⁾.

- **En modo de contacto**, la punta está en contacto físico con la muestra, logrando registrar la presencia de fuerzas repulsivas (fuerzas de van der Waals) entre la punta y la muestra. La topografía suele ser obtenida con alta resolución mediante una alta velocidad de escaneo (Figura 3.6.2a) ⁽⁴¹⁻⁴³⁾.
- **En modo de no-contacto**, la punta se mantiene a una distancia pequeña de la muestra, es decir, no hay contacto físico entre la muestra y la punta. Con esta modalidad se registra la presencia de fuerzas atractivas (fuerzas de van der Waals) entre la punta y la muestra. La topografía suele ser de baja resolución y se obtiene a baja velocidad de escaneo (Figura 3.6.2b) ⁽⁴¹⁻⁴³⁾.

- **En modo de contacto intermitente**, la varilla de la punta se mantiene en oscilación, y la punta está en contacto intermitente con la muestra, registrando la presencia de ambas formas de las fuerzas de van der Waals, atractivas y repulsivas, entre la punta y la muestra. Se suele obtener una topografía de alta resolución a una baja velocidad de escaneo (Figura 3.6.2c) ⁽⁴¹⁻⁴³⁾.

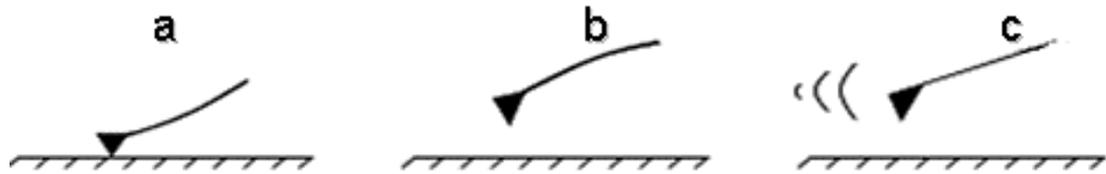


Fig. 3.6.2: Modos de operación ⁽⁴³⁾: a) Modo de contacto b) Modo de no contacto c) Modo de contacto intermitente.

La elección entre los diferentes modos de operación como de la punta depende del tipo de muestra y a las propiedades que se deseen obtener.

El funcionamiento de un equipo de AFM requiere de elementos básicos como un cantiléver, arreglo de diodos, un láser, un sensor piezoeléctrico, un sistema de retroalimentación y un software para la traducción a resultados topográficos ^(41, 42, 44, 45).

3.7. Microscopía de fuerza atómica (AFM) Nanosurf® EasyScan 2 ⁽⁴⁶⁾

El EasyScan 2 es fabricado por Nanosurf®. Este equipo ha sido usado para el análisis topográfico de las superficies en este trabajo de tesis, y consiste en un microscopio de fuerza atómica modular.

Es un instrumento de investigación de alta tecnología que cuenta con tres cabezales de escaneo, los cuales se diferencian en sus rangos de escaneo y resolución. Para uso general se puede cubrir áreas de 70 μm ; en usos más especializados, áreas de 110 μm (escaneo amplio) y en áreas de 10 μm (en alta resolución).

Cuenta con diversos modos de operación como fuerza estática, fuerza dinámica, contraste de fase, fuerza magnética, fuerza electroestática, resistencia de propagación, modulación de fuerza, espectroscopía múltiple, litografía y modos de manipulación ⁽⁴⁶⁾.

El estudio de las superficies con este equipo proporciona un conjunto de datos como la rugosidad, fuerza atómica y la dureza de la superficie que es de vital importancia a escala macroscópica ⁽⁴⁶⁾.

4. HIPÓTESIS

La investigación de este proyecto se basa en las siguientes hipótesis:

- Implementar un modelo teórico basado en la ecuación de Young para la adsorción de hidruros y cadenas de haluros de alquilo sobre superficie de silicio, que se basarían en las fuerzas intermoleculares calculadas por la tensión superficial.
- Validar el método de Fowkes para el cálculo del ángulo de contacto teórico, que muestre una tendencia similar al ángulo de contacto experimental de las superficies pasivadas (Si-H, Si-C₁₀H₂₀-Br y Si-C₁₁H₂₂-Br).
- Verificar el depósito de monocapas Si-alquilo sobre muestras de silicio pasivada (Si-H) con un método sencillo de adsorción, sin requerir atmósferas controladas bajo presiones reducidas (alto vacío, *high vacuum*) en el mismo rango de temperaturas de reacción entre 180°C a 200°C, mediante las técnicas experimentales (ángulo de contacto y microscopía atómica) así como las teóricas.
- Optimizar las condiciones y posibilidades para utilizar monocapas de Si-alquilo como herramienta para la funcionalización de regiones activas en interfases sólidas, mediante el control de reacciones químicas selectivas sobre ciertos grupos funcionales.

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1. Materiales y Reactivos

5.1.1. Equipos y materiales

- Obleas de n-silicio (100) con resistividad eléctrica 1-20 $\Omega\cdot\text{cm}$
- Equipo del ángulo de contacto
- Fuente de luz colimada fabricado en la Sección de Nanomateriales Estructurados (UNI)
- Telescopio fabricado en la Sección de Nanomateriales Estructurados (UNI)
- Cámara fotográfica – Canon modelo ELPH 190IS Red
- Polarizador – Quantaray modelo Quantaray professional

- Software MATLAB 7.0 para la determinación del ángulo de contacto con el tratamiento de imágenes
- Equipo de microscopía de fuerza atómica (AFM), usando el microscopio Nanosurf EasyScan 2 AFM system, Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN)

5.1.2. Reactivos

- Acetona, *Merck*; concentración 99,8%
- Ácido acético, J. T. Baker; concentración 99,9%
- Ácido clorhídrico, *Merck*; concentración 37%
- Ácido fluorhídrico, *Merck*; concentración 48%
- Ácido nítrico, *Merck*; concentración 65%
- Ácido sulfúrico, *Merck*; concentración 95-97%
- Amoníaco, *Merck*; concentración 25%
- Fluoruro de amonio, Riedel de Haën; concentración 96%
- Metanol, Mallinckrodt; concentración 99,9%
- Etanol, *Merck*; concentración 92-96%
- Peróxido de hidrógeno, Scharlau; concentración 30%
- 10-bromo-1-deceno, Sigma; pureza 99%
- 11-bromo-1-undeceno, reactivo para análisis Sigma; pureza 99%
- Diclorometano, *Merck*; concentración 93,5%

5.2. Tratamiento preliminar de la superficie de silicio

Según lo reportado por Cohen y otros grupos de investigación ^(2, 8, 10, 14, 15), las pruebas experimentales con obleas de n-Si(100), p-Si(100) y n-Si(111), utilizando esta técnica, han resultado exitosas en la preparación de las monocapas orgánicas, desde el proceso de hidrosililación hasta la funcionalización de estas.

Estos resultados me han servido para evaluar y proponer para mi trabajo de tesis una réplica experimental pero con piezas de n-Si(100) y compuestos de haluros de alquilo, sumando así, una evaluación teórica y experimental para la verificación de la presencia de las monocapas orgánicas.

Basándome en el trabajo de Cohen ⁽²⁾, quien utiliza piezas de n-Si(111) y haluros de alquilo; la propuesta de mi tesis es comparar experimentalmente el estudio con piezas de n-Si(100) y haluros, sabiendo también que en otros artículos ^(8, 10, 14, 15), los resultados con alquenos funcionalizados y no funcionalizados en superficies de n-Si(100) y n-Si(111) han logrado

la formación de un enlace estable de Si-C entre la molécula orgánica y la superficie de silicio.

Las piezas de n-silicio (100), con un área aproximada de $1,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$, que se utilizaron fueron tanto para depositar la monocapa de los bromuros alquílicos, como para comparar como blanco o referencia. Las piezas fueron lavadas en un vaso de 250 mL que contenía una solución de H_2O_2 al 20% y NH_4OH (5:1), a 80°C aproximadamente, con agitación constante durante 30 minutos para remover las impurezas orgánicas. Luego de este tratamiento, las piezas de silicio fueron enjuagadas con abundante agua destilada.

Las piezas de silicio fueron llevadas a una solución del 10% de HF, por 45 segundos, para poder remover contaminantes metálicos y la capa nativa de óxido de silicio, y nuevamente enjuagadas con abundante agua destilada.

Ya enjuagadas, las piezas de silicio fueron llevadas a una solución de H_2O_2 al 30% y H_2SO_4 (1:2) comúnmente conocida como *solución piraña* ⁽⁴⁷⁾ por 2 horas a 90°C , para remover sustancias alcalinas, hidróxidos metálicos y trazas de metales pesados. Luego se enjuagó con agua destilada por 5 min. Con los resultados de los artículos seleccionados en los que se basa este estudio ^(2, 8, 10, 14, 15), se puede predecir la eliminación del óxido del silicio de la superficie, como también con la técnica del ángulo de contacto y AFM que se realiza en este trabajo.

5.3. Deposición sintética de monocapas de bromuros de alquilo sobre silicio

La elección de las moléculas orgánicas para la formación de las monocapas orgánicas, bromuros de alquilo, se basa en ser un buen grupo saliente para las reacciones nucleofílicas sucesivas en la cadena terminal alquílica, favoreciendo la modificación de estos grupos terminales en la molécula para futuras investigaciones ⁽²⁾.

Se emplearon 10-bromo-1-deceno y 11-bromo-1-undeceno para formar las monocapas orgánicas, por ser más fácil poder identificar la presencia de sus cadenas saturadas de hidrocarburos sobre la superficie de silicio pasivada, mediante las técnicas disponibles: ángulo de contacto, AFM y cálculos teóricos ^(48, 49).

La preparación de las monocapas de los bromuros de alquilo ⁽⁵⁰⁾ se realizó siguiendo los siguientes pasos:

- Se pasivó una pieza de silicio de $1,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$ con una solución de HF al 2% por espacio de 2 min con la finalidad de obtener grupos funcionales Si-H en la superficie, esto se

pudo confirmar con la técnica del ángulo de contacto y AFM que se le realiza a los sustratos.

- La pieza de silicio fue colocada en un tubo de ensayo con 2 mL de 11-bromo-1-undeceno previamente desoxigenada haciendo burbujear nitrógeno por toda la noche (12 horas), y se colocó en un el tubo en un baño de aceite a 180°C - 200°C por 16-22 horas, haciendo burbujear nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno durante la formación de la monocapa (Figura 5.3).
- La pieza de silicio fue removida de la solución del baño de 11-bromo-1-undeceno y lavada en diclorometano ⁽²⁾ caliente por unos minutos, y secado con N₂.

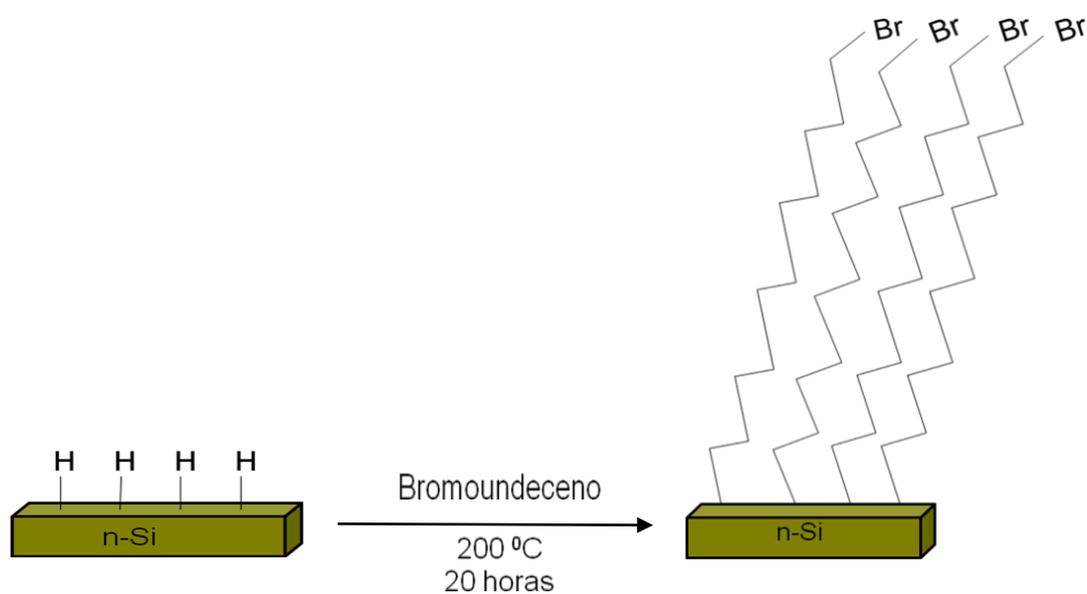


Figura 5.3: Diagrama simplificado de los pasos seguidos para obtener las monocapas orgánicas sobre la superficie de silicio.

5.4. Caracterización de monocapas orgánicas

La caracterización del producto obtenido (monocapas orgánicas), en lo que respecta a la verificación de su morfología y estabilidad, fue realizada mediante:

- Ángulo de contacto
- Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Estas mediciones, se han realizado tanto en superficies de silicio sin tratamiento (blanco o referencia) y con tratamiento (ensayo de prueba).

Las superficies de silicio sin tratamiento (blanco o referencia) fueron aquellas piezas de silicio con su óxido natural.

Las superficies de silicio con tratamiento fueron aquellas piezas de silicio sin óxido (limpias), con ataque químico. Las monocapas orgánicas en las superficies de silicio fueron hechas con 10-bromo-1-deceno y 11-bromo-1-undeceno, previamente tratadas, para su respectivo análisis.

5.4.1. Verificación de la formación de las monocapas por medición del ángulo de contacto

Se construyó un equipo para la medición del ángulo de contacto (Figura A.1 y Figura A.2). Con ese dispositivo se obtuvieron las micrografías mostradas en las Figuras 6.1.1.1a - 6.1.1.1d, 6.1.2.1a - 6.1.2.1d, 6.1.3.1a - 6.1.3.1d y 6.1.4.1a - 6.1.4.1d.

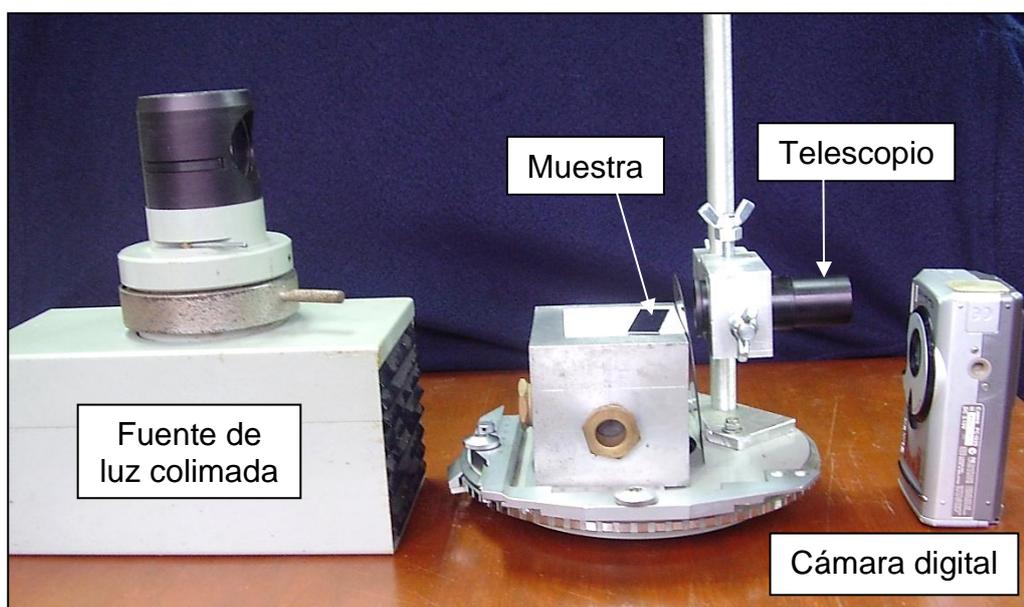


Figura A.1: Vista frontal del equipo de medición de ángulo de contacto usado en el trabajo experimental.

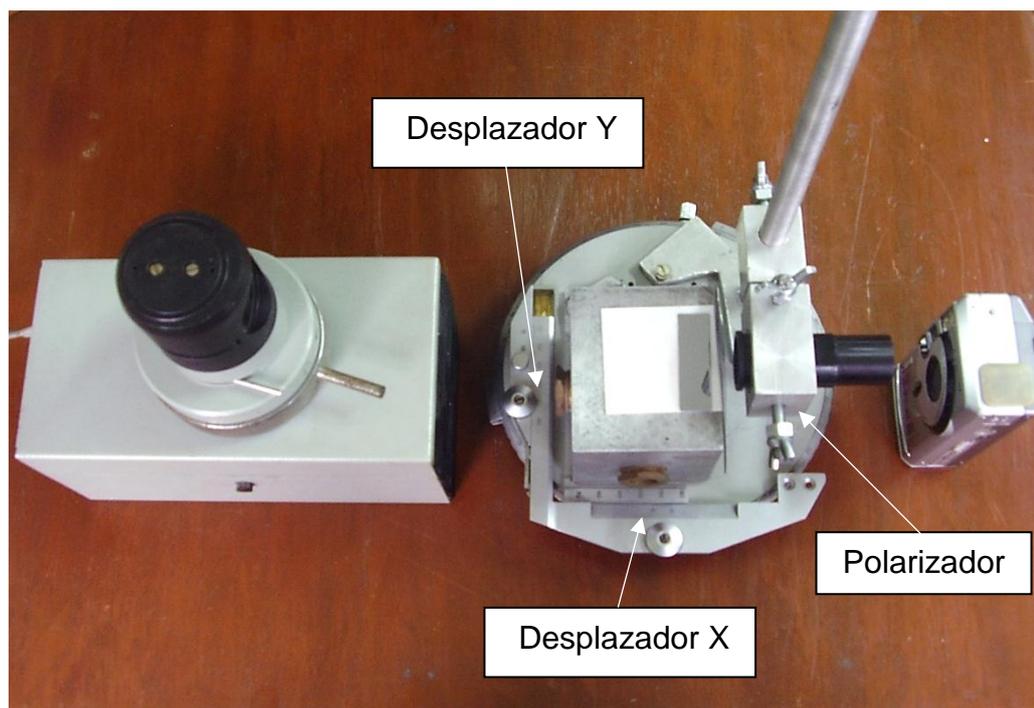


Figura A.2: Vista superior del equipo de medición de ángulo de contacto usado en el trabajo experimental.

En esta medición se logró evaluar el carácter hidrofóbico e hidrofílico como se nota en las micrografías de las gotas sobre silicio donde se muestran claramente que la superficie oxidada de silicio (SiO_2) es altamente hidrofílica formando un ángulo de contacto de $48,2^\circ$. Las demás micrografías correspondientes a las muestras de silicio con monocapas orgánicas muestran un comportamiento hidrofóbico con ángulos de contacto entre $71,1^\circ$ y $75,4^\circ$.

También se recurrió a las medidas de ángulo de contacto para evaluar la estabilidad de las superficies pasivadas Si-H en su exposición al aire atmosférico. La muestra de superficie recién pasivada registró valores de ángulo de contacto de $83,9^\circ$ del lado izquierdo y de $86,5^\circ$ del lado derecho. Luego de hasta 3 horas de exposición al aire, estos valores no cambiaron significativamente, como se muestra en la Tabla 6.3.3 (tercera y cuarta columna) y las Figuras 6.1.2.1a y 6.1.2.1b, con valores de $83,1^\circ$ del lado izquierdo y $83,9^\circ$ del lado derecho.

Es importante notar que no se puede establecer una diferencia sistemática entre ángulo de contacto y número de carbonos en la estructura molecular de la especie estudiada. Probablemente las diferencias están dentro del límite de incertidumbre del equipo.

5.4.2. Verificación de la formación de las monocapas por microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM) ha sido empleado para la caracterización topológica de la superficie de los materiales estudiados: capas naturales de óxido de silicio, superficie pasivada de hidruro de silicio, monocapas depositadas de bromuro alquílicos, todos sobre sustratos de n-Si(100).

Las imágenes topográficas fueron recolectadas en el rango de 700,0 x 700,0 nm² – 50,0 x 50,0 μm² (Figuras 6.2.1.1 - 6.2.1.6, Figuras 6.2.2.1 - 6.2.2.6, Figuras 6.2.3.1 - 6.2.3.6 y Figuras 6.2.4.1 - 6.2.4.6).

6. RESULTADOS

Las muestras que fueron estudiadas por el ángulo de contacto siguieron el respectivo procedimiento experimental tomando 0,3 mL de la muestra en la superficie de silicio, para ser medida por esta técnica.

6.1. Resultados del ángulo de contacto

Tabla 6.1: Resultados experimentales de los ángulos de contacto de la superficie de silicio sin y con tratamiento de pasivación.

Superficie	Ángulo izquierdo	Ángulo derecho
Si-1(sin tratamiento) SiO ₂	43,4°	52,1°
Si-2(sin tratamiento) SiO ₂	48,4°	48,2°
Si-H-1	83,9°	86,5°
Si-H-2	83,1°	83,9°
Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br-1	72,5°	71,7°
Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br-2	72,6°	71,1°
Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br-1	74,8°	74,7°
Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br-2	75,5°	75,4°

En la Tabla 6.1 se muestra los valores experimentales de los ángulos de contacto de la superficie de silicio sin tratamiento (presencia del SiO₂, óxido natural), superficies de silicio hidrogenadas

(Si-H), y superficies de silicio alquiladas (Si-C₁₀H₂₀-Br y Si-C₁₁H₂₂-Br). En esta tabla se reporta los resultados de dos muestras de cada tipo de superficies tomándose las mediciones del ángulo de contacto del lado izquierdo y lado derecho (ángulo izquierdo y ángulo derecho) para cada muestra.

6.1.1. Imágenes de la superficie de silicio sin tratamiento

Muestra de silicio sin tratamiento (Si-1)

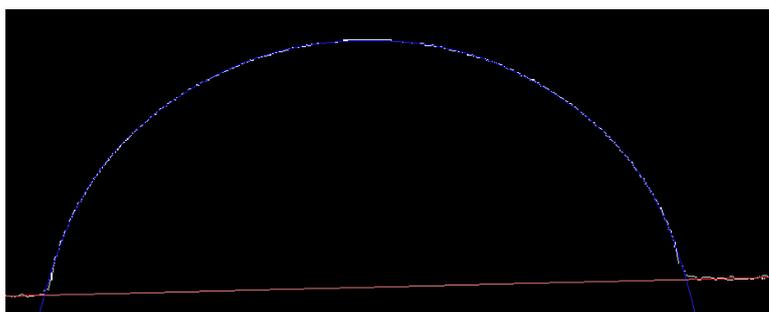


Figura 6.1.1.1a: Borde de la muestra de silicio sin tratamiento (Si-1).

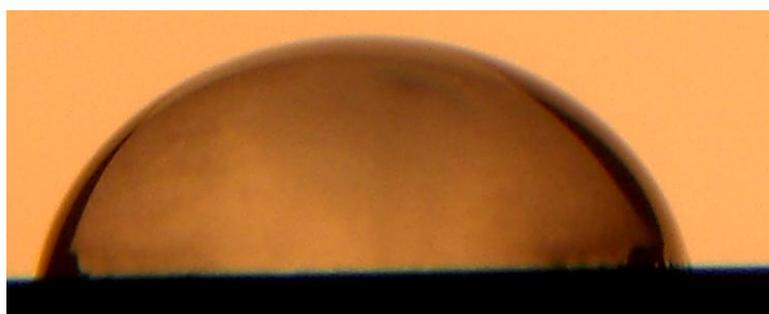


Figura 6.1.1.1b: Microfotografía de la muestra de silicio sin tratamiento (Si-1).

Las Figuras 6.1.1.1a y 6.1.1.1b muestran, respectivamente, los bordes de la imagen y la microfotografía de la primera muestra de silicio (Si-1) sin tratamiento (con óxido), con un ángulo de 43,4° del lado izquierdo y un ángulo de 52,1° del lado derecho, cuyos ángulos son tomados de la tangente del borde con respecto a la base de la superficie de silicio.

Muestra de silicio sin tratamiento (Si-2)

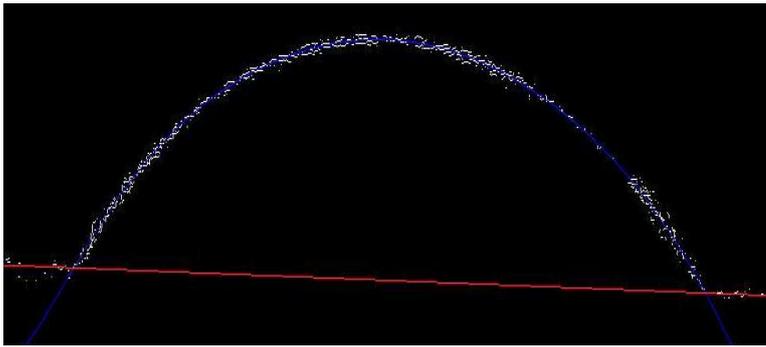


Figura 6.1.1.1c: Borde de la muestra de silicio sin tratamiento (Si-2).

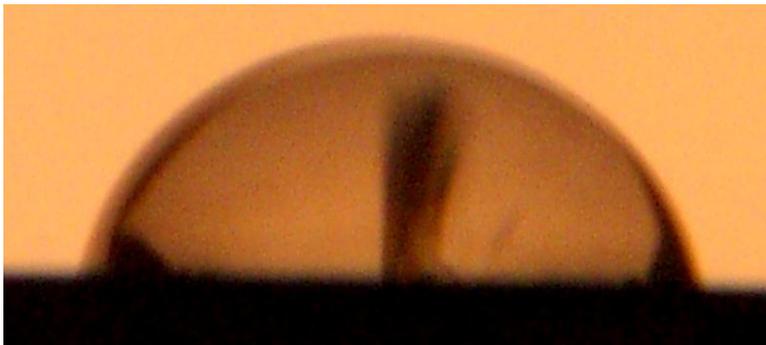


Figura 6.1.1.1d: Microfotografía de la muestra de silicio sin tratamiento (Si-2).

Las Figuras 6.1.1.1c y 6.1.1.1d muestran, respectivamente, los bordes de la imagen y la microfotografía de la segunda muestra de silicio (Si-2) sin tratamiento (con óxido), con un ángulo de $48,4^\circ$ del lado izquierdo y un ángulo de $48,2^\circ$ del lado derecho, cuyos ángulos son tomados de la tangente del borde con respecto a la base de la superficie de silicio.

6.1.2. Imágenes de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H)

Muestra de silicio con tratamiento (Si-H-1)

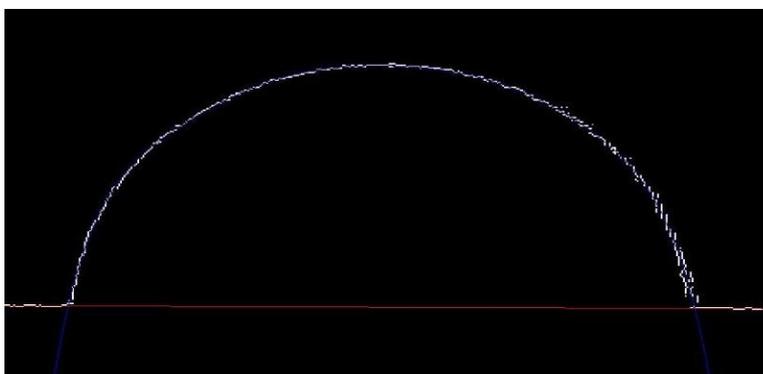


Figura 6.1.2.1a: Borde de la muestra de silicio con tratamiento (Si-H-1).

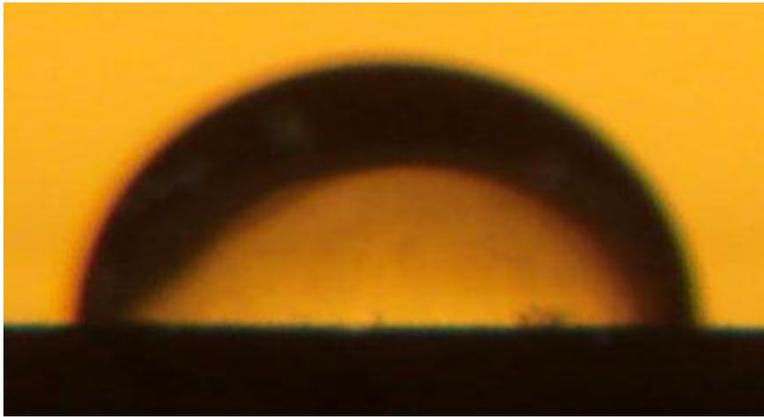


Figura 6.1.2.1b:
Microfotografía de la muestra de silicio con tratamiento (Si-H-1).

Las Figuras 6.1.2.1a y 6.1.2.1b muestran, respectivamente, los bordes de la imagen y la microfotografía de la primera muestra de silicio con tratamiento (Si-H-1), muestra pasivada, con un ángulo de $83,9^\circ$ del lado izquierdo y un ángulo de $86,5^\circ$ del lado derecho, cuyos ángulos son tomados de la tangente del borde con respecto a la base de la superficie de silicio.

Muestra de silicio con tratamiento (Si-H-2)

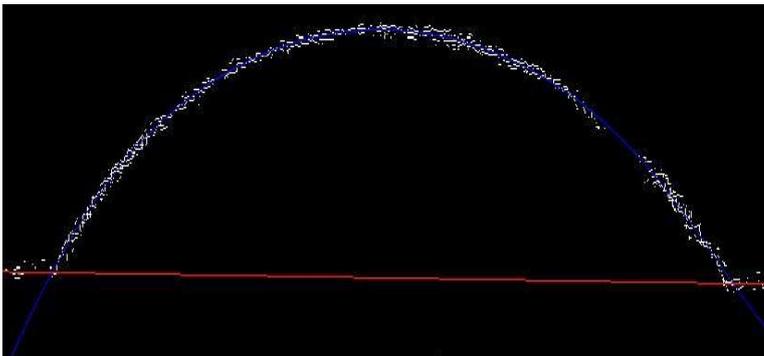


Figura 6.1.2.1c: Borde de la muestra de silicio con tratamiento (Si-H-2).



Figura 6.1.2.1d:
Microfotografía de la muestra de silicio con tratamiento (Si-H-2).

Las Figuras 6.1.2.1c y 6.1.2.1d muestran, respectivamente, los bordes de la imagen y la microfotografía de la segunda muestra de silicio con tratamiento (Si-H-2), muestra pasivada, con un ángulo de $83,1^\circ$ del lado izquierdo y un ángulo de $83,9^\circ$ del lado derecho,

respectivamente; cuyos ángulos son tomados de la tangente del borde con respecto a la base de la superficie de silicio.

6.1.3. Imágenes de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-decano-bromo Si-C₁₀H₂₀-Br)

Muestra 1 (Si-C₁₀H₂₀-Br)

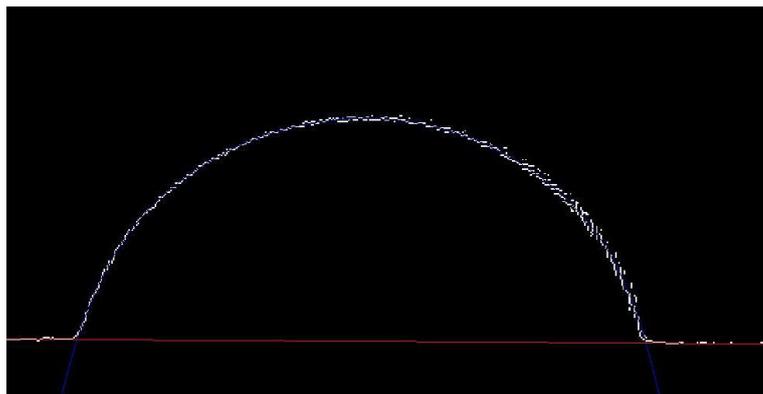


Figura 6.1.3.1a:
Borde de la muestra 1 de Si-C₁₀H₂₀-Br.

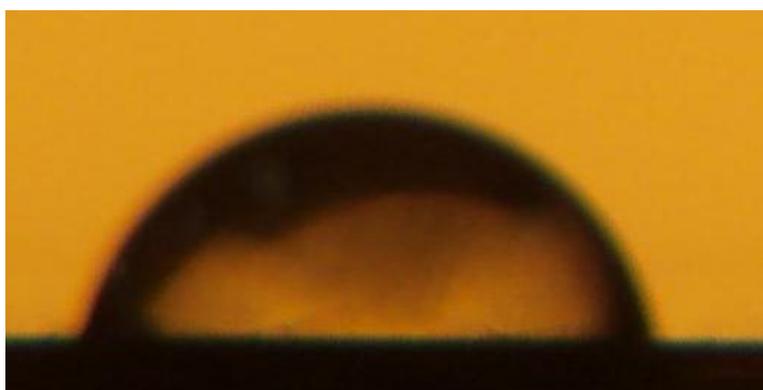
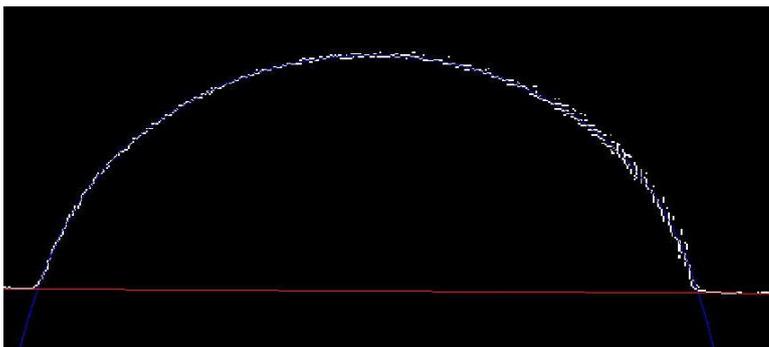


Figura 6.1.3.1b:
Microfotografía de la muestra 1 de Si-C₁₀H₂₀-Br.

Las Figuras 6.1.3.1a y 6.1.3.1b muestran, respectivamente, los bordes de la imagen y la microfotografía de la primera muestra de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-decano-bromo Si-C₁₀H₂₀-Br), monocapa orgánica autoensamblada, con un ángulo de 72,5° del lado izquierdo y un ángulo de 71,7° del lado derecho, cuyos ángulos son tomados de la tangente del borde con respecto a la base de la superficie de silicio.

Muestra 2 (Si-C₁₀H₂₀-Br)



*Figura 6.1.3.1c:
Borde de la muestra 2
de Si-C₁₀H₂₀-Br.*

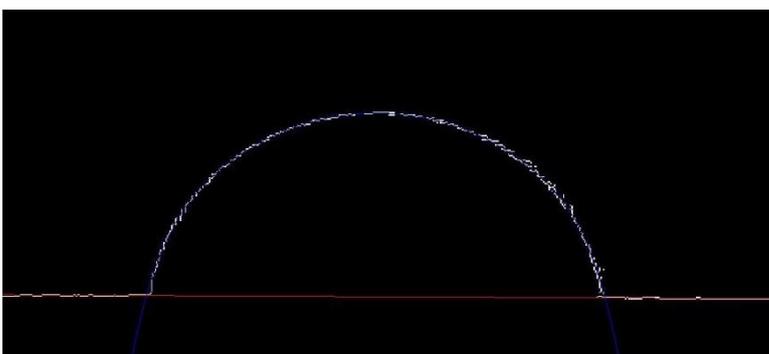


*Figura 6.1.3.1d:
Microfotografía
de la muestra 2 de
Si-C₁₀H₂₀-Br.*

Las Figuras 6.1.3.1c y 6.1.3.1d muestran, respectivamente, los bordes de la imagen y la microfotografía de la segunda muestra de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-decano-bromo Si-C₁₀H₂₀-Br), monocapa orgánica autoensamblada, con un ángulo de 72,6° del lado izquierdo y un ángulo de 71,1° del lado derecho, cuyos ángulos son tomados de la tangente del borde con respecto a la base de la superficie de silicio.

6.1.4. Imágenes de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-undecano-bromo Si-C₁₁H₂₂-Br)

Muestra 1 (Si-C₁₁H₂₂-Br)



*Figura 6.1.4.1a:
Borde de la muestra 1
de Si-C₁₁H₂₂-Br.*

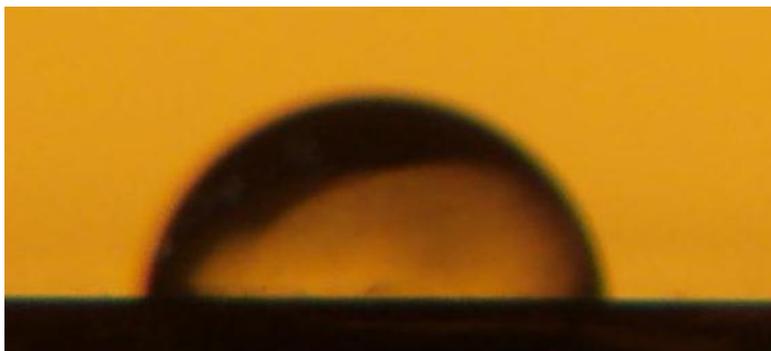


Figura 6.1.4.1b:
*Microfotografía
de la muestra 1 de
Si-C₁₁H₂₂-Br.*

Las Figuras 6.1.4.1a y 6.1.4.1b muestran, respectivamente, los bordes de la imagen y la microfotografía de la primera muestra de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-undecano-bromo Si-C₁₁H₂₂-Br), monocapa orgánica autoensamblada, con un ángulo de 74,8° del lado izquierdo y un ángulo de 74,7° del lado derecho, cuyos ángulos son tomados de la tangente del borde con respecto a la base de la superficie de silicio.

Muestra 2 (Si- C₁₁H₂₂-Br)

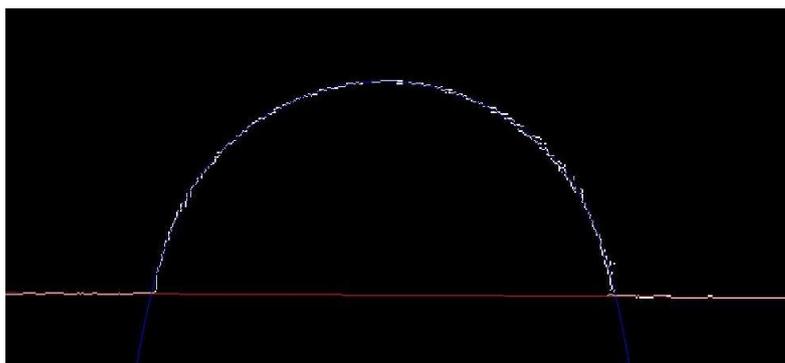


Figura 6.1.4.1c:
*Borde de la muestra
2 de Si-C₁₁H₂₂-Br.*



Figura 6.1.4.1d:
*Microfotografía
de la muestra 2 de
Si-C₁₁H₂₂-Br.*

Las Figuras 6.1.4.1c y 6.1.4.1d muestran, respectivamente, los bordes de la imagen y la microfotografía de la segunda muestra de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-undecano-bromo Si-C₁₁H₂₂-Br), monocapa orgánica autoensamblada, con un

ángulo de $75,5^\circ$ del lado izquierdo y un ángulo de $75,4^\circ$ del lado derecho, cuyos ángulos son tomados de la tangente del borde con respecto a la base de la superficie de silicio.

6.2. Resultados de imágenes de AFM

El tamaño máximo de muestra de superficie sometida a esta técnica fue $200 \times 200 \text{ mm}^2$. El área de análisis fue $100 \times 100 \text{ mm}^2$.

Las imágenes AFM fueron obtenidas en modo de contacto con resolución de 256×256 píxel, sistema de piezo barrido de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ y sonda tipo ultralever de 600 nm de diámetro.

Para el procesamiento de las imágenes obtenidas se utilizó el software SPIP (*Scanning Probe Image Processor*)⁽⁴⁴⁾, que inicialmente requiere eliminar las distorsiones por ruido, para lo cual se elige la opción corrección de plano, utilizando un polinomio de grado 3 y también se realizó una calibración Z. Esta asume que la imagen contiene dos alturas dominantes, con los cuales exhibe dos picos medios en un histograma de distribución de alturas; la diferencia de los dos picos refleja el paso de altura y con este se calcula el factor de corrección Z.

Continuando con un análisis de perfil, el cual reporta las alturas (Z) en función de la posición (plano XY), se determinó la rugosidad sobre este perfil, y también sobre toda la imagen. Otro parámetro determinado fue el número de microgotas sobre la superficie. Por último, se generó la imagen tri-dimensional de la superficie.

Los resultados obtenidos se clasifican a continuación de acuerdo con el tratamiento a la cual fue sometida la muestra de superficie de silicio.

6.2.1. Superficie de silicio sin tratamiento (con óxido natural)

En esta sección se detallan los resultados obtenidos al analizar la superficie del óxido natural sobre el sustrato de silicio mediante microscopía AFM (Figuras 6.2.1.1 - 6.2.1.6).

En cada figura, la imagen central corresponde a la distribución de fuerzas de fricción desde una vista superior sobre el plano XY (en escaneos sucesivos en el rango de $50,0 \times 50,0 \mu\text{m}^2$, $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}^2$, $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$, $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$) y en función de la altura a lo largo del eje Z (en el rango de 8 nm hasta 30 nm de altura). Las barras laterales en cada figura indican la distribución de fuerzas de fricción y de adhesión con la altura a lo largo del eje Z.

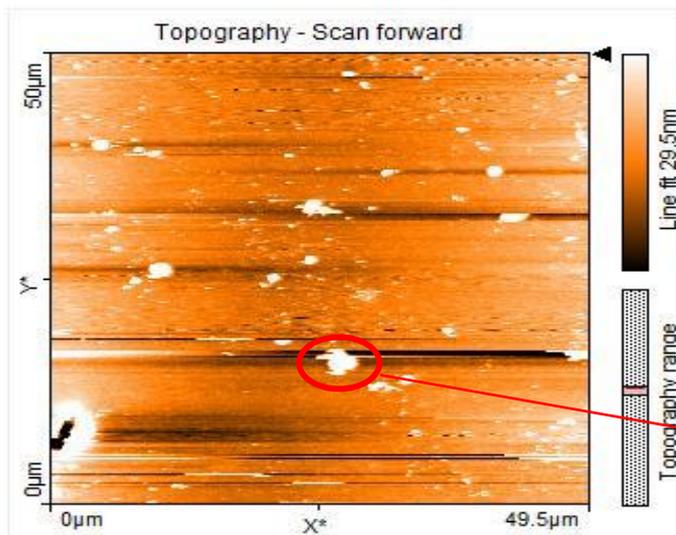


Figura 6.2.1.1: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento $50,0 \times 49,5 \mu\text{m}^2$.

Desgaste físico

La Figura 6.2.1.1 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de escaneo $50,0 \times 49,5 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 29,5 nm (en el eje Z).

El análisis cualitativo de la imagen obtenida muestra zonas con deterioro de la muestra, es decir, daños físicos superficiales, donde no logra adherirse sustancia alguna a la superficie de silicio.

La barra que figura en la escala media del rango de topografía muestra también una ligera adhesión de cierta sustancia en ella, sin poder determinar cuál sustancia es.

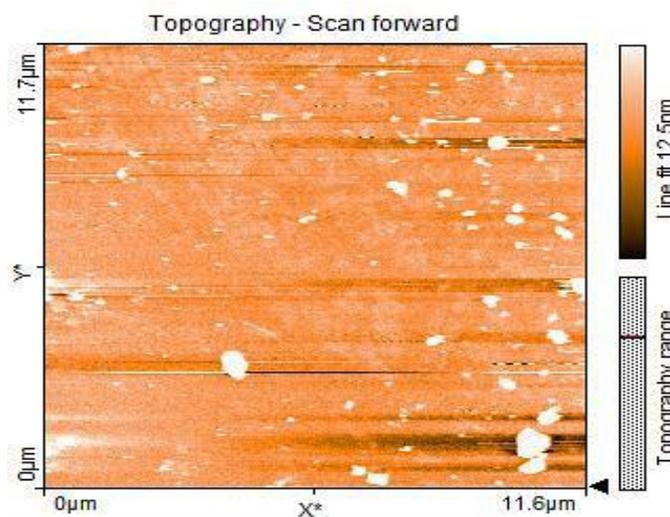


Figura 6.2.1.2: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento $11,7 \times 11,6 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.1.2 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de escaneo $11,7 \times 11,6 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 12,5 nm (en la altura Z).

El análisis cualitativo de la imagen obtenida nos muestra una aglomeración uniforme un tanto más fina que la imagen anterior, Figura 6.2.1.1. Esta imagen presenta una estructura superficial más clara sobre lo que se supone la presencia del SiO₂ (óxido de silicio) adherida homogéneamente en la superficie, sabiendo que esta muestra no ha sido ni tratada ni pasivada.

Los defectos del material de muestra se ponen de manifiesto mediante pequeñas manchas blancas en el área de estudio, lo cual indica un desgaste físico del material.

La barra de escala muestra también una mayor adhesión y concentración de una sustancia (SiO₂, que se supone que debe estar presente a esa escala) en la cuarta parte de la superficie, tal como indica la imagen.

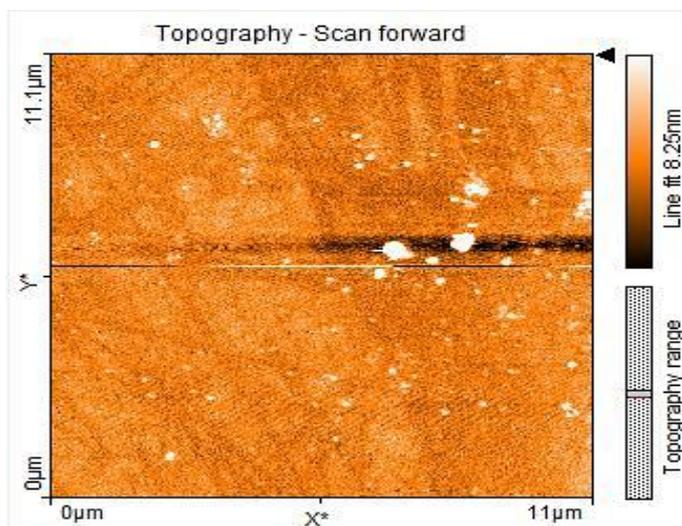


Figura 6.2.1.3: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento 11,1 x 11,0 μm².

La Figura 6.2.1.3 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de escaneo 11,1 x 11,0 μm² (en el plano XY) con un ajuste de línea 8,25 nm (en el eje Z).

Como se observa, la imagen obtenida nos muestra una uniformidad casi total en la superficie. Esta imagen de fricción presenta una muestra sin tratamiento de pasivación, donde el óxido de silicio (SiO₂) está adherido homogéneamente en la muestra. El material de estudio muestra un desgaste físico que se manifiesta en forma de las pequeñas manchas blancas en la figura.

La barra de escala muestra también una mayor concentración de una sustancia adherida en ella que se encuentra en medio de la superficie, aunque no se ha podido identificar qué sustancia es esta.

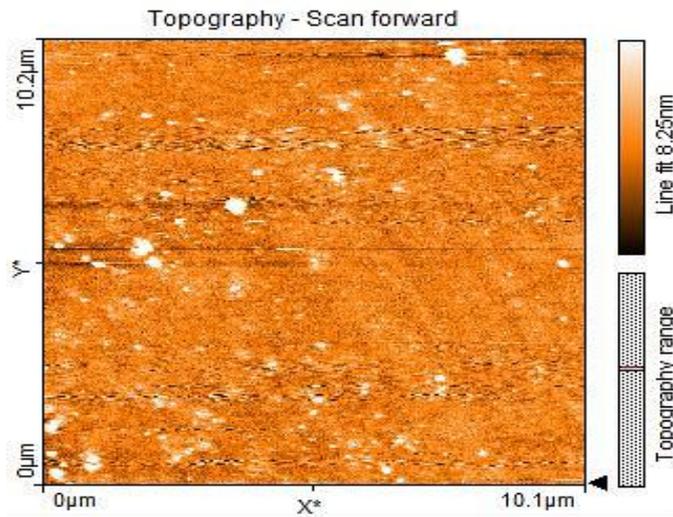


Figura 6.2.1.4: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento $10,2 \times 10,1 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.1.4 muestra una imagen topográfica de la superficie de área de escaneo $10,2 \times 10,1 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 8,25 nm (en el eje Z).

La exploración de esta imagen, suponiendo que la sustancia adherida a la superficie es el óxido de silicio (SiO_2), nos muestra una superficie uniforme y con ligera rugosidad.

En forma muy similar a las figuras anteriores (Figura 6.2.1.1, Figura 6.2.1.2 y Figura 6.2.1.3), la imagen de la Figura 6.2.1.4 también presenta defectos del material.

La barra de escala muestra también una mayor concentración de una sustancia adherida en ella que se encuentra en medio de la superficie, aunque no se ha podido identificar qué sustancia es esta.

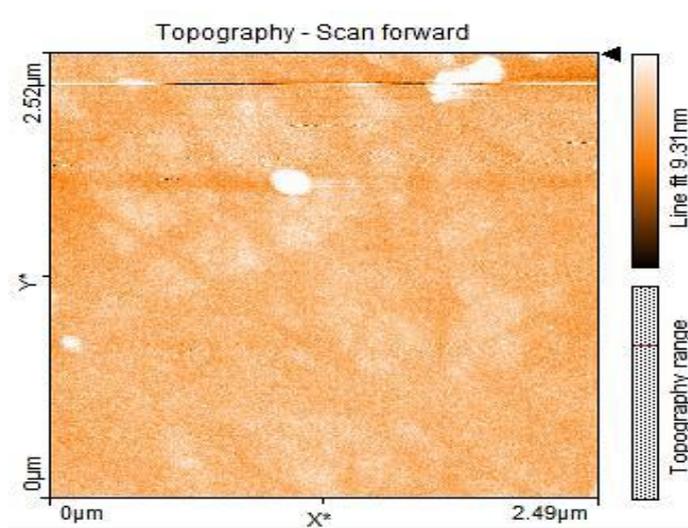


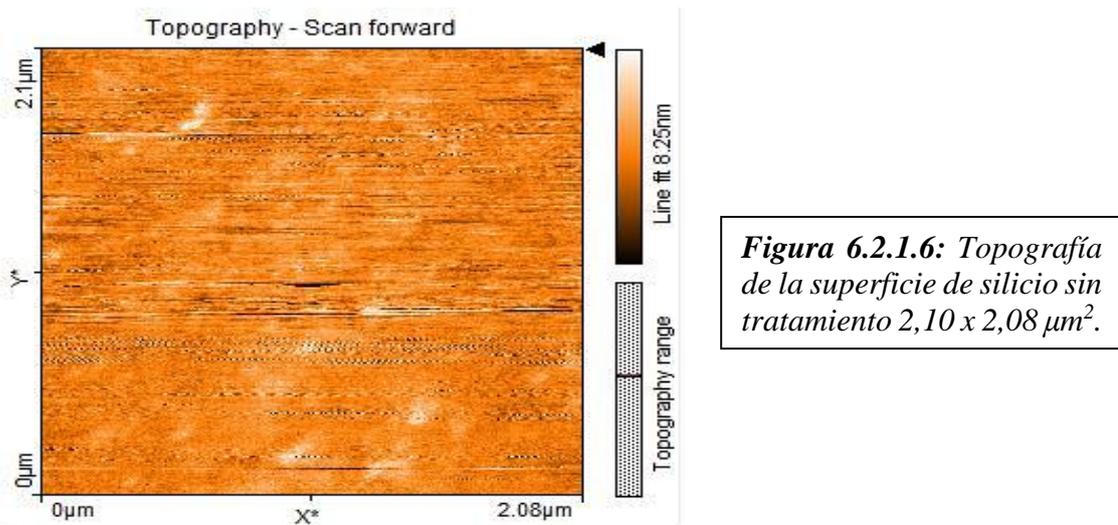
Figura 6.2.1.5: Topografía de la superficie de silicio sin tratamiento $2,52 \times 2,49 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.1.5 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de escaneo $2,52 \times 2,49 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 9,31 nm (en el eje Z).

La visualización de la imagen obtenida nos lleva a suponer que el óxido de silicio (SiO_2) está presente de manera nítida, fina y uniforme sobre la superficie.

De igual manera que en los casos anteriores, esta muestra presenta defectos del material, como bien se pueden observar en las manchas blancas, que pueden ser producto de los continuos usos del sustrato en la experimentación.

La barra topográfica refleja una mayor adhesión y una mayor claridad de la sustancia en la superficie, que se encuentra en la cuarta parte de la superficie, tal como indica la figura.



La fig. 6.2.1.6 muestra una imagen topográfica de la superficie de área de barrido de $2,10 \times 2,08 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 8,25nm (en el eje Z).

La topografía de la superficie obtenida nos revela una imagen más homogénea y de muy poca rugosidad respecto a la anterior (Figura 6.2.1.5). En esta superficie se espera la presencia de óxido de silicio (SiO_2) adherido al sustrato.

De igual modo, en los casos anteriores, el desgaste físico en algunas zonas del material se hace presente en esta figura.

La barra de escala indica también que hay una mayor adhesión y claridad de la sustancia depositada en la mitad de la superficie, tal como se muestra en la imagen.

6.2.2. Superficie de silicio con tratamiento (Si-H)

En esta sección se detallan los resultados obtenidos al analizar la superficie pasivada (Si-H) sobre el sustrato de silicio mediante microscopía AFM (Figuras 6.2.2.1 - 6.2.2.6).

En cada figura, la imagen central corresponde a la distribución de fuerzas de fricción desde una vista superior sobre el plano XY (en escaneos sucesivos en el rango de $50,0 \times 50,0 \mu\text{m}^2$, $15,0 \times 15,0 \mu\text{m}^2$, $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$, $700,0 \times 700,0 \text{nm}^2$) y en función de la altura a lo largo del eje Z (en el rango de 12,5 nm hasta 100,0 nm de altura). Las barras laterales en cada figura indican la distribución de fuerzas de fricción y de adhesión con la altura a lo largo del eje Z.

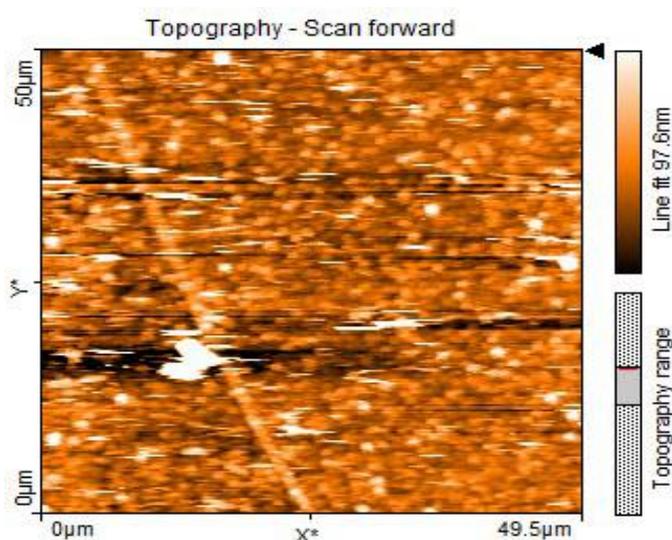


Figura 6.2.2.1: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) $50,0 \times 49,5 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.2.1 muestra una imagen topográfica de la superficie de área de barrido de $50,0 \times 49,5 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 97,6 nm (en el eje Z).

El detalle topográfico de la imagen obtenida nos muestra un conglomerado casi uniforme de manchas pequeñas.

En esta imagen se pueden visualizar manchas opacas significativas producto del cambio químico dado en la superficie, pudiéndose predecir la presencia de la formación del Si-H en la superficie pasivada. Este agrupamiento de manchas se encuentra distribuida en toda la superficie, lo cual indica una adhesión casi completa del hidrógeno en la superficie de silicio libre de óxidos.

Sería óptimo poder verificar el enlace Si-H con otras técnicas como FTIR, pero lo que se valora en este trabajo es el análisis cualitativo del cambio topográfico del sustrato en cada proceso químico que se somete para después verificar ese cambio topográfico por AFM.

Las fallas físicas del material persisten en cada experimento, ocasionando zonas con manchas blancas en el sustrato, trayendo como consecuencia la no adhesión del hidrógeno en esa zona superficial.

La información de la barra de escala nos señala también una mayor adhesión en la superficie, en la mitad de la superficie, que es un área considerable, tal como indica la imagen.

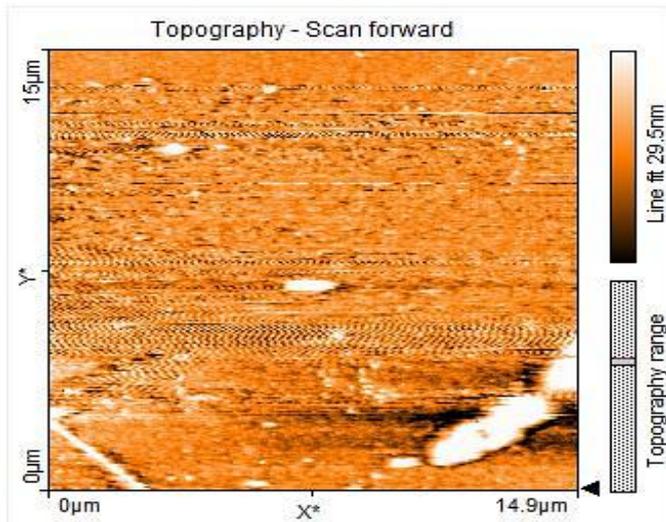


Figura 6.2.2.2: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) $15,0 \times 14,9 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.2.2 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de barrido $15,0 \times 14,9 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 29,5 nm (en el eje Z).

El análisis cualitativo de la imagen obtenida nos muestra un conglomerado casi uniforme de gránulos pequeños, tupidos y uniformes.

La superficie que ha sido pasivada (Si-H) muestra una rugosidad significativa (se podría presumir valores intermedios expresados a escala nanométrica, si tomáramos una escala del 0-10, este sería entre 5-6), que se encuentran en la mayor parte de la superficie, lo cual indica una adhesión casi completa del hidrógeno en la superficie de silicio libre de óxidos. No se puede dejar de mencionar que en cada imagen se observan defectos del material de muestra (manchas blancas), lo cual indica que existen zonas minoritarias de la superficie donde no se completa la adhesión del hidrógeno.

La topografía registrada por la barra de escala muestra también una mayor adhesión en la superficie, en la mitad de la superficie, tal como se puede visualizar en la imagen.

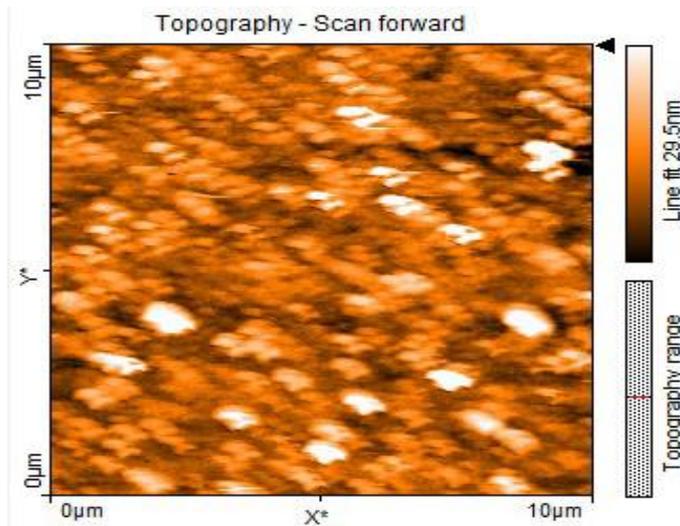


Figura 6.2.2.3: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.2.3 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de barrido $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea $29,5 \text{ nm}$ (en el eje Z).

Los detalles morfológicos de la imagen obtenida nos muestran una aglomeración uniforme más fina que las dos imágenes anteriores Figura 6.2.2.1 y Figura 6.2.2.2.

Esta superficie pasivada (Si-H) muestra una imagen de fricción cuya estructura superficial detalla la homogeneidad de la adhesión casi completa de hidrógeno en la superficie de silicio libre de óxidos.

A esta escala de observación, la superficie muestra una rugosidad significativa que se distribuye en toda su extensión.

Las imperfecciones del material en estudio traen como consecuencia la poca adhesión del hidrógeno en estas zonas de la superficie, las cuales se manifiestan en forma de estas manchas blancas.

La topografía de la superficie muestra también una mayor adherencia en la mitad del sustrato, como lo muestra la imagen de la barra de escala.

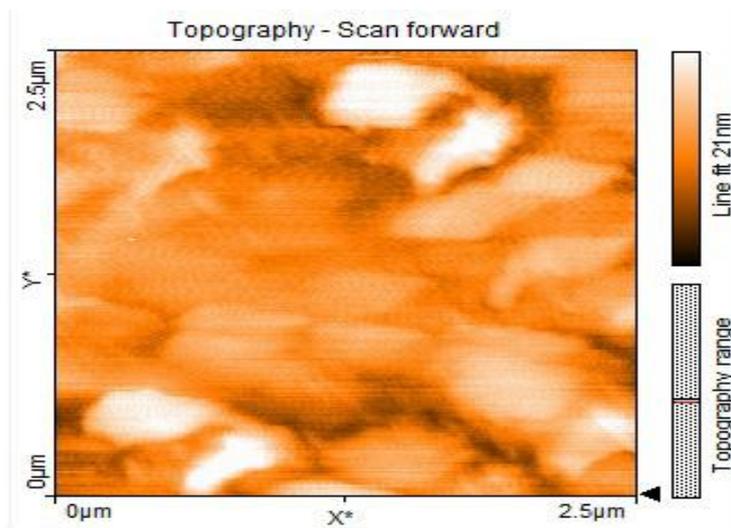


Figura 6.2.2.4: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.2.4 muestra una imagen topográfica de la superficie de área de barrido de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 21 nm (en el eje Z).

Los detalles morfológicos de la imagen obtenida nos señalan una cubierta más aglomerada con respecto a las dos imágenes anteriores, Figura 6.2.2.2 y Figura 6.2.2.3.

Esta superficie pasivada (Si-H) muestra una imagen de estructura superficial friccionada y homogénea a la adhesión del hidrógeno en la superficie de silicio sin óxidos.

A esta escala de observación, en la superficie se puede observar una rugosidad significativa que se encuentran distribuida en toda la superficie.

Las fallas físicas del material se manifiestan como manchas blancas en el área de estudio, resultando en el impedimento a la adhesión del hidrógeno en esa área superficial.

La topografía registrada por la barra de escala muestra también una mayor adhesión en la superficie, que se encuentra en la mitad de la superficie, tal como se puede visualizar en la imagen.

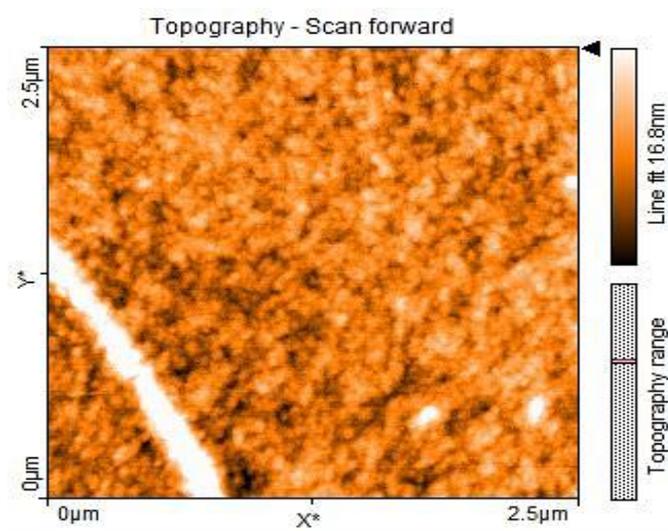


Figura 6.2.2.5: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.2.5 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de barrido de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 16,8 nm (en el eje Z).

La topografía de la imagen obtenida nos muestra una zona superficial más aglomerada y granulada que la imagen anterior, Figura 6.2.2.4.

En esta superficie pasivada (Si-H) podemos encontrar una imagen de fricción cuya estructura superficial demuestra una adhesión total de hidrógeno en el sustrato, libre de óxidos.

A esta escala de observación, se nota la distribución de la rugosidad y de gránulos a lo largo de la superficie. También se observa una relativa gran mancha blanca en parte del área de estudio debido a una imperfección física del material, resultando en la no adhesión del hidrógeno en esa zona.

La barra de escala nos brinda información también de una mayor adhesión en la superficie, que se encuentra en la primera tercera parte superior de la superficie, tal como indica la imagen.

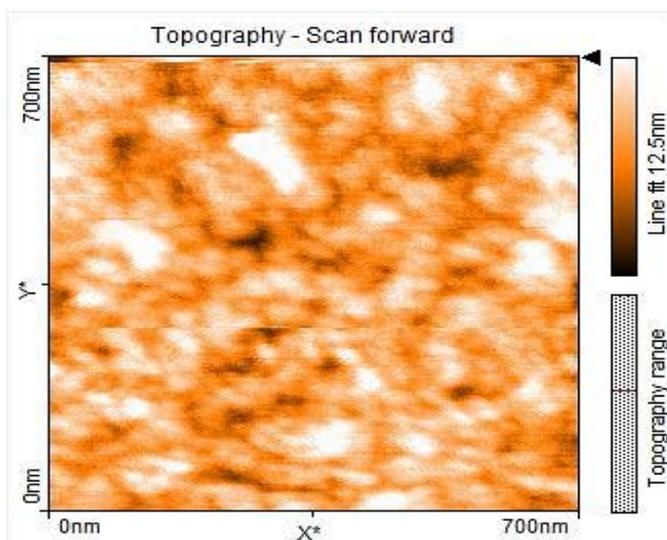


Figura 6.2.2.6: Topografía de la superficie de silicio con tratamiento (Si-H) 700,0 x 700,0 nm².

La Figura 6.2.2.6 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de barrido 700,0 x 700,0 nm² (en el plano XY) con un ajuste de línea 12,5 nm (en el eje Z).

El análisis cualitativo de la imagen obtenida nos muestra una aglomeración no uniforme, con manchas no claramente definidas. Se puede observar que en la superficie que ha sido pasivada (Si-H) hay manchas nebulosas significativas, que se encuentran distribuidas en toda la superficie, lo cual indica una adhesión casi completa del hidrógeno en la superficie de silicio libre de óxidos.

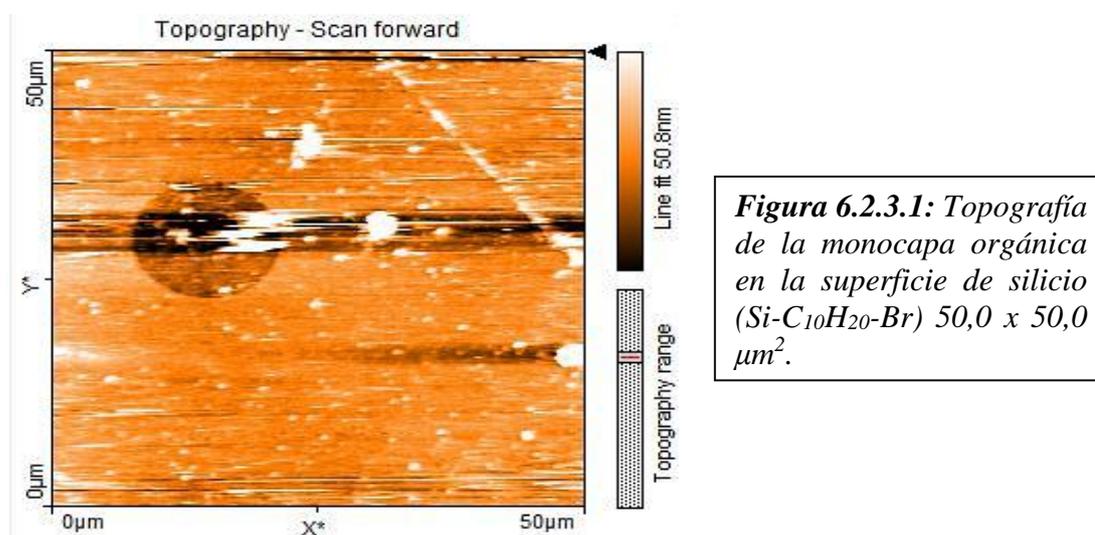
Tal como se observa, las fallas físicas del material impiden un completo tratamiento de pasivación en toda la superficie, es decir, no se logra la adhesión total del hidrógeno en esa área superficial.

Otra información, que detalla la mayor adhesión en la superficie, es la barra de escala. Esta adhesión se encuentra en la mitad de la superficie, tal como indica la figura.

6.2.3. Monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-decano-bromo Si-C₁₀H₂₀-Br)

En esta sección se detallan los resultados obtenidos al analizar la superficie autoensamblada (Si-C₁₀H₂₀-Br), al depositar moléculas de 10-bromo-1-deceno sobre el sustrato de silicio, mediante microscopía AFM (Figuras 6.2.3.1 - 6.2.3.6). En cada figura, la imagen central corresponde a la distribución de fuerzas de fricción desde una vista superior sobre el plano XY (en escaneos sucesivos en el rango de 50,0 x 50,0 μm², 10,0 x 10,0 μm², 5,0 x 5,0 μm², 4,0 x 4,0 μm², 700,0 x 700,0 nm²) y en función de la altura a lo largo del eje Z (en el rango

de 12,5 nm hasta 50,0 nm de altura). Las barras laterales en cada figura indican la distribución de fuerzas de fricción y de adhesión con la altura a lo largo del eje Z.



La Figura 6.2.3.1 muestra una imagen topográfica de la superficie de área de barrido de 50,0 x 50,0 μm² (en el plano XY) con un ajuste de línea 50,8 nm (en el eje Z).

Esta superficie autoensamblada (Si-C₁₀H₂₀-Br) muestra una imagen ligeramente friccionada en toda el área, que indica que las moléculas adsorbidas (monocapas) en el empaquetamiento depositado están en la superficie ⁽²⁾.

A esta escala de observación, en la superficie se puede percibir una ligera rugosidad distribuida en toda la superficie y en cuya cubierta se pueden distinguir pequeñas manchas nebulosas que significaría la posible presencia de la molécula orgánica adsorbida en el sustrato.

Por otro lado, los defectos físicos del material en la muestra se visualizan como manchas blancas ligeramente pequeñas en la zona de estudio, causando la ausencia la adsorción de las moléculas en esa área superficial.

El rango topográfico de esta imagen señala una mayor adhesión en la tercera parte superior de la superficie, tal como indica la imagen.

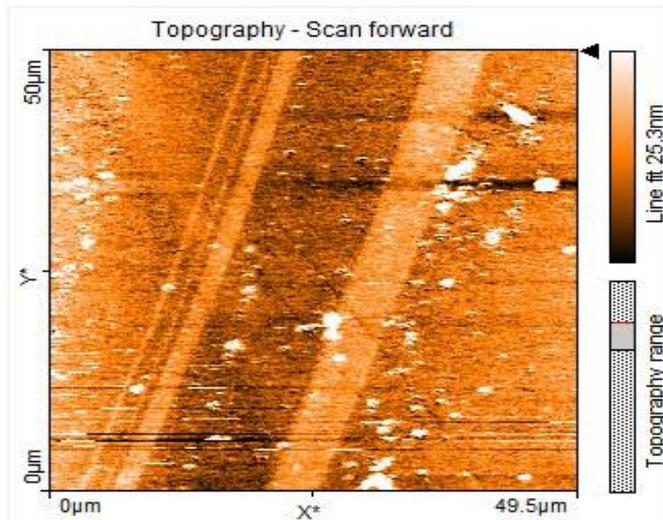


Figura 6.2.3.2: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C₁₀H₂₀-Br) 50,0 x 49,5 μm².

La Figura 6.2.3.2 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de barrido de 50,0 x 49,5 μm² (en el plano XY) con un ajuste de línea 25,3 nm (en el eje Z).

La topografía registrada de la imagen de la superficie autoensamblada (Si-C₁₀H₂₀-Br) señala fricción en toda la superficie de manera opaca, lo cual indica la presencia de monocapas autoensambladas depositadas en la superficie.

A esta escala de observación, en la superficie se nota una gran rugosidad que se encuentra distribuida en todo el sustrato, y cuya capa superficial se puede distinguir en el área por pequeños gránulos oscuros.

Sin embargo, los defectos del material (manchas blancas en la zona de estudio), impiden una total adsorción de las moléculas en el área superficial.

El rango topográfico de la superficie señala también una mayor adhesión en la superficie, que se encuentra en la cuarta parte superior de la superficie, tal como indica la figura.

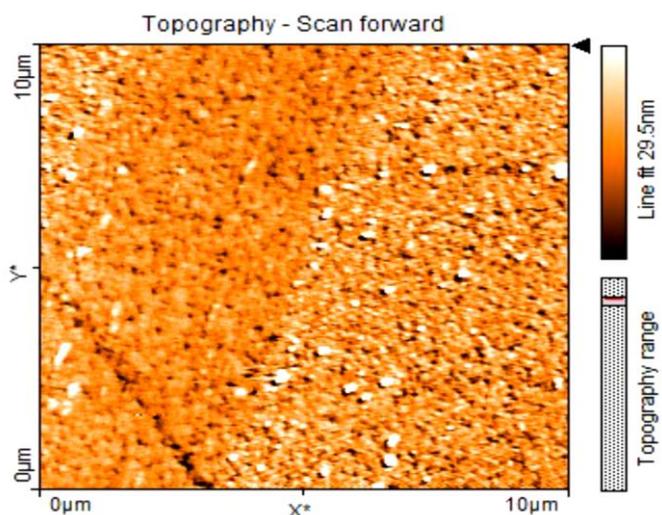


Figura 6.2.3.3: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio ($\text{Si-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-Br}$) $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.3.3 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de barrido de $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 29,5 nm (en el eje Z).

La imagen de la superficie autoensamblada ($\text{Si-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-Br}$) muestra mayor y mejor intensidad de fricción, que las imágenes anteriores Figura 6.2.3.1 y Figura 6.2.3.2, indicando un homogéneo incremento de las moléculas adsorbidas (monocapas) en el empaquetamiento depositado en la superficie.

En esta escala de observación, se nota claramente que en la superficie existe una gran rugosidad que se distribuye en toda la superficie, y en cuya capa se puede distinguir un área bastante granulada.

La falta de uniformidad en el sustrato por la adsorción de las moléculas es causada por un desgaste físico del material de estudio.

El rango topográfico confirma una mayor adhesión en la octava parte superior de la superficie, tal como indica la figura.

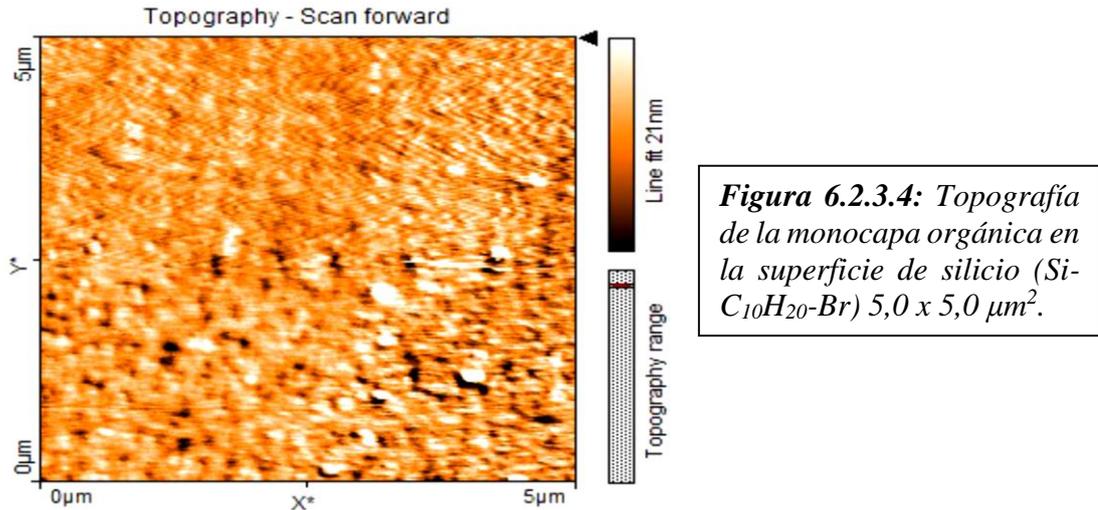


Figura 6.2.3.4: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio ($\text{Si-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-Br}$) $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.3.4 muestra una imagen topográfica de la superficie en un área de barrido de $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 21,0 nm (en el eje Z).

La imagen de la superficie autoensamblada ($\text{Si-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-Br}$) muestra una clara intensidad de fricción, mayor que en la imagen anterior Figura 6.2.3.3, indicando un uniforme incremento de las moléculas autoensambladas en la superficie.

En esta escala de observación, se nota una total rugosidad en la superficie, y en cuya capa se distingue un área bastante granulada, confirmando lo observado en la figura anterior (Figura 6.2.3.3).

Sin embargo, los defectos físicos del material (pequeñas manchas blancas en el área) dificultan la adsorción de las moléculas en esa zona superficial.

La topografía registrada muestra también una mayor adhesión en la superficie, que se encuentra en la octava parte superior de la superficie, tal como indica la imagen.

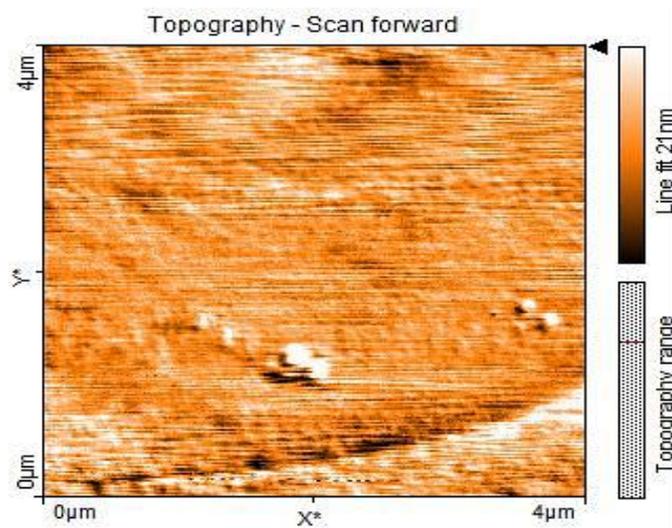


Figura 6.2.3.5: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C₁₀H₂₀-Br) 4,0 x 4,0 μm².

La Figura 6.2.3.5 muestra una imagen topográfica de la superficie en un área de escaneo de 4,0 x 4,0 μm² (en el plano XY) y con un ajuste de línea 21,0 nm (en el eje Z).

En la imagen se observan las moléculas autoensambladas (Si-C₁₀H₂₀-Br) y adsorbidas sobre la superficie, así como una ligera fricción.

En esta escala de observación, se nota claramente una superficie rugosa, y también homogéneamente granulada.

Al igual que en los casos anteriores, los defectos del material muestran (manchas blancas) con la falta de adsorción de las moléculas en esa zona del área superficial.

El rango morfológico muestra también una mayor adhesión en la superficie, que se encuentra en la tercera parte superior de la superficie, tal como indica la imagen.

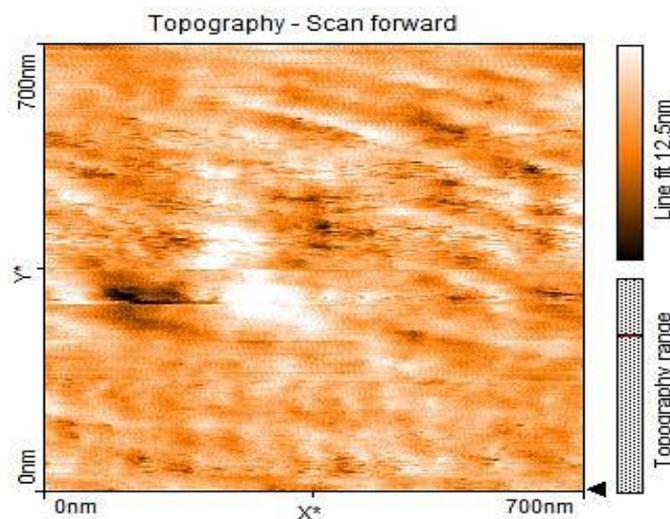


Figura 6.2.3.6: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C₁₀H₂₀-Br) 700,0 x 700,0 nm².

La Figura 6.2.3.6 muestra una imagen topográfica de la superficie de área de escaneo de 700,0 x 700,0 nm² (en el plano XY) con un ajuste de línea 12,5 nm (en el eje Z).

Esta superficie autoensamblada (Si-C₁₀H₂₀-Br) muestra una imagen de intensa fricción en toda el área, lo cual indica un incremento de las moléculas adsorbidas (monocapas) en el empaquetamiento depositado en la superficie ⁽²⁾. En esta escala de observación microscópica, la superficie se muestra bastante rugosa, con surcos ondeados que se encuentran distribuidos en toda la superficie de forma particular, y cuya capa superficial se puede distinguir en el área por manchas nebulosas.

Por otro lado, los defectos del material muestran manchas blancas en el área de análisis, lo cual evidencia un desgaste físico del material, resultando en la falta de adsorción de las moléculas en esa zona superficial.

La imagen de barrido topográfico a esta escala nos señala una mayor adhesión en la cuarta parte superior de la superficie, tal como indica la figura.

6.2.4. Monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-undecano-bromo Si-C₁₁H₂₂-Br)

En esta sección se detallan los resultados obtenidos al analizar la superficie autoensamblada (Si-C₁₁H₂₂-Br), al depositar moléculas de 11-bromo-1-undeceno sobre el sustrato de silicio, mediante microscopía AFM (Figuras 6.2.4.1 – 6.2.4.6). En cada figura, la imagen central corresponde a la distribución de fuerzas de fricción desde una vista superior sobre el plano XY (en escaneos sucesivos en el rango de 50,0 x 50,0 μm², 10,0 x 10,0 μm², 4,0 x 4,0 μm², 2,0 x 2,0 μm², 1,0 x 1,0 μm², 700,0 x 700,0 nm²) y en función de la altura a lo largo del eje Z (en el rango de 12,5 nm hasta 60,0 nm de altura). Las barras laterales en cada figura

indican la distribución de fuerzas de fricción y de adhesión con la altura a lo largo del eje Z.

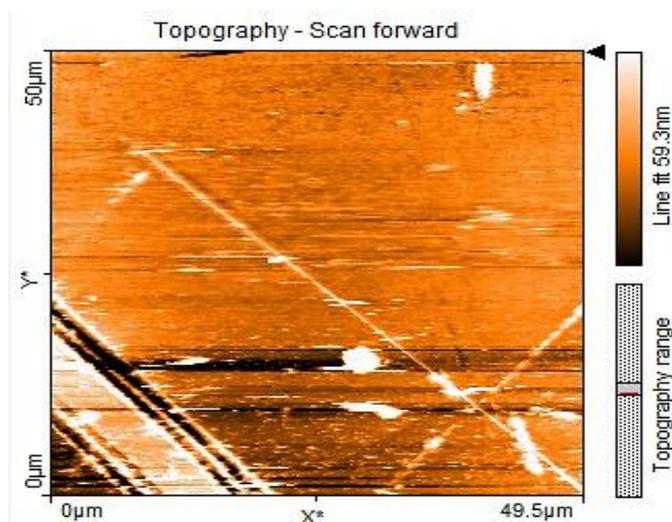


Figura 6.2.4.1: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C₁₁H₂₂-Br) 50,0 x 49,5 µm².

La Figura 6.2.4.1 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de barrido de 50,0 x 49,5 µm² (en el plano XY) con un ajuste de línea 59,3 nm (en el eje Z).

Los detalles morfológicos de la imagen de la superficie autoensamblada (Si-C₁₁H₂₂-Br) muestran un área ligeramente lisa, indicando la deposición de un empaquetamiento homogéneo de moléculas autoensambladas sobre la superficie.

En esta escala de observación, se nota aparte una zona de la superficie ligeramente rugosa en los bordes, y una capa ligeramente oscura en la tercera parte de la superficie.

Se debe mencionar que los defectos físicos del material no permiten completar en su totalidad la adsorción de las moléculas en esa área superficial.

El registro topográfico indica una mayor adhesión en la mitad de la superficie, tal como indica la figura.

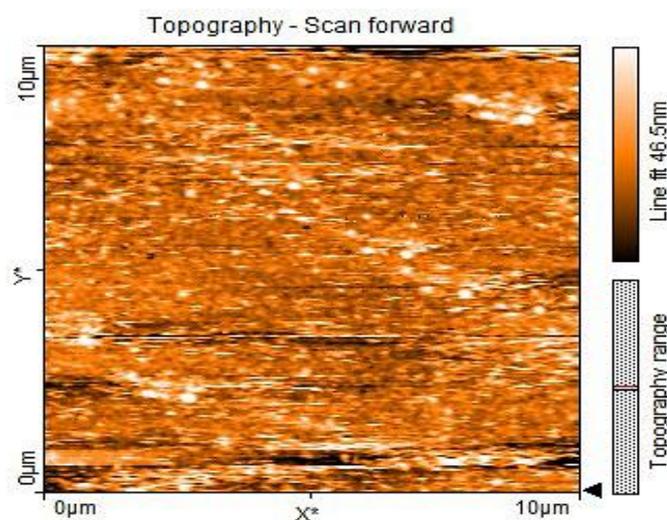


Figura 6.2.4.2: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C₁₁H₂₂-Br) 10,0 x 10,0 μm².

La Figura 6.2.4.2 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de escaneo 10,0 x 10,0 μm² (en el plano XY) con un ajuste de línea 46,5 nm (en el eje Z).

Los detalles morfológicos de la imagen de la superficie autoensamblada (Si-C₁₁H₂₂-Br) muestran una gran fricción en toda el área, y con depósito de moléculas adsorbidas (monocapas) en la superficie.

En esta escala de observación, se nota una superficie rugosa y una capa granulada homogéneamente y ligeramente oscura.

Por otro lado, se puede señalar que en parte de la superficie (manchas blancas) no ha sido exitosa la adsorción de las moléculas por causa de imperfecciones físicas del material.

La barra topográfica muestra también una mayor adhesión en la superficie, que se encuentra en la mitad de la superficie, tal como indica la figura.

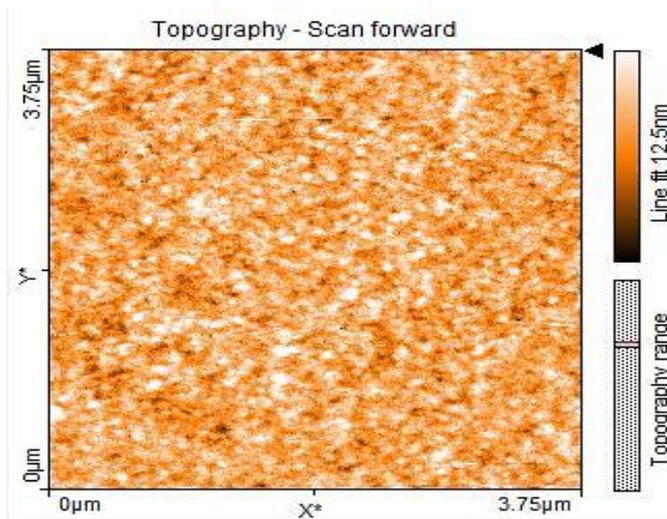


Figura 6.2.4.3: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si- $C_{11}H_{22}-Br$) $3,75 \times 3,75 \mu\text{m}^2$.

La Figura 6.2.4.3 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de barrido de $3,75 \times 3,75 \mu\text{m}^2$ (en el plano XY) con un ajuste de línea 12,50 nm (en el eje Z).

Los detalles topográficos de la imagen de la superficie autoensamblada (Si- $C_{11}H_{22}-Br$) muestran una gran fricción uniforme en toda el área, y con moléculas adsorbidas (monocapas) depositadas en la superficie.

En esta escala de observación, se logra observar una superficie rugosa, y una cubierta muy nebulosa, granulada y tupida.

Sin embargo, los defectos del material (pequeñas manchas blancas) han impedido la adsorción de las moléculas en esa área superficial.

La barra de escala topográfica señala también una mayor adhesión en la superficie, que se encuentra en la tercera parte superior de la superficie, tal como indica la imagen.

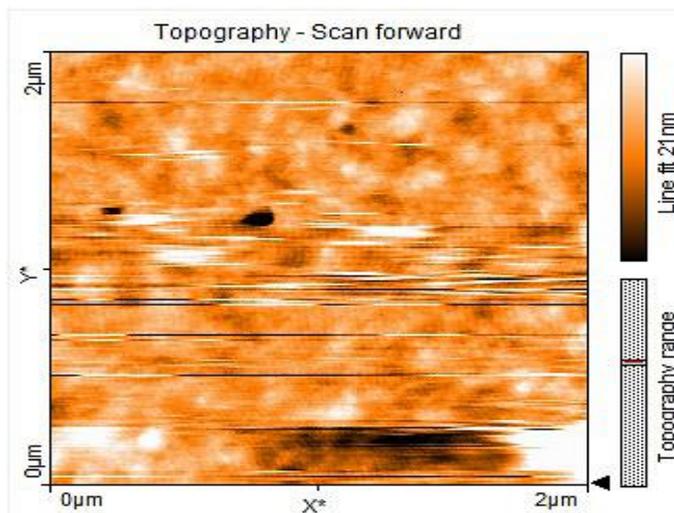


Figura 6.2.4.4: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C₁₁H₂₂-Br) 2,0 x 2,0 μm².

La Figura 6.2.4.4 muestra una imagen topográfica de la superficie de área de escaneo 2,0 x 2,0 μm² (en el plano XY) con un ajuste de línea 21,0 nm (en el eje Z).

El análisis cualitativo de la imagen de la superficie autoensamblada (Si-C₁₁H₂₂-Br) muestra una gran fricción en toda el área, y con moléculas autoensambladas en el sustrato.

En esta escala de observación, se nota una superficie rugosa, y una capa nebulosa y granulada homogéneamente.

Cabe mencionar que el desgaste físico del material (pequeñas manchas blancas) causa la no adsorción de las moléculas en esa área superficial.

El registro de escala topográfico muestra también una mayor adhesión en la superficie, que se encuentra en la mitad de la superficie, tal como indica la imagen.

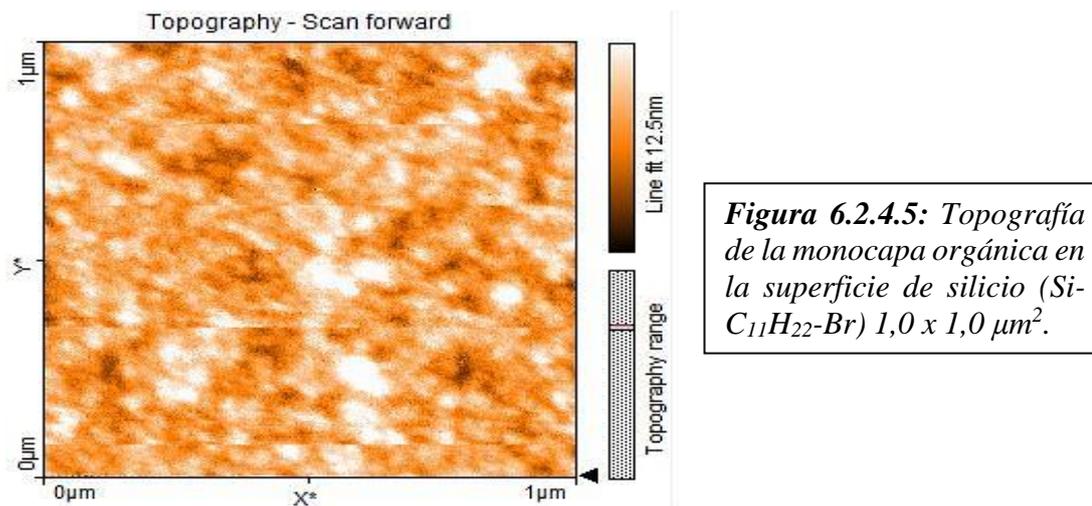


Figura 6.2.4.5: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C₁₁H₂₂-Br) 1,0 x 1,0 μm².

La Figura 6.2.4.5 muestra una imagen topográfica de la superficie de tamaño de barrido de 1,0 x 1,0 μm² (en el plano XY) con un ajuste de línea 12,5 nm (en el eje Z).

Los detalles topográficos de la imagen de la superficie autoensamblada (Si-C₁₁H₂₂-Br) muestran una gran fricción en toda el área y con moléculas autoensambladas en la superficie.

En esta escala de observación, se logra diferenciar una superficie rugosa, y una cubierta nebulosa y granulada homogéneamente al igual que en los casos anteriores.

Una dificultad que se ha presentado en este experimento son los defectos del material (pequeñas manchas blancas) en el área de estudio, con la consecuente disminución en la adsorción de moléculas en esa área superficial.

El rango topográfico nos proporciona información también sobre la zona superficial de mayor adhesión en la superficie, que se encuentra en la tercera parte superior de la superficie, tal como indica la imagen.

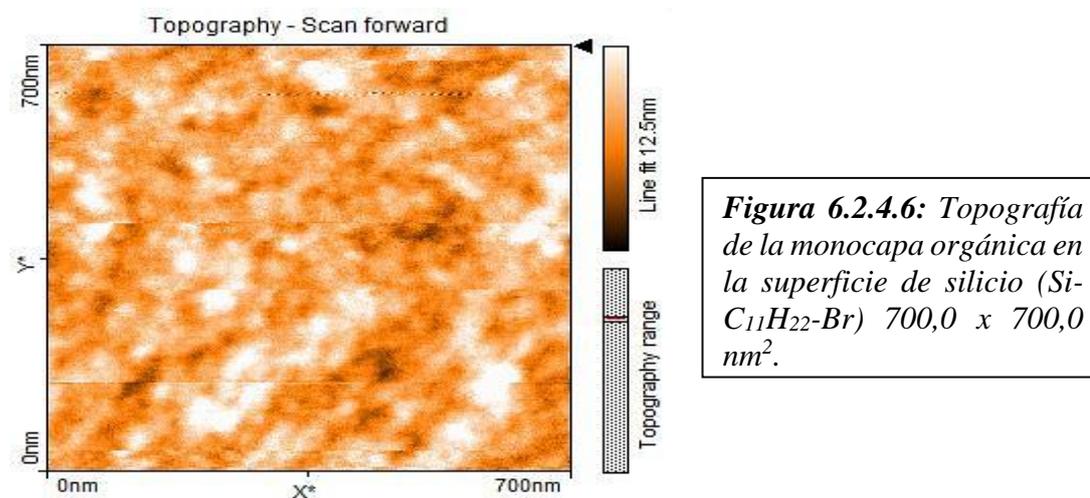


Figura 6.2.4.6: Topografía de la monocapa orgánica en la superficie de silicio (Si-C₁₁H₂₂-Br) 700,0 x 700,0 nm².

La Figura 6.2.4.6 muestra una imagen topográfica de la superficie de área de barrido de escaneo 700,0 x 700,0 nm² (en el plano XY) con un ajuste de línea 12,5 nm (en el eje Z).

La imagen de la superficie autoensamblada (Si-C₁₁H₂₂-Br) muestra una ligera fricción en toda el área, indicando un incremento uniforme de las moléculas autoensambladas en la superficie.

En esta escala de observación, se evidencia una superficie rugosa, y una cubierta nebulosa y homogéneamente granulada.

Sin embargo, los defectos del material (pequeñas manchas blancas) impiden una adsorción completa de las moléculas en esa área superficial.

El rango topográfico de la muestra nos señala también una mayor adhesión en la superficie, que se encuentra en la cuarta parte superior de la superficie, tal como indica la imagen.

6.3. Resultados y cálculos teóricos de la energía libre superficial

Los cálculos teóricos fueron tomados de la tensión superficial o energía libre superficial de las muestras, por aplicación de fórmulas sencillas y referencias ^(33, 38, 51-53).

Mediante diferencias entre valores de electronegatividad en la escala de Pauling (ΔEN) se asignó el carácter polar (Tabla 6.3.1, 2da columna) de acuerdo con los átomos enlazados en las sustancias estudiadas (Tabla 6.3.1, 1ra columna). Según este criterio, se asignó un carácter apolar en los casos en que $\Delta EN < 0,3$, y carácter polar en los casos en que $0,4 < \Delta EN < 1,6$ ^(12, 16).

Tabla 6.3.1: Valores de energía superficial tomados de datos referenciales (bibliográficos) de las muestras.

Sólido-líquido	Molécula	σ^D (Nm ⁻¹)	σ^P (Nm ⁻¹)	Energía superficial (mJm ⁻² , Nm ⁻¹)
SiO ₂	Polar	9,23 ⁽⁵¹⁾	68,13 ⁽⁵¹⁾	77,36 ⁽⁵¹⁾
SiH	Apolar	22,00-25,00 ⁽⁵³⁾	0,00	22,00-25,00
C ₁₀ H ₂₁ Br	Apolar	29,55 ⁽⁵³⁾	0,00	29,55
C ₁₁ H ₂₃ Br	Apolar	30,22 ⁽⁵³⁾	0,00	30,22
C ₁₀ H ₂₂	Apolar	23,83 ⁽⁵³⁾	0,00	23,83
C ₁₁ H ₂₄	Apolar	24,66 ⁽⁵³⁾	0,00	24,66
H ₂ O	Polar	21,80 ^(33,38,52)	51,00 ^(33,38,52)	72,80 ^(33,38,52)

De acuerdo con los valores de la tensión superficial o energía libre superficial, estos fueron usados para el cálculo teórico del ángulo de contacto, para ello se usó el método Owens-Wendt y Fowkes (Tabla 6.3.2), debido a que son modelos para dos componentes para la energía de superficie sólida, según el cuadro descrito:

Tabla 6.3.2: Valores del ángulo de contacto teórico usando la fórmula del método de Owens-Wendt y el método de Fowkes basados en la ecuación de Young.

Sólido-líquido	Método	Fórmula	θ° teórico
SiO ₂ -H ₂ O	Owens-Wendt	$0,5\sigma_L(\cos\theta + 1) = (\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D)^{1/2} + (\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P)^{1/2}$	8,52°
SiH-H ₂ O	Fowkes	$\sigma_S^D = 0,25 \sigma_L (\cos\theta + 1)^2$	88,99° - 93,66°
C ₁₀ H ₂₁ Br-H ₂ O	Fowkes	$\sigma_S^D = 0,25 \sigma_L (\cos\theta + 1)^2$	82,32°
C ₁₁ H ₂₃ Br-H ₂ O	Fowkes	$\sigma_S^D = 0,25 \sigma_L (\cos\theta + 1)^2$	81,36°
C ₁₀ H ₂₂ -H ₂ O	Fowkes	$\sigma_S^D = 0,25 \sigma_L (\cos\theta + 1)^2$	90,78°
C ₁₁ H ₂₄ -H ₂ O	Fowkes	$\sigma_S^D = 0,25 \sigma_L (\cos\theta + 1)^2$	89,51°

Los cálculos teóricos fueron tomados de la tensión superficial o energía libre superficial de las muestras (Tabla 6.3.1), y estos valores fueron reemplazados en las fórmulas del método de Owens-Wendt y el método de Fowkes para obtener el θ teórico (Tabla 6.3.2).

Tabla 6.3.3: Valores del ángulo de contacto teórico y ángulo de contacto promedio experimental de las muestras analizadas.

Muestra	Ángulo de contacto teórico (θ°)	Ángulo de contacto (θ°) promedio experimental	
		Ángulo izquierdo	Ángulo derecho
SiO ₂ (sin tratamiento)	8,52°	45,90°	50,15°
Si-H	91,35°	83,50°	85,20°
Si-C ₁₀ H ₂₀ -Br	----	72,55°	71,40°
Si-C ₁₁ H ₂₂ -Br	----	75,15°	75,05°
C ₁₀ H ₂₁ Br	82,32°	----	----
C ₁₁ H ₂₃ Br	81,36°	----	----
C ₁₀ H ₂₂	90,78°	----	----
C ₁₁ H ₂₄	89,51°	----	----

En la Tabla 6.3.3 se muestra los valores del ángulo de contacto teórico y los valores del ángulo de contacto experimental para la comparación de las muestras superficiales.

7. DISCUSIONES

7.1. Superficies de silicio libre de óxidos y la formación de superficies de hidrógeno-terminado de silicio

El tratamiento con la solución acuosa de HF es muy apropiado para la terminación superficial de enlaces Si-H. En este tratamiento no se favorece la terminación de enlaces Si-F (y los grupos OH^- son eliminados en forma de agua), puesto que su formación requiere superar una resistencia o barrera energética mayor ($\sim 5,0$ eV) que en el caso de formación de enlaces Si-H ($\sim 3,5$ eV) ⁽¹²⁾. Como se muestra en el mecanismo propuesto por Chabal ⁽¹²⁾, el anión fluoruro logra desplazar a los átomos de oxígeno más externos en la capa del óxido del silicio, uniéndose al silicio. Este mecanismo considera la interacción entre dipolos de $\text{H}^{\delta+}\text{-F}^{\delta-}$ y $\text{Si}^{\delta+}\text{-O}^{\delta-}$, con la consiguiente eliminación del grupo OH^- en forma de agua ⁽¹²⁾.

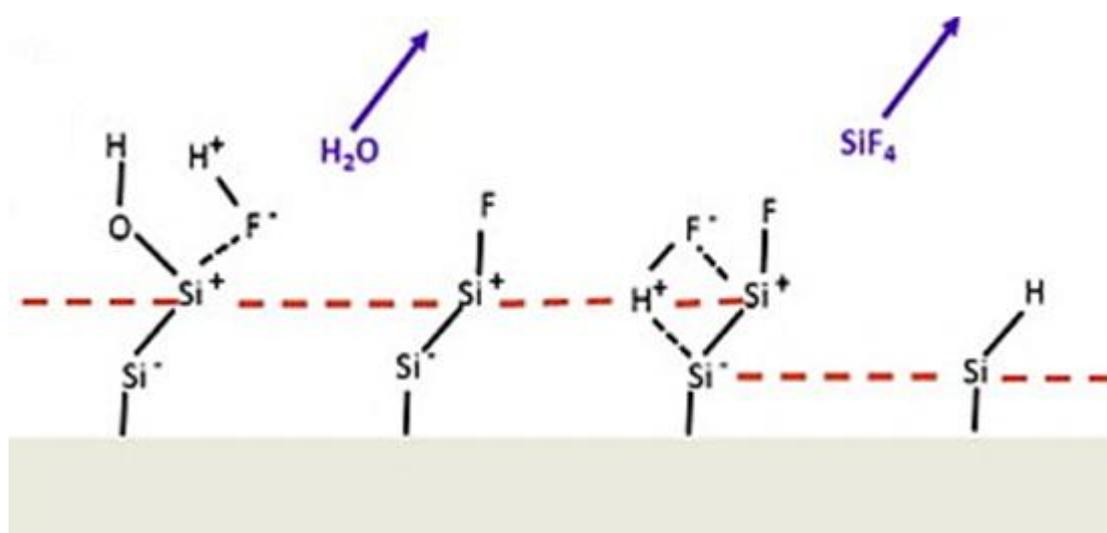


Figura 7.1: Mecanismo para la formación de superficie de silicio de hidrógeno terminado por ataque HF ⁽¹²⁾.

La alta electronegatividad del flúor en H-F logra debilitar el dipolo en $\text{Si}^{\delta+}\text{-Si}^{\delta-}$ y promueve la eliminación de la superficie del átomo de Si (a la que el flúor se une), formando transitoriamente especies de la forma SiF_x . La terminación final de la superficie con hidrógeno se confirma tanto experimentalmente ⁽¹²⁾ como por cálculos ab-initio. ⁽¹²⁾

El mecanismo representado en la Figura 7.1 se aplica favorablemente tanto a superficies de silicio como a las capas de óxido (Si/SiO_2) que pudieran formarse, conduciendo a superficies rugosas hidrogenadas mediante la terminación Si-H. ⁽¹²⁾

Durante el tratamiento con HF acuoso, los enlaces transitorios de Si-F son susceptibles a una mayor y repetida fluoración, llegando finalmente a formar enlaces Si-H en una superficie mucho más rugosa que antes (valores intermedios en una escala del 0-10, que sería una rugosidad para el Si-H de 5-6 medidos en unidades de nm, en comparación a una superficie de SiO₂ que tendría un valor de 0-1) de iniciar el tratamiento. Este aumento en la rugosidad superficial se verificó experimentalmente por AFM (Sección: Resultados, Figura 6.2.2.6).

7.2. Estabilidad de las superficies de silicio de hidrógeno terminado

Las reacciones de la superficie pasivada (Si-H) con los bromuros alquílicos (Br-R) fueron llevadas a cabo durante períodos relativamente largos (16-22 horas) y bajo protección con atmósfera de nitrógeno, como se reporta en la descripción experimental (Sección 5.3). Aún bajo estas condiciones de reacción, existía la posibilidad que las superficies se volvieran a oxidar significativamente. Por ello fue necesario caracterizar previamente las superficies terminadas de Si-H, mediante AFM y medición del ángulo de contacto, luego de permanecer expuestas al aire por períodos semejantes de tiempo (2-3 días).

Los ángulos de contacto para una muestra recién obtenida de Si-H, 83,9° del lado izquierdo y 86,5° del lado derecho (Figura 6.1.2.1a y Figura 6.1.2.1b), y para una muestra de Si-H expuesta al aire atmosférico luego de 2-3 días, con valores promedios de 83,1° tercera columna y 83,9° cuarta columna (Tabla 6.3.3), son bastante cercanos entre sí. Ello indica que, durante estos períodos de tiempo, la superficie de Si-H es suficientemente estable a la exposición del aire atmosférico. Cabe resaltar que esta estabilidad relativa y reactividad aún selectiva de superficies H-terminado de Si son importantes en el proceso de funcionalización.

En la Figura 6.2.2.4 se muestra la caracterización por AFM de una superficie de Si-H que ha permanecido estable bajo atmósfera de nitrógeno por 2 días. Se observan manchas nebulosas y una rugosidad significativa de la superficie.

7.3. Discusión sobre el mecanismo para la formación de monocapas de bromuros alquílicos sobre la superficie de silicio

La reacción de adición de las moléculas de bromuros alquílicos resultó ser muy favorable debido a la acertada pasivación previa de la superficie Si(100) mediante su hidrogenación. Las moléculas depositadas formaron monocapas mucho más densas y compactas que

aquellas terminadas con hidrógeno, según se muestra en las imágenes de AFM en las Figuras 6.2.3.1 y 6.2.4.1. Este tipo de monocapa orgánica puede proteger a la superficie subyacente de Si(100) contra oxidaciones posteriores, como lo muestran los estudios de Cohen ⁽²⁾, y con la posibilidad de usar los heteroátomos de la cadena alquílica para extender la funcionalización sobre esta monocapa orgánica.

Sobre la secuencia de reacciones involucradas en la adición de los bromuros alquílicos de este estudio, es importante analizar el mecanismo propuesto por Cohen (Figura 7.3). Como se observa aquí, este mecanismo puede ser iniciado térmicamente para dar lugar a radicales libres.

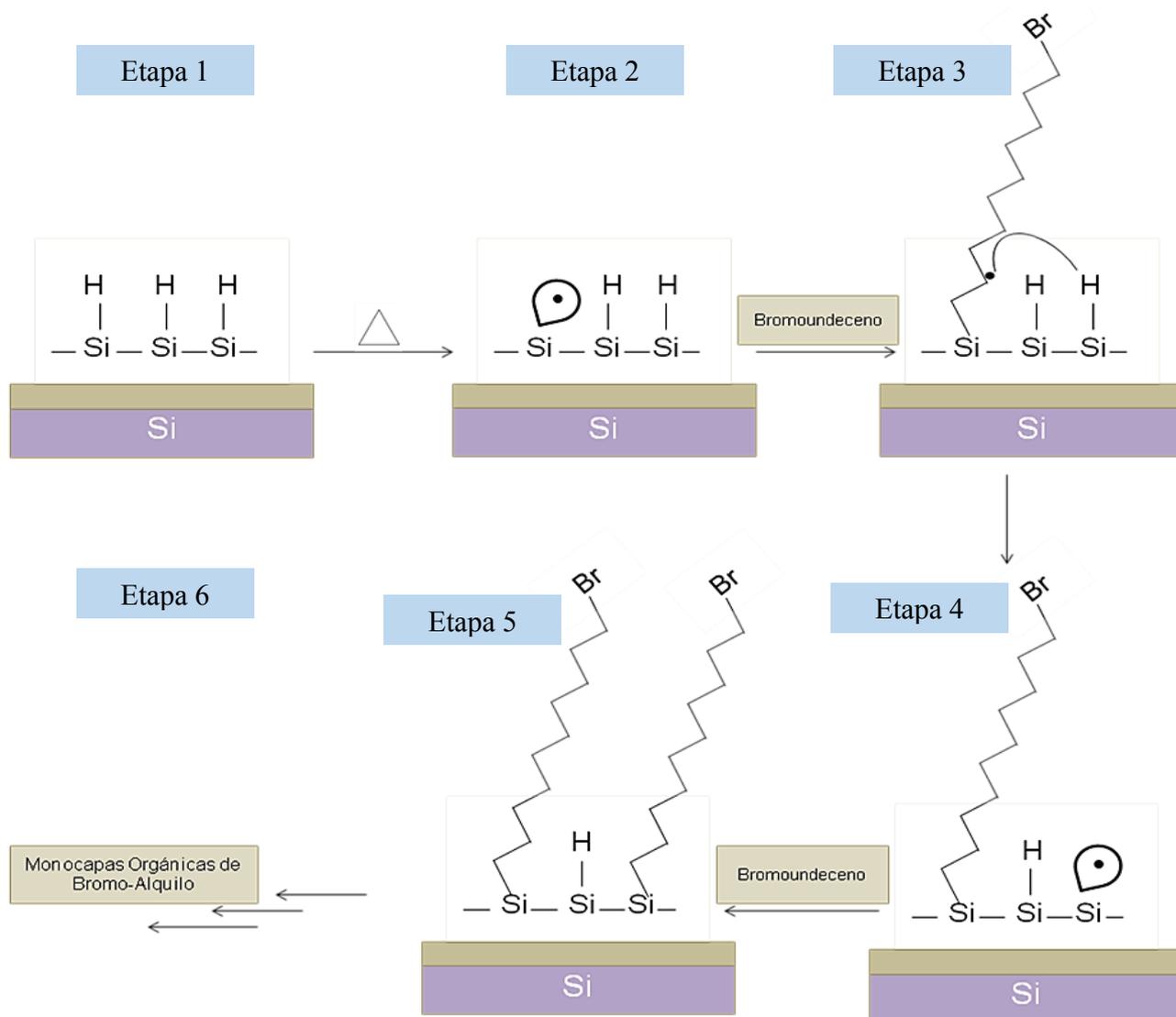


Fig. 7.3: Adaptación del mecanismo de formación y modificación parcial de cadenas de bromuros alquílicos propuesto por Cohen ^(2, 4, 12, 15).

Hemos tomado en cuenta para este proceso la des-hidrosililación térmica como iniciador (Figura 7.3, Etapa 1) debido a que es el método menos costoso, más seguro y más versátil.

Para poder depositar sobre esta superficie moléculas orgánicas estables, conductoras de electricidad, y organizadas en capas finas de espesor atómico (Figura 7.3, Etapa 5), se requiere previamente la reacción de moléculas electrofílicas (insaturadas), como alquinos y alquenos sustituidos (Figura 7.3, Etapa 3), con el radical de silicio generado térmicamente (Figura 7.3, Etapa 2).

En la pasivación con monocapas orgánicas (Figura 7.3, Etapa 5) se producen superficies que son estables a disolventes calientes, ácidos y bases. Esta estabilidad termodinámica y cinética se debe a la alta resistencia de unión y baja polaridad del enlace Si-C (Figura 7.3, Etapas de 3 a 6). En cambio, trabajos previos ⁽¹⁵⁾, donde se depositan monocapas de 1-alqueno sobre silicio, tienden a pasivar a esta superficie generando una interfaz de menor densidad que en el caso de bromuros alquílicos.

La formación de cadenas de alquilo en la superficie de silicio (Figura 7.3, Etapas 3 a 6) puede crear también un entorno hidrofóbico, debido al fuerte enlace covalente Si-C presente en ella, y que no es penetrado fácilmente por las moléculas de agua u oxígeno.

Sin embargo, la estabilidad de estas monocapas de bromuros de alquilo sobre silicio puede ser afectada en caso no se logre una pasivación completa antes de la hidrosililación térmica (Figura 7.3, Etapa 1) o si presentara rugosidad u otros defectos de superficie antes de la pasivación Si-H. Así, por ejemplo, Erik Jouwert Faber ⁽⁵⁴⁾ reporta estudios donde, al dejar de pasivar cerca del 50% ⁽²⁵⁾ de la superficie de silicio (antes de la Etapa 1 de Figura 7.3), se generaron pequeños sitios de óxidos luego de la formación de la monocapa de alquilo (Figura 7.3, Etapa 5).

7.4. Análisis de las muestras de superficie de silicio por la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM)

A continuación, se discutirá los resultados obtenidos en la caracterización topográfica por AFM de los siguientes sistemas estudiados:

7.4.1. Análisis de las imágenes nanométricas de las muestras de superficie de silicio

Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) se caracterizó topográficamente las muestras de las siguientes superficies de silicio:

i) Silicio con su óxido natural, sin tratamiento alguno; **ii)** Silicio pasivado con hidrógeno (Si-H); **iii)** Silicio con monocapa autoensamblada de 1-Br-decano (Si-C₁₀H₂₀-Br) y **iv)** Silicio con monocapa autoensamblada de 1-Br-undecano (Si-C₁₁H₂₂-Br).

En estas imágenes AFM tomadas se perciben una amplia variedad de formas topográficas, que se comentan a continuación.

7.4.1.1. Superficie de silicio sin tratamiento (con óxido)

Estas superficies se reportaron en las Figuras 6.2.1.1, 6.2.1.2, 6.2.1.3, 6.2.1.4, 6.2.1.5 y 6.2.1.6, y corresponden a seis diferentes escalas de observación de la muestra (para rangos de escaneo de 50,0 x 49,5 μm^2 , 11,7 x 11,6 μm^2 , 11,1 x 11,0 μm^2 , 10,2 x 10,1 μm^2 , 2,52 x 2,49 μm^2 y 2,10 x 2,08 μm^2 en el plano XY, respectivamente); estas superficies presentan una aglomeración uniforme, homogénea, ligeramente lisa y adherida del óxido de silicio en la superficie.

A una mayor escala de observación (tamaño de escaneo 50,0 x 49,5 μm^2 en el plano XY, Figura 6.2.1.1) se nota en esa figura un desgaste físico propio del material de uso, como también una cubierta de la superficie bastante uniforme, sin poder predecir con esta técnica qué tipo de sustancia cubre la muestra superficial.

A una menor escala de observación (tamaño de escaneo 2,10 x 2,08 μm^2 en el plano XY, Figura 6.2.1.6), se nota con mayor profundidad una mayor conglomeración, como también una gran uniformidad de la capa de SiO₂ en la muestra estudiada. Si bien las imágenes de AFM no permiten asignar la naturaleza de óxido en estas superficies, diversos estudios ⁽²⁾ justifican su presencia por las condiciones dadas del sustrato.

7.4.1.2. Superficie de silicio con tratamiento (Si-H)

Estas superficies se reportaron en las Figuras 6.2.2.1, 6.2.2.2, 6.2.2.3, 6.2.2.4, 6.2.2.5 y 6.2.2.6, y corresponden a seis diferentes escalas de observación de la muestra (para rangos de escaneo de 50,0 x 49,5 μm^2 , 15,0 x 14,9 μm^2 , 10,0 x 10,0 μm^2 , 2,5 x 2,5 μm^2 , 2,5 x 2,5 μm^2 y 700,0 x 700,0 nm², en el plano XY, respectivamente).

La pasivación realizada en este estudio muestra imágenes de AFM similares a las obtenidas por referencia a los artículos estudiados. ^(2, 12, 30, 55)

Las muestras de las superficies de silicio pasivada (por tratamiento con HF) presentan manchas blancas en la superficie, lo cual indica que el ataque químico sometido para la pasivación de la muestra resultó óptimo (Figuras 6.2.2.1, 6.2.2.2, 6.2.2.3, 6.2.2.4, 6.2.2.5 y 6.2.2.6). Nuevamente, la asignación del enlace Si-H, luego del tratamiento de pasivación, se justifica por estudios previos ⁽²⁾ para estas condiciones de tratamiento, y no pudieron ser identificados directamente en estos ensayos de microscopía AFM.

A una menor escala de observación (tamaño de escaneo $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$) en el plano (XY), y a una altura de separación de $z \approx 21,0 \text{ nm}$ (Figura 6.2.2.4), se observa que, con el ataque químico sometido la superficie presenta escamas rómbicas superpuestas entre sí y adheridas a la superficie. Estas escamas pueden haberse formado por acción de los radicales hidrógenos generados en la superficie (Figura 7.3, Etapa 1).

A la misma escala anterior de observación (tamaño de escaneo $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$), pero con una altura de separación de $z \approx 16,8 \text{ nm}$ (Figura 6.2.2.5), se detalla mejor y a mayor profundidad las escamas adheridas, que se observan en forma de colinas y depresiones de tamaño y forma ligeramente distinta a la rómbica. En esta pasivación, la superficie se muestra nebulosa y desordenada, pero bastante clara sobre el cambio sufrido en la superficie por los espacios que han sido sitiados por el radical hidrógeno, y libres de óxidos. ^(2, 15, 26, 50)

7.4.1.3. Monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-decano-bromo Si-C₁₀H₂₀-Br)

Estas superficies se reportaron en las Figuras 6.2.3.1, 6.2.3.2, 6.2.3.3, 6.2.3.4, 6.2.3.5 y 6.2.3.6, y corresponden a seis diferentes escalas de observación de la muestra (para rangos de escaneo de $50,0 \times 50,0 \mu\text{m}^2$, $50,0 \times 49,5 \mu\text{m}^2$, $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}^2$, $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}^2$, $4,0 \times 4,0 \mu\text{m}^2$ y $700 \times 700 \text{ nm}^2$ en el plano XY, respectivamente) para muestras de superficies de silicio con moléculas auto-ensambladas con Si-C₁₀H₂₀-Br. Se observa que con esta deposición aumenta el carácter compacto de las cadenas adsorbidas sobre la superficie.

A una mayor escala de observación, $50,0 \times 50,0 \mu\text{m}^2$ (Figura 6.2.3.1), se observa una superficie ligeramente rugosa, compacta y superpuesta de moléculas sobre la superficie de

silicio. Estas pequeñas manchas blancas están homogéneamente depositadas en toda la superficie, lo cual indica un buen empaquetamiento de estas monocapas.

A una menor escala de observación, $700,0 \times 700,0 \text{ nm}^2$ (Figura 6.2.3.6), se puede observar surcos de gránulos y una alta rugosidad en la muestra superficial. A esta misma escala de observación también se confirma que las moléculas depositadas en la superficie son compactas y muy bien empaquetadas, con lo que se obtiene este tipo de monocapa orgánica en la superficie de silicio. Como se indicó anteriormente, la técnica de AFM no permite identificar directamente a las moléculas presentes, pero sí se puede mostrar la presencia de moléculas bastante grandes que cubren la superficie pasivada (Si-H).

Esta superficie autoensamblada (Si-C₁₀H₂₀-Br) muestra una imagen de intensa fricción en toda el área, lo cual indica un incremento de las moléculas adsorbidas (monocapas) en el empaquetamiento depositado en la superficie ⁽²⁾. En esta escala de observación microscópica, la superficie se muestra bastante rugosa, con surcos ondulados que se encuentran distribuidos en toda la superficie de forma particular, y cuya capa superficial se puede distinguir en el área por manchas nebulosas.

7.4.1.4. Monocapa orgánica en la superficie de silicio (silicio-undecano-bromo Si-C₁₁H₂₂-Br)

Estas superficies se reportaron en las Figuras 6.2.4.1, 6.2.4.2, 6.2.4.3, 6.2.4.4, 6.2.4.5 y 6.2.4.6, y corresponden a seis diferentes escalas de observación de la muestra (para rangos de escaneo de $50,0 \times 50,0 \text{ }\mu\text{m}^2$, $10,0 \times 10,0 \text{ }\mu\text{m}^2$, $3,75 \times 3,75 \text{ }\mu\text{m}^2$, $2,0 \times 2,0 \text{ }\mu\text{m}^2$, $1,0 \times 1,0 \text{ }\mu\text{m}^2$ y $700,0 \times 700,0 \text{ nm}^2$, en el plano XY, respectivamente), para muestras de superficies de silicio con moléculas auto-ensambladas de Si-C₁₁H₂₂-Br. Se observa que con esta deposición también aumenta el carácter compacto de las cadenas adsorbidas sobre la superficie.

A una mayor escala de observación, $50,0 \times 50,0 \text{ }\mu\text{m}^2$ (Figura 6.2.4.1), también se observa en la parte central de la figura, una superficie ligeramente lisa, compacta y superpuesta de moléculas sobre la superficie de silicio, como también una cierta rugosidad en los márgenes de la superficie, distribuidos en la superficie, lo cual indica un buen empaquetamiento de estas monocapas.

A una escala menor de observación, $700,0 \times 700,0 \text{ nm}^2$ (Figura 6.2.4.6), se nota una superficie nebulosa, granulada y rugosa. En esta adsorción, las moléculas depositadas en la superficie son compactas y muy bien empaquetadas, con lo que se confirma experimentalmente la formación de esta monocapa orgánica sobre la superficie de silicio, aunque, por sus características, no se puede diferenciar entre la formación de la monocapa del Si-C₁₀H₂₀-Br o la del Si-C₁₁H₂₂-Br.

Las interacciones intermoleculares entre la superficie auto-ensamblada y la punta del equipo muestran una amplia gama de texturas superficiales, en forma de colinas y depresiones de tamaño y forma variable. Cabe resaltar que la presencia de algunos espacios vacíos intercalados se puede deber a la falta de adhesión de moléculas del bromuro de alquilo. De ser así, significaría que el ataque químico no fue uniforme, ya sea por la presencia del SiO₂⁽²⁾ (rango de escaneo $50,0 \times 50,0 \mu\text{m}^2$ en el plano XY, Figura 6.2.4.1) que no se logró eliminar inicialmente, o por defectos del relieve, lo cual impide la adsorción total de los bromuros de alquilo sobre la superficie del silicio.

7.4.2. Análisis topográfico de las superficies por la técnica de AFM

El AFM es una técnica de caracterización superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra. Esta técnica permite un análisis superficial de muestras con resolución nanométrica (a nivel atómico inclusive).

Una de las principales ventajas de esta técnica radica en la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a medir y sin la necesidad de emplear vacío.

Como bien se sabe, entre los principales tipos de operación de trabajo del AFM, y con el que se trabajó en este estudio, es el modo estático o en contacto, donde el equipo mantiene constante la distancia entre la punta del AFM y el relieve a caracterizar. La principal ventaja de este modo de medición es su gran velocidad de escaneo, su alta resolución de imágenes y su fácil caracterización al escanear muestras rugosas con cambios extremos en la topografía a nivel vertical⁽⁴⁶⁾.

Entre las desventajas más destacadas por esta técnica está la distorsión de la imagen por parte de fuerzas laterales. Además, que las fuerzas capilares de la capa fluida pueden causar grandes fuerzas normales a la interacción de la punta-muestra. También, por la combinación de estas fuerzas se reduce la resolución espacial, de manera que pueden causar daños en las muestras blandas, que no fue nuestro caso en particular.

Si bien hay otras técnicas analíticas recomendables para el estudio de las monocapas orgánicas depositadas, como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)^(2, 30, 54, 56)

o la microscopía de escaneo por efecto túnel (STM) ⁽²⁹⁾, es importante resaltar que ellas requieren condiciones especiales de operación, como alcanzar presiones base muy bajas o de vacío ultra-alto (UHV), menores a 2×10^{-9} torr, o como en el caso de XPS, usar una fuente de luz monocromática. Esta complejidad en condiciones del análisis no es necesaria al emplear AFM. ⁽⁸⁾

7.5. Análisis del ángulo de contacto teórico y experimental de las muestras en superficie de silicio

Las fuerzas intermoleculares son las responsables de la tensión superficial que existen en la interfase presente en los sustratos de las muestras ^(19, 37, 38).

La tensión superficial de cierto adsorbato se debe al contacto con su sustrato, pudiendo ellos diferir en cuanto a fase o composición química. El adsorbato se podrá o no esparcir sobre el sustrato según la diferencia entre fuerzas cohesivas (dentro del adsorbato) y las adhesivas (entre adsorbato y sustrato), siendo las fuerzas atractivas de Van der Waals las responsables de unir entre sí a las moléculas neutras tanto polares como apolares ^(37, 38).

Las magnitudes de las fuerzas dispersivas y no dispersivas (fuerzas dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido, respectivamente) determinan el valor de la tensión superficial, γ , y esta, a su vez, se usa para obtener el ángulo de contacto experimental y teórico ⁽³⁴⁾.

En el caso de un adsorbato líquido, su valor de γ depende de la magnitud de las fuerzas intermoleculares al interior de esta fase (*bulk*). De esta forma, cuanto mayor sean las fuerzas de cohesión en el líquido, mayor será su tensión superficial y tenderá a evitar mojar, es decir, reducir el área de contacto con el sustrato.

En base a los conceptos mencionados se usó la ecuación del método de Fowkes, que consiste en el cálculo de la energía libre de superficie de un sustrato a partir del ángulo de contacto con adsorbatos líquidos, lográndose obtener de esta ecuación datos teóricos del ángulo de contacto de las muestras analizadas (Tabla 6.3.2). Estos datos teóricos en comparación a los obtenidos de los experimentos (datos experimentales: Tabla 6.3.3) muestran una tendencia muy cercana de valores de ángulo de contacto entre ellos.

Como se verá a continuación, los ángulos calculados según la ecuación de Fowkes y aquellos medidos experimentalmente difieren poco (menos de $10,0^\circ$) a excepción de las muestras de SiO_2 .

El primer caso por analizar son los valores tanto teóricos como experimentales para ángulos de contacto en muestras de SiO₂. Como se nota, el valor $\theta_{\text{teórico}} = 8,52^\circ$ (Tabla 6.3.3), que es producto de la presencia de las fuerzas intermoleculares presentes (van der Waals) en la estructura polar (SiO₂), no es muy cercano al valor obtenido experimentalmente (con valores experimentales promedio de $\theta_{\text{izquierdo}} = 45,90^\circ$ y $\theta_{\text{derecho}} = 50,15^\circ$; Figuras 6.1.1.1a, 6.1.1.1b, 6.1.1.1c y 6.1.1.1d; Tabla 6.3.3), creando una diferencia de 40° entre el valor teórico y el experimental.

Hasta cierto punto se puede justificar esta diferencia de ángulo de contacto pues, como se sabe, la muestra de SiO₂ fue sometida a tratamientos repetidos, resultando en una superficie muy rugosa. Este tratamiento incluyó una simple limpieza con agua destilada y etanol, secar por ventilación con aire comprimido, conservando así la estructura de SiO₂ en la superficie, que es probable que se encuentre en el sustrato de manera natural (expuesta al medio ambiente). Cabe mencionar, que es muy probable que otras partículas contaminantes se hayan adherido a la superficie, y estos pueden influir en la medición del ángulo de contacto experimental, que es tan variado del teórico.

Este valor del ángulo de contacto tanto experimental como teórico del SiO₂ obtenido es debido a su hidrofobicidad presente entre el sustrato y el adsorbato.

El siguiente análisis es la comparación entre el sustrato de SiO₂ y el sustrato pasivado Si-H, empleando en ambos casos la adsorción de agua destilada para la medición del ángulo de contacto (Tablas 6.3.3 y 6.3.4), observándose una gran diferencia del ángulo de contacto entre estas muestras (tanto teórico como experimental), demostrando así que la técnica de pasivación de la superficie (sustrato) ha sido exitosa. El ángulo resultante se puede atribuir a las interacciones dispersivas presentes entre el sustrato pasivado de Si-H.

Al comparar los valores teóricos y experimentales del ángulo de contacto para muestras pasivadas, Si-H (Figuras 6.1.2.1a, 6.1.2.1b, 6.1.2.1c y 6.1.2.1d; Tablas 6.3.3 y 6.3.4), se encuentra una diferencia de valor menor a $8,0^\circ$. Basándonos en nuestros conceptos anteriormente mencionados, podemos mencionar indiscutiblemente que las fuerzas dispersivas en el sustrato pasivado están presentes, como también que el sustrato presenta una molécula apolar (en este caso: Si-H), favoreciendo la hidrofobicidad con un ángulo entre $80,0^\circ$ - $92,0^\circ$ (tanto teórico como experimental), indicándonos así que la metodología empleada en el trabajo experimental tiene un alto grado de certeza y confiabilidad.

El análisis de las monocapas auto-ensambladas con la molécula insaturada, 10-bromo-1-deceno, en la superficie pasivada previamente tratada, que al ser sometidas a un tratamiento térmico sobre la superficie pasivada da como resultado un haluro de alquilo enlazado al silicio de la superficie ($\text{Si-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-Br}$), cuyo valor de ángulo de contacto experimental (Figuras 6.1.3.1a, 6.1.3.1b, 6.1.3.1c y 6.1.3.1d) es cercano al teórico, con una variación menor de $10,0^\circ$ (Tablas 6.3.3 y 6.3.4), se puede predecir la presencia de una molécula apolar en el sustrato (1-bromo-decano enlazada al silicio).

Tanto el ángulo de contacto teórico como experimental, no es mayor a $90,0^\circ$, justificando así el carácter hidrofóbico que este sustrato presenta al interaccionar con el adsorbato líquido.

Es por eso que la monocapa auto-ensamblada formada por la molécula orgánica 10-bromo-1-deceno permite confirmar valores de ángulo de contacto experimental similar al obtenido por referencia al artículo publicado por Cohen y colaboradores ⁽²⁾, como también al considerar conceptos de energía libre que indican la presencia de fuerzas dispersivas, dando como resultado un valor entre $70,0^\circ$ - $90,0^\circ$, rango del cual se encuentran los valores experimentales obtenidos para el ángulo de contacto.

Analizando también la presencia del bromo en la cadena carbonada, se debe mencionar el efecto inductivo dado por el bromo en la molécula orgánica enlazada covalentemente a la superficie de silicio, formando una monocapa auto-ensamblada por reacción radicalaria del 10-bromo-1-deceno en la superficie pasivada, que vendría a ser un factor determinante en el descenso del ángulo, tal como se tiene como referencia en el trabajo realizado por Cohen y colaboradores ⁽²⁾.

La influencia de este grupo aceptor de electrones en el enlace polar C-Br crea en la molécula un dipolo permanente. Este dipolo influye en el enlace C-C adyacente que también se polariza en el sentido de desplazar la densidad de carga electrónica hacia el bromo, con lo que el carbono adyacente adquiere también un déficit (+) en la densidad de carga parcial, y así sucesivamente, originando un descenso en el valor del ángulo de contacto.

El último análisis, correspondiente a la superficie pasivada por monocapas auto-ensambladas térmicamente por la molécula insaturada, 11-bromo-1-undeceno, resulta en

un haluro de alquilo enlazado al silicio de la superficie ($\text{Si-C}_{11}\text{H}_{22}\text{-Br}$), cuyo valor de ángulo experimental (Figuras 6.1.4.1a, 6.1.4.1b, 6.1.4.1c y 6.1.4.1d) es cercano al teórico, con una variación menor de $6,0^\circ$ (Tablas 6.3.3 y 6.3.4), con lo que se verifica así la presencia de una molécula polar en el sustrato (1-bromo-undecano enlazada al silicio).

La comparación de los valores de ángulo de contacto de la cadena carbonada, como la molécula apolar undecano, y la molécula del haluro de alquilo, presentan un valor teórico no mayor a $90,0^\circ$ (Tabla 6.3.3), verificando así la hidrofobicidad que presenta en la superficie. Con lo cual podemos considerar que la monocapa formada con la molécula 11-bromo-1-undeceno tiene una tendencia muy parecida a los valores teóricos de ángulo de contacto obtenidos de la ecuación de Fowkes, mostrados en la Tabla 6.3.3, verificando de esta manera que la acción de fuerzas dispersivas presentes da como consecuencia un valor entre $70,0^\circ$ - $90,0^\circ$ (Figuras 6.1.4.1a, 6.1.4.1b, 6.1.4.1c y 6.1.4.1d).

Gracias al efecto inductivo presente por el bromo en la monocapa formada con la 11-bromo-1-undeceno, se observa un descenso del ángulo. Lo mismo sucede al depositar la monocapa formada por 10-bromo-1-deceno^(2, 57).

La diferencia entre la monocapa formada entre el 10-bromo-1-deceno y 11-bromo-1-undeceno no es realmente muy marcada, pero se puede asignar rangos de ángulo de contacto diferentes entre uno y otro: entre $70,0^\circ$ - $72,0^\circ$ para 10-bromo-1-deceno, y $72,0^\circ$ - $75,0^\circ$ para 11-bromo-1-undeceno. Cabe resaltar, contemplando que la superficie tiene algunas imperfecciones físicas, que es probable que no se haya adherido la molécula orgánica en algunos sitios de la superficie dañada.

8. CONCLUSIONES

- Se comprobó que la aplicación del método de Fowkes es válida para predecir y justificar la termodinámica de la reacción de funcionalización de haluros de alquilo sobre superficies de silicio, tal como lo muestra los cálculos realizados por Fowkes y Young, la caracterización por medición de ángulo de contacto y la caracterización por AFM.
- Se verificó que el ángulo de contacto teórico calculado por el método de Fowkes tiene una tendencia muy similar al resultado obtenido del ángulo de contacto experimental de las muestras tanto pasivadas (Si-H, Si-C₁₀H₂₀-Br y Si-C₁₁H₂₂-Br) como no pasivadas (SiO₂) según se muestra en la Tabla 6.3.3.
- Al comparar el ángulo de contacto de agua sobre cada superficie dispersiva como no dispersiva (Si-H, Si-C₁₀H₂₀-Br y Si-C₁₁H₂₂-Br) su variación respecto al valor calculado teóricamente era menor a 10°, la cual indica su alto grado de confiabilidad en el diseño de las monocapas hechas en la superficie de silicio Si(100). Esta variación es mucho menor que la diferencia de ángulo sobre SiO₂, 40,0°.
- El ángulo de contacto de la gota de agua entre 83,0°-86,0° muestran la presencia de una superficie Si-H (pasivada), lo cual indica una alta hidrofobicidad (entre la superficie Si-H pasivada y el agua), muy probablemente debido a la ausencia de interacciones por puente de hidrógeno.
- El ángulo de contacto de la gota de agua entre 71,0°-75,0° sobre la superficie pasivada en presencia de moléculas orgánicas (1-bromo-decano o 1-bromo-undecano) indica una mayor hidrofobicidad entre el agua y la cadena alquílica auto-ensamblada sobre la superficie de silicio.
- Las monocapas de bromuros alquílicas en la superficie de silicio tienden a formar un empaquetamiento ordenado (según los resultados de AFM de las Figuras 6.2.3.1 - 6.2.3.6 y Figuras 6.2.4.1 - 6.2.4.6) que resulta de una adsorción energéticamente favorable como indica los valores de energía libre superficial (según Tabla 6.3.1 y las imágenes del ángulo de contacto en la formación de las monocapas orgánicas en la superficie de silicio: Si-C₁₀H₂₀-Br y Si-C₁₁H₂₂-Br de las Figuras 6.1.3.1a - 6.1.3.1d y 6.1.4.1a - 6.1.4.1d, respectivamente), y con alto grado de repulsión entre la cadena orgánica y el sustrato de silicio resultando valores de ángulo de contacto entre 71,4° y 75,15° (según Tabla 6.3.3), que es confirmado por el análisis de la superficie por AFM y ángulo de contacto.
- Se ha confirmado mediante el ángulo de contacto y AFM, la presencia de monocapas alquílicas de Br-terminadas con una activación térmica menor (180°C - 200°C) y con

condiciones de protección atmosférica menos exigentes que las reportadas por Cohen y colaboradores, realizadas a temperatura de 200°C, (previamente, las moléculas orgánicas fueron secadas toda la noche en alto vacío: 10⁻¹ torr y 30°C) y bajo atmósfera de Ar.

- La protección atmosférica anterior fue suficiente gracias a que previamente se había logrado un buen tratamiento de pasivación, por terminación con hidruros, que conduce luego a una fácil modificación hacia la monocapa de cadenas de bromo-alquílicas.
- Las imágenes topográficas por AFM muestran que las moléculas orgánicas (C₁₀H₂₁Br y C₁₁H₂₃Br) forman manchas características de poros y grietas sobre una superficie irregular, a diferencia de la superficie de silicio previamente terminada con hidruros (Si-H), según Figuras 6.2.3.1 - 6.2.3.6, 6.2.4.1 - 6.2.4.6 y 6.2.2.1 - 6.2.2.6, respectivamente.
- La topografía y las imágenes de fricción de los sustratos con monocapas orgánicas son medidas por el AFM que no logran confirmar la presencia de nano-estructuras de forma y tamaño concordante con modelos de confinamiento cuántico.
- La elección de las moléculas alquílicas bromadas para la formación de las monocapas orgánicas es debido a que el bromo es un excelente grupo saliente para las reacciones de sustitución nucleofílica, pudiendo generar modificaciones químicas. La formación de una monocapa de calidad de buen recubrimiento en la superficie se ve favorecida también por el tamaño del bromo que es comparado con los grupos metílicos.

9. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Zhang, X. G. (2001). *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York: Kluwer Academic. Recuperado de ftp://ftp.mfa.kfki.hu/user/fekete/JMM/Electrochemistry_of_Silicon_and_Its_Oxide.pdf
- 2) Cohen, Y. S., Vilan, A., Ron, I., & Cahen, D. (2009). Hydrolysis improves packing density of bromine-terminated alkyl-chain, silicon-carbon monolayers linked to silicon. *J. Phys. Chem. C*, *113*(15), 6174–6181. doi: 10.1021/jp9006125
- 3) Midwood, K. S., Carolus, M. D., Danahy, M. P., Schwarzbauer, J. E., & Schwartz, J. (2004). Easy and efficient bonding of biomolecules to an oxide surface of silicon. *Langmuir*, *20*(13), 5501–5505. doi: 10.1021/la049506b
- 4) Honeyman, B., Bedzyk, M., Hersam, M., Jin, H., & Kinser, C. R. (2005). Stability study of self-assembled monolayers on silicon (111). *Nanoscape*, *2*, 89–95. Recuperado de <http://www.nu-nanoscape.org/Vol2/11-Honeyman.pdf>
- 5) Torres-Costa, V., & Martín-Palma, R. J. J. (2010). Application of nanostructured porous silicon in the field of optics. *Journal of Materials Science*, *45*(11), 2823–2838. doi: 10.1007/s10853-010-4251-8
- 6) Más Montoya, M. (2015). *Síntesis de Nuevos Sistemas Heteroacénicos y Estudio de sus Propiedades como Semiconductores Orgánicos para su Aplicación en Electrónica Molecular*. (Tesis doctoral). Facultad de Química de la Universidad de Murcia, Murcia, España. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10803/294275>
- 7) Liu, Ch., Li, Y., Lee, M. V., Kumatania, A., & Tsukagoshi, K. (2013). Self-assembly of semiconductor/insulator, interfaces in one-step spin coating: a versatile approach for organic field-effect transistors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *15*(21), 7917–7933. doi: 10.1039/C3CP44715D
- 8) Sieval, A. B., Demirel, A. L., Nissink, J. W. M., Linford, M. R., Van der Maas, J. H., De Jeu, W. H., Zuilhof, H., & Sudhölter, E. J. R. (1998). Highly stable Si-C linked

- functionalized monolayers on the silicon (100) surface. *Langmuir*, 14(7), 1759–1768. doi: 10.1021/la971139z
- 9) Juarez, M., Soria, F., Patrino, E., & Paredes-Olivera, P. (2008). Influence of subsurface oxidation on the structure, stability and reactivity of grafted Si(111) surfaces. *M. J. Phys. Chem. C*, 112(38), 14867–14877. doi: 10.1021/jp711307p
- 10) Sieval, A. B., Huisman, C. L., Schönecker, A., Schuurmans, F. M., Van Der Heide, A. S. H., Goossens, A., Sinke, W. C., Zuilhof, H., & Sudhölter, E. J. R. (2003). Silicon surface passivation by organic monolayers: minority charge carrier lifetime measurements and Kelvin probe investigations. *J. Phys. Chem. B*, 107(28), 6846–6852. doi: 10.1021/jp034314v
- 11) Sieval, A. B., Vleeming, V., Zuilhof, H., & Sudhölter, E. J. R. (1999). An improved method for the preparation of organic monolayers of 1-alkenes on hydrogen-terminated silicon surface. *Langmuir*, 15(23), 8288–8291. doi: 10.1021/la9904962
- 12) Thissen, P., Seitz, O., & Chabal, Y. J. (2012). Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon. *Progress in Surface Science*, 87(9–12), 272–290. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2012.10.003>
- 13) Sieval, A. B., Linke, R., Heij, G., Meijer, G., Zuilhof, H., & Sudhölter, E. J. R. (2001). Amino-terminated organic monolayers on hydrogen-terminated silicon surfaces. *Langmuir*, 17(24), 7554–7559. doi: 10.1021/la010484s
- 14) Ishizaki, T., Saito, N., Sunhyung, L., Ishida, K., & Osamu, T. (2006). Study of alkyl organic monolayers with different molecular chain lengths directly attached to silicon. *Langmuir*, 22(24), 9962–9966. doi: 10.1021/la052342u
- 15) Linford, M. R., Fenter, P., Eisenberger, P. M., & Chidsey, Ch. E. D. (1995). Alkyl monolayers on silicon prepared from 1-alkenes and hydrogen-terminated silicon. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(11), 3145–3155. doi: 10.1021/ja00116a019
- 16) Pauling, L. (1980). The nature of silicon-oxygen bonds. *American Mineralogist*, 65(3–4), 321–323. Recuperado de http://rruff.info/doclib/am/vol65/AM65_321.pdf

- 17) Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1980). *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons. Recuperado de http://glearning.tju.edu.cn/pluginfile.php/74331/mod_resource/content/0/%E5%8F%82%E8%80%83%E4%B9%A6/Electrochemical_methods_2ed_2001_-_Bard_Faulkner.pdf
- 18) Adamson, A. W. (1967). *Physical chemistry of surfaces*. New York: John Wiley & Sons Inc. Recuperado de http://www.uni-ulm.de/physchem-praktikum/media/literatur/Physical_Chemistry_Of_Surfaces_%28Adamson,_Gast_,_6Ed,__Wiley,_1997%29.pdf
- 19) Godínez, L. A. (1999). Substratos modificados con monocapas autoensambladas: dispositivos para fabricar sensores y estudiar procesos químicos y fisicoquímicos interfaciales. *Revista de la Sociedad Química de México*, 43(6), 219–229. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/475/47543608.pdf>
- 20) García-Raya, D. (2009). *Monocapas autoensambladas (SAMs) y nanopartículas metálicas (MPCs) como elementos en la arquitectura de interfases funcionales*. (Tesis de doctorado). Universidad de Córdoba, Córdoba, España. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10396/2356>
- 21) Houssa, M., Autran, J. L., Heyns, M. M., & Stesmans, A. (2003). Model for defect generation at the Si(100)/SiO₂ interface during electron injection in MOS structures. *Applied Physics Letters*, 81(4), 709–711. doi: 10.1063/1.1496146
- 22) Daza Millone, M. A. (2006). *Monocapas autoorganizadas sobre metales: Adsorción no específica de moléculas bioactivas y su aplicación en el desarrollo de biosensores*. (Tesis de pregrado). Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de la Plata, La Plata, Argentina. Recuperado de <http://docplayer.es/14627277-Monocapas-autoorganizadas-sobre-metales.html>
- 23) Salomon, A., Böcking, T., Gooding J. J., & Cahen, D. (2006). How important is the interfacial chemical bond for electron transport through alkyl chain monolayers? *Nano Letters*, 6(12), 2873–2876. doi: 10.1021/nl062089y

- 24) Jin, H., Kinser, C. R., Bertin, P. A., Kramer, D. E., Libera, J. A., Hersam, M. C., Nguyen, S. T., & Bedzyk, M. J. (2004). X-ray studies of self-assembled organic monolayers grown on hydrogen-terminated Si(111). *Langmuir*, 20(15), 6252-6258. doi: 10.1021/la0496690
- 25) Sieval, A. B., Van dem Hout, B., Zuilhof, H., & Sudhölter, E. J. R. (2001). Molecular modeling of covalently attached alkyl monolayers on the hydrogen-terminated Si(111) surface. *Langmuir*, 17(7), 2172–2181. doi: 10.1021/la001494g
- 26) Adib Ibrahim, M., Mat Teridi, M. A., Ludin, N. A., Sepeai, S., Sopian, K., Alderman, N., Danos, T., & Markvart, T. (2013). Stability Study of Alkyl Monolayers Directly Attached to Si(111) Surface for Solar Cells Application. En Zaharim, A., & Sopian, K. (Eds.), *Latest Trends in Renewable Energy and Environmental Informatics* (316–322). Kuala Lumpur: WSEAS Press. Recuperado de <http://www.wseas.us/e-library/conferences/2013/Malaysia/RESEN/RESEN-51.pdf>
- 27) Atkins, P., & De Paula, J. (2009). *Elements of physical chemistry*. New York: Oxford University Press. Recuperado de http://www.kinetics.nsc.ru/chichinin/books/Chem_Phys/Atkins09.pdf
- 28) Nave, C. R. (2016). Band theory of solids. Department of Physics and Astronomy, Georgia State University, Atlanta, Georgia, Estados Unidos. Recuperado de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/band.html>
- 29) Arafat, A., & Daous, M. (2011). Silicon and Silicon-related Surfaces for Biosensor Applications. En Somerset, V. (Ed.), *Environmental Biosensors* (171–192). Rijeka, Croatia: InTech. Recuperado de http://cdn.intechopen.com/pdfs/16452/InTech-Silicon_and_silicon_related_surfaces_for_biosensor_applications.pdf
- 30) Ciampi, S., Harper, J. B., & Gooding, J. J. (2010). Wet chemical routes to the assembly of organic monolayers on silicon surfaces via the formation of Si–C bonds: surface preparation, passivation and functionalization. *Chemical Society Reviews*, 39(6), 2158–2183. doi: 10.1039/b923890p
- 31) Yaffe, O., Ely T., Har-Lavan, R., Egger, D. A., Johnston, S., Cohen, H., Kronik, L., Vilan, A., & Cahen, D. (2013). Effect of molecule–surface reaction mechanism on the electronic

- characteristics and photovoltaic performance of molecularly modified Si. *J. Phys. Chem. C*, 117(43), 22351–22361. doi: 10.1021/jp4027755
- 32) Folkers, J. P., Laibinis, P. E., & Whitesides, G. M. (1992). Self-assembled monolayers of alkanethiols on gold: Comparisons of monolayers containing mixtures of short- and long-chain constituents with methyl and hydroxymethyl terminal groups. *Langmuir*, 8(5), 1330–1341. doi: 10.1021/la00041a015
- 33) Żenkiewicz, M. (2007). Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24(1), 137–145. Recuperado de <https://pdfs.semanticscholar.org/da14/18a85ba9a47e3009e345007e3096fba4c0f0.pdf>
- 34) Rulison, Ch. (1999). *So you want to measure Surface Energy?* (Report No. TN306e). Recuperado 15 de enero, 2017, de Krüss Advancing your Surface Science: https://www.kruss.de/fileadmin/user_upload/website/literature/kruss-tn306-en.pdf
- 35) Subedi, D. P. (2011). Contact angle measurement for the surface characterization of solids. *The Himalayan Physics*, 2(2), 1–4. Recuperado de <http://www.nepjol.info/index.php/HP/article/viewFile/5201/4327>
- 36) Laboratories 2 & 3. Contact angles and surface energies. (No date). Recuperado 15 de enero, 2017, de <https://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem419/cem419exp3.pdf>
- 37) Fowkes, F. M. (1964). Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*, 56(12), 40–52. doi: 10.1021/ie50660a008
- 38) Rogowska, R. (2006). Surface free energy of thin-layer coatings deposited by means of the arc-vacuum method. *Maintenance Problems* 2. 193–203. Recuperado de <http://www.bg.utp.edu/plartpe22006pe22006193204>
- 39) Kaelble, D. H. (2008). Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. *The Journal of Adhesion*, 2(2), 66–81. doi: 10.1080/0021846708544582
- 40) Owens, D. K., & Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal Applied Polymer Science*, 13 (8), 1741–1747. doi: 10.1002/app.1969.070130815

- 41) Butt, H., Cappella, B., & Kappl, M. (2005). Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59(1-6), 1–152. doi: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003
- 42) Hernández, E. G. (2012). Los nanosensores en el microscopio de fuerza atómica. *Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica*, 10(1), 1845–1856. Recuperado de: <http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx/10nr1/10Final.pdf>
- 43) Marrese, M., Guarino, V., & Ambrosio, L. (2017). Atomic force microscopy: a powerful tool to address scaffold design in tissue engineering. *Journal of functional biomaterials*, 8(1), 7, 1–20. doi: 10.3390/jfb8010007
- 44) Sánchez, C., Arroyave, M., & Devia, A. (2002). Procesamiento por software de imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica. *Revista Colombiana de Física*, 34(1), 173–176. Recuperado de http://revcolfis.org/publicaciones/vol34_1/articulos/pdf/3401173.pdf
- 45) Bining, G., Quate, C. F., & Gerber, Ch. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9), 930–933. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- 46) Nanosurf AG. (2007). *Operating Instructions easyScan 2 AFM Version 1.6*. Switzerland: Nanosurf AG. Recuperado de https://www.usna.edu/Users/physics/vanhoy/_files/SP425/LabDocs/STM/Installation%20CD/Manuals/easyScan%20%20AFM%20Operating%20Instructions.pdf
- 47) Schreiber, F. (2000). Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 65(5-8), 151–256. doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(00)00024-1)
- 48) Sieval, A. B. (2001). *Covalently bound organic monolayers on hydrogen-terminated silicon surfaces*. (Tesis doctoral). Wageningen University, Wageningen, the Netherlands. Recuperado de <http://edepot.wur.nl/197091>
- 49) De Smet, L. C. P. M. (2006). *Covalently bound organic monolayers on silicon surfaces. Visible light attachment, characterization, and electrical properties*. (Tesis doctoral). Wageningen University, Wageningen, the Netherlands. Recuperado de <http://edepot.wur.nl/121763>

- 50) Sieval, A. B., Opitz, R., Maas, H. P. A., Schoeman, M. G., Meijer, G., Vergeldts, F. J., Zuilhof, H., & Sudhölter, E. J. R. (2000). Monolayers of 1-alkynes on the H-terminated Si(100) surface. *Langmuir*, *16*(26), 10359–10368. doi: 10.1021/la001109n
- 51) Janssen, D., De Palma, R., Verlaak, S., Hermans, P., & Dehaen, E. (2006). Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide. *Thin Solid Films*, *515*(4), 1433–1438. doi: 10.1016/j.tsf.2006.04.006
- 52) Švab, I., Musil, V., & Leskovic, M. (2005). The adhesion phenomena in polypropylene/wollastonite composites. *Acta Chimica Slovenica*, *52*(3), 264–271. Recuperado de <http://acta-arhiv.chem-soc.si/52/52-3-264.pdf>
- 53) Jasper J. J. (1972). The surface tension of pure liquid compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *1*(4), 841–1009. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3253106>
- 54) Faber, E. J. (2006). *Toward the hybrid organic semiconductor FET (HOSFET)-Electrical and electrochemical characterization of functionalized and unfunctionalized, covalently bound organic monolayers on silicon surfaces*. (Tesis doctoral). Research Institute at the University of Twente, Enschede, the Netherlands. Recuperado de <https://ris.utwente.nl/ws/portalfiles/portal/6042036>
- 55) Cattaruzza, F. (2006). *Functionalization of silicon surfaces for sensor applications*. (Tesis PhDoctoral). University of Rome La Sapienza, Rome, Italy. Recuperado de <http://padis.uniroma1.it/bitstream/10805/793/1/CattaruzzaFabrizio146.pdf>
- 56) Adamkiewicz, M. (2013). *Self-Assembled monolayers on silicon – deposition and surface chemistry*. (Tesis PhDoctoral). University of St Andrews, Scotland, United Kingdom. Recuperado de <https://research-repository.st-andrews.ac.uk/handle/10023/3938>
- 57) Gotoh, R., & Takenaka, T. (1961). Inductive effect of polar substituents on carbon-hydrogen stretching vibrations of aliphatic hydrocarbons. *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*, *39*(3), 202–214. doi: http://doi.org/10.1246/nikkashi1948.81.10_1504

10. ANEXOS

ANEXO 1: EQUIPO DE MEDICIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO

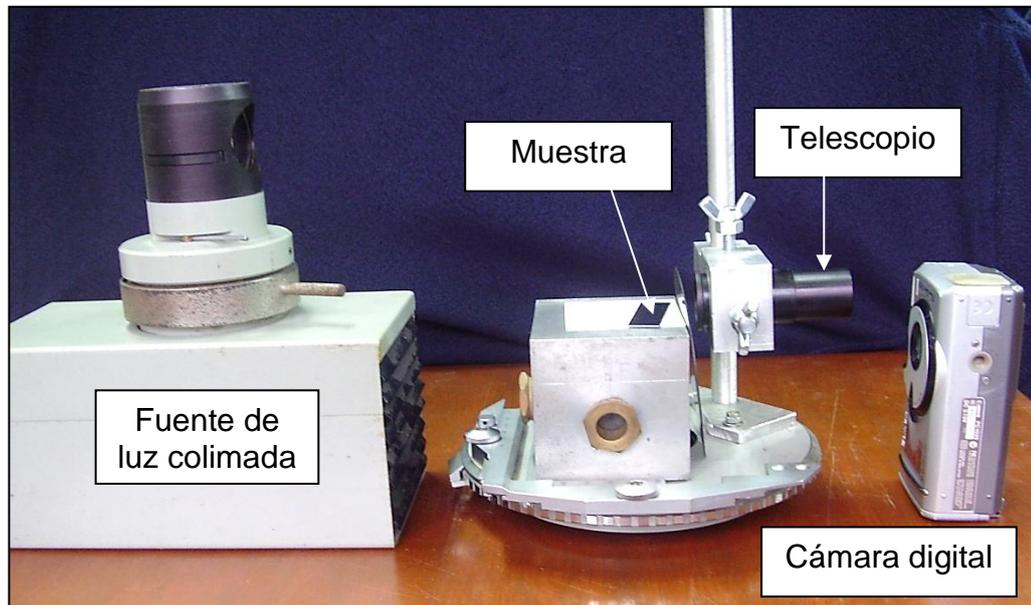


Figura A.1: Vista frontal del equipo de medición de ángulo de contacto usado en el trabajo experimental.

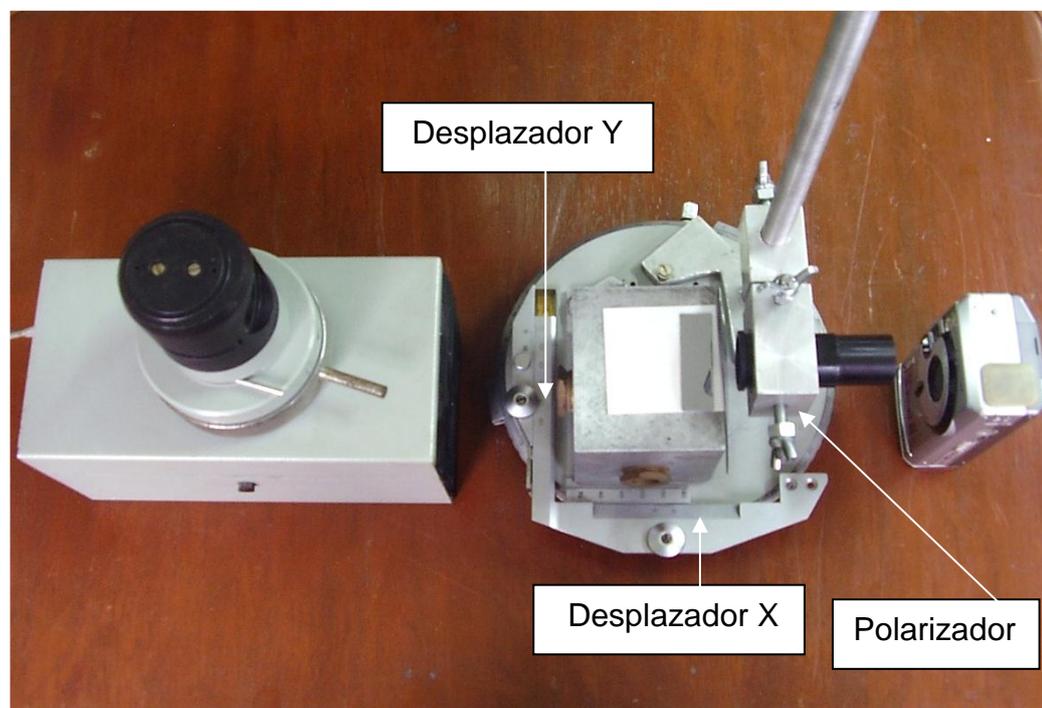


Figura A.2: Vista superior del equipo de medición de ángulo de contacto usado en el trabajo experimental.

Software desarrollado para la determinación del ángulo de contacto

El tratamiento de las imágenes del ángulo de contacto se realizó en MATLAB 7.0.

Paso 1:

El equipo mostrado en la Figura A se usa para obtener la imagen de la gota de agua en los sustratos.

Paso 2:

A la foto obtenida (de la gota) se le pasa el filtro de imágenes “imfilter”, definiendo mejor los contornos. Posteriormente, se usa el filtro de imágenes “sobel” para obtener solo los bordes de la imagen. Al final, se limpia la imagen en Microsoft® PAINT y se logra obtener sólo el borde de la gota.

Paso 3:

Con el MATLAB las imágenes se describen como una matriz donde cada píxel está asociado a un elemento de la matriz.

Gracias al uso del software, se logra unir los puntos del contorno de la gota, lo cual son ajustados a un polinomio de grado 8 obteniéndose así la ecuación de dicho polinomio, para que finalmente, se usen dichas ecuaciones hasta obtener los puntos de intersección, determinándose el ángulo formado por la recta de la superficie y la recta de la tangente al polinomio en cada punto de intersección.