

003473



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

241

**FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ANÁLISIS DE SUPERFICIES A BASE DE  
SILICIO A TRAVÉS DE ÁNGULOS  
DE CONTACTO**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL  
GRADO ACADÉMICO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
(CIENCIA DE MATERIALES)  
P R E S E N T A :  
**FILIBERTO RIVERA TORRES**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. RICARDO VERA GRAZIANO**

264679

**MEXICO, D.F. 1998**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **AGRADECIMIENTOS**

**Al Dr. *Ricardo Vera Graziano* por el trabajo de dirección en el desarrollo de este trabajo.**

**Al Dr. Stephen Muhl S. por sus observaciones que permitieron mejorar el contenido de lo aquí escrito y ser parte del jurado.**

**A los miembros del jurado: Dr. Armando Ortiz R., Dr. Enrique Sansores, Dr. Enrique Geffroy, Dr. Jesús Gracia F. , Dr. Víctor Castaño M. por sus valiosos comentarios y sugerencias.**

**A Araceli Ordoñez, Miguel Angel Canseco, Alfredo Maciel, Enrique Chávez, Mario Váldez, y en especial a la Dra. Pilar C. Ortega B. por su apoyo incondicional y amistad que me otorgan.**

**Al Instituto de Investigaciones de Materiales de La Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme hacer uso de sus instalaciones. Y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por los recursos brindados**

Con el cariño más grande  
El respeto infinito a ellos  
Por ser el cielo que llena mi existencia

A Alberto Xicohtécatl  
A Gonzalo Julián

Mi raíz, mi tronco, mis ramas  
Son ellos  
Con amor infinito a mis dos manantiales

A Don Luis Rivera Juárez  
A Doña María Felix Torres Ramírez

A la memoria de ti  
Niña del cielo  
Quién hoy te encuentras en el  
Camino de la eternidad  
Adornando las estrellas con tu presencia

A Rocío Antonia

A mis hermanos

Raquelita  
Don Marcial  
Don Luis  
Doña Luisa  
Lucerito  
Hilda  
Juli

# INDICE

<b>CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.- CONCEPTOS FISICOQUIMICOS SOBRE SUPERFICIES.....</b>	<b>3</b>
Ángulos de contacto ( $\theta$ ).....	3
Efecto del tamaño de gota en la medición de ángulos de contacto.....	5
Rugosidad.....	6
Heterogeneidad química de superficie.....	7
<b>2.2.- SILICONIZACIÓN DEL VIDRIO.....</b>	<b>8</b>
Superficies de polisiloxanos.....	8
Técnicas de siliconización .....	9
<b>2.3.- SEMICONDUCTORES A BASE DE SILICIO.....</b>	<b>10</b>
La fotoconductividad en semiconductores.....	12
Fotovoltaje de superficie.....	14
La doble capa electrica.....	14
Región espacial de cargas en el seno del semiconductor.....	17
<b>CAPÍTULO 3.- PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.- MATERIALES.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.- MÉTODOS DE FORMACIÓN DE SUPERFICIES DE SILICIO.....</b>	<b>23</b>
Películas de polidimetilsiloxano.....	23
Siliconización .....	24
Sustrato de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H).....	26
Sustrato de silicio cristalino (c-Si) .....	27
<b>3.3.- MÉTODOS DE ANÁLISIS .....</b>	<b>27</b>
Medición de ángulos de contacto .....	27
<b>3.4.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA INFORMACIÓN.....</b>	<b>31</b>

<b>CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.- SUPERFICIES DE VIDRIO Y SU SILICONIZACIÓN.....</b>	<b>34</b>
Efecto del tratamiento ácido en la superficie del vidrio .....	34
Efecto del tratamiento de la superficie de vidrio en la siliconización . . .	38
Efecto de la temperatura en la siliconización del vidrio .....	41
Análisis del tiempo de curado en la siliconización permanente .....	43
Análisis del efecto de la concentración y peso molecular del PDMS-OH.....	44
Análisis de la superficie por medio de SEM .....	46
<b>4.2.- DISCUSIÓN GENERAL SOBRE EFECTOS DEL         TRATAMIENTO ÁCIDO EN LA SILICONIZACIÓN .....</b>	<b>46</b>
<b>4.3.- SUPERFICIES DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO         (a-Si:H) Y SILICIO CRISTALINO (c-Si).....</b>	<b>49</b>
Estudios por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	49
Silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) .....	49
Silicio cristalino (c-Si) .....	50
Análisis por espectroscopía Auger .....	51
Análisis por microfotografía de alta velocidad.....	53
Análisis por medio de ángulos de contacto .....	54
Silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) .....	54
Silicio cristalino (c-Si) .....	58
<b>4.4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS EN SUPERFICIES DE a-Si:H y c-S.....</b>	<b>62</b>
Heterogeneidad química de superficie .....	62
Rugosidad de la superficie .....	63
Características de los filtros .....	64
Efecto de la energía incidente en la variación del ángulo de contacto generado sobre superficies de a-Si:H y c-Si con y sin capa de SiO <sub>2</sub> ..	64
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>77</b>

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
$\theta_A$	Ángulo de contacto en avance
$\theta_R$	Ángulo de contacto en recesión
$\theta_E$	Ángulo de contacto en el equilibrio
$\theta_H$	Histéresis del ángulo de contacto
$\theta'$	Ángulo de contacto nominal
a-Si:H	Silicio amorfo hidrogenado
c-Si	Silicio cristalino
PDMS	Polidimetilsiloxano
PDMS-OH	Polidimetilsiloxano terminado en silanol
SPV	Fotovoltage de superficie
$\mu$ l	microlitro, $1\mu\text{l}=1000\text{ ml}$
$\gamma_{LG}$	Tensión interfacial líquido-gas
$\gamma_{SL}$	Tensión interfacial sólido-líquido
$\gamma_{SG}$	Tensión interfacial sólido-gas
$\pi_e$	Presión de dispersión

$r_w$	Factor de rugosidad de Wenzel
$A_r$	Área real de una superficie
$A_n$	Área nominal de una superficie
$C_{liq}$	Capacitancia en el líquido
CHP	Capacitancia en la capa de Helmholtz-Perrin
$C_{tot}$	Capacitancia total
$C_{GC}$	Capacitancia en la capa de Gouy-Chapman
$C_{SC}$	Capacitancia en el semiconductor
OHP	Plano exterior de Helmholtz
IHP	Plano interior de Helmholtz
$X_x$	Distancia de transición entre capa compacta y difusa
$\psi_x$	Potencial de Volta a la distancia $x$ de la superficie
$\psi_s$	Potencial de superficie
$k$	Constante de Boltzman
$\epsilon$	Constante de permitividad
$\Delta\phi_s$	Caída de potencial de Garrett y Brattain
$\Delta\phi_{HP}$	Caída de potencial en el plano de Helmholtz-Perrin
$\Delta\phi_{GC}$	Caída de potencial en el plano de Gouy-Chapman
UHP	Ultra alta pureza

ADI	Agua deionizada
VNT	Vidrio no tratado
VR1	Vidrio de referencia 1
VR2	Vidrio de referencia 2
VNTS	Vidrio no tratado y siliconizado
VTS	Vidrio tratado y siliconizado
VNTS-PC	Vidrio no tratado y siliconizado posteriormente curado
VNTS-PC-PL	Vidrio no tratado y siliconizado, posteriormente curado y lavado
VTS-PC-PL	Vidrio tratado y siliconizado y posteriormente curado y lavado
Mw	Peso molecular promedio por peso
kPa	Kilopascal
$\sigma$	Conductividad eléctrica
$\sigma$	Desviación típica
Eabs	Error absoluto
Q	Solución ácida de ataque (HF al 5% preparada con agua deionizada)
P	Solución ácida de ataque (15 partes de HF al 49%, 10 partes de HNO <sub>3</sub> al 70% y 300 partes de agua deionizada)

## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Las superficies de los sólidos presentan características únicas tales como rugosidad, carácter hidrofílico e hidrofóbico, adsorción y otras que se manifiestan de manera diferente a las del bulto como acumulación o transporte de cargas eléctricas, y heterogeneidad química. El ángulo de contacto que forma la gota o el menisco de un líquido en contacto con el sólido permite analizar esas características (1,2).

Esta técnica es muy antigua pero constituye una herramienta excelente en la caracterización fisicoquímica de superficies, la tecnología actual ha permitido disminuir la incertidumbre de las mediciones del ángulo de contacto.

El método de análisis involucra la medición de ángulos de contacto de avance  $\theta_A$  y de recesión  $\theta_R$ , y la determinación del ángulo de contacto de equilibrio  $\theta_E$ , así como la histéresis del ángulo de contacto  $\theta_H$  (3,4). Se utilizan otras técnicas como las microscopías óptica y electrónica (SEM), sirven para analizar la morfología de la superficie y la presencia de partículas contaminantes, la espectroscopía Auger se usa para determinar elementos químicos en la superficie de la muestra, el análisis microfotográfico en alta velocidad para analizar la dinámica de una gota de líquido sobre un sustrato y observar la variación del ángulo de contacto por diversos efectos, para complementar el análisis.

Este trabajo se inició con el estudio de la preparación y caracterización de recubrimientos de polisiloxanos con el propósito de obtener superficies homogéneas con el mínimo de asperezas y químicamente estables. Habiéndose logrado el objetivo y observado la sensibilidad del ángulo de contacto con pequeñas variaciones en las características de las superficies estudiadas, surgió la idea de usar el método desarrollado para determinar el efecto de la energía luminosa, sobre los ángulos de contacto de gotas de agua en contacto con los semiconductores silicio amorfo (a-Si:H) y silicio cristalino (c-Si).

En el siguiente capítulo se resumen los conceptos relevantes relacionados con el ángulo de contacto, las superficies de polidimetilsiloxano (PDMS) soportadas sobre vidrio, y aspectos básicos sobre semiconductores a base de silicio, haciendo énfasis en las características superficiales de estos materiales y en la generación de cargas eléctricas (fotovoltaje de superficie).

Los resultados del ángulo de contacto en semiconductores son interpretados con base en el modelo de la doble capa eléctrica (iónica) en una solución sobre un semiconductor, propuesto por Bockris, Denavathan y Muller<sup>49</sup> y al modelo de la capa eléctrica difusa en el interior de un semiconductor propuesto por Garret y Brattain.

Los resultados se interpretan con mayor confiabilidad debido a la inserción en los mismos de la incertidumbre experimental,  $\sigma$ . Los valores de  $\sigma$ , son el resultado de un fuerte control de las variables experimentales que más impactan los resultados, como son rugosidad y heterogeneidad química de la superficie sólida, temperatura y pureza química del líquido de prueba.

Los métodos usados en la preparación de las superficies ya mencionadas, así como las técnicas empleadas para su análisis se presentan en el capítulo 3.

Los resultados se presentan y discuten en el capítulo 4. Se analizan los efectos de técnicas y condiciones de preparación de superficies, incluyendo la limpieza de las mismas. Con respecto a los recubrimientos de polisiloxano soportados en vidrio se discute el efecto del peso molecular de oligómeros y polímeros en las características de las superficies.

Respecto a los semiconductores de silicio se encontró un efecto no reportado anteriormente, y que es la dependencia del ángulo de contacto del agua con el fotovoltaje de superficie generado por la energía de un haz de luz casi monocromática que incide sobre el semiconductor. Hasta donde hemos consultado, la determinación de ángulos de contacto no se ha usado antes para estudiar el efecto de la longitud de onda en semiconductores. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que esta técnica es lo suficientemente sensible para correlacionar los cambios del ángulo de contacto en función de la longitud de onda del haz incidente. También se observó que al remover la capa de óxido nativo se altera significativamente la forma en que varían los ángulos de contacto con la iluminación.

## CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

### 2.1. CONCEPTOS FISICOQUÍMICOS SOBRE SUPERFICIES

En este capítulo se presentan los conceptos fisicoquímicos de superficies relacionados con el estudio de interfaces sólido-líquido-vapor por medio de ángulos de contacto. Se revisan algunos conceptos de recubrimientos a base de polidimetilsiloxanos, soportados en vidrio, y se presentan los conceptos fundamentales relacionados con el fotovoltaje de superficie generado sobre un semiconductor, dicha interpretación se hace a partir del modelo de la doble capa eléctrica (iónica) generada en la solución sobre el semiconductor y la capa eléctrica difusa generada en el volumen interno del semiconductor.

#### Ángulos de contacto ( $\theta$ )

Al depositar una pequeña cantidad de un líquido (de 4 a 20  $\mu$ l), sobre una superficie plana y horizontal de un sólido, pueden ocurrir dos eventos: que el líquido se adsorba en el sólido o que permanezca en la superficie. En este último caso el líquido puede extenderse espontáneamente sobre la superficie (mojado o humectación espontánea), o adquirir la forma de una gota, a la que se le puede medir el llamado ángulo de contacto  $\theta$  que se forma en la interfaz sólido-líquido (figura 2.1).

Se sabe que la humectación depende tanto de la estructura física y química de la superficie como de la composición química del líquido (5,6). Se dice que el líquido humecta espontáneamente una superficie, cuando el ángulo de contacto es menor a  $10^\circ$  (grados angulares). Con este criterio se puede determinar el carácter hidrofóbico, hidrofílico, oleofóbico, y oleofílico de una superficie en términos del grado de humectación (1,2,3,4).

Hay dos formas de medir el ángulo de contacto  $\theta$ : cuando el líquido está en reposo (2) y cuando está en movimiento (7,8,9). Aquí nos referimos a la primera. Son varias las técnicas estáticas para medir los ángulos de contacto; Por ejemplo: gotas o bulbos en reposo, método del bulbo cautivo y método de Newman. En general, se busca que las mediciones tengan una incertidumbre de  $\pm 1^\circ$ . Para obtener resultados reproducibles de  $\theta$  es imprescindible controlar la composición de la atmósfera, la presión, y la temperatura y evitar la contaminación de la superficie y del líquido. Los métodos más comunes para medir ángulos de contacto se reportan en las referencias (1,2,5,6). Para mejorar la precisión en la medición de  $\theta$ , recientemente se ha utilizado la medición por procesamiento de imágenes.

El ángulo de contacto, es el resultado de un balance entre las fuerzas cohesivas del líquido y las adhesivas entre el líquido y el sólido, además de las hidrostáticas (1,5); las fuerzas se pueden expresar en términos de tensiones interfaciales sólido-líquido, líquido-vapor y sólido-vapor como se muestra en la figura 2.1.

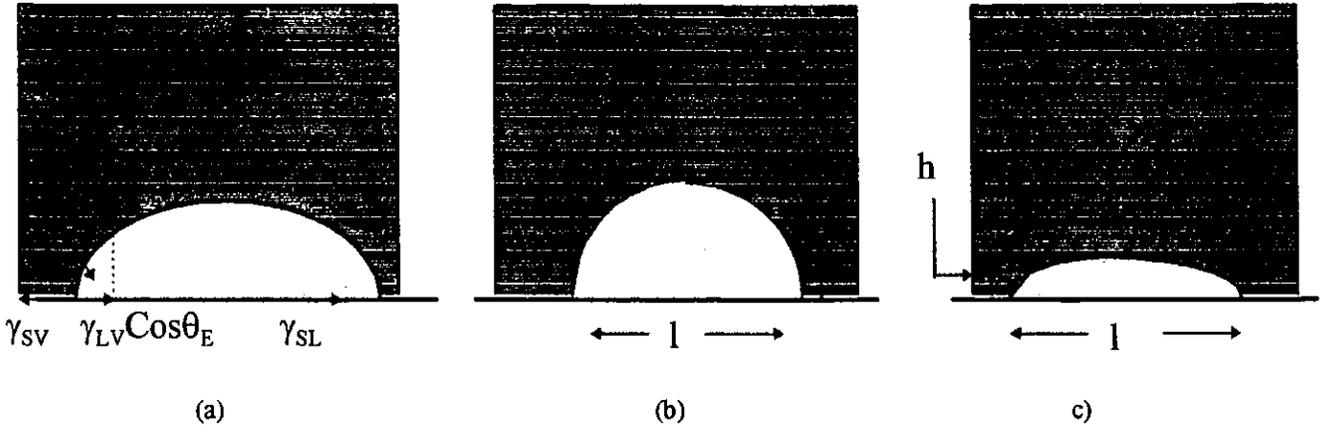


Figura 2.1. Ángulos de contacto entre las fases sólida (S), líquida (L) y vapor (V). En 2.1.a se indica el balance de fuerzas en una gota de líquido sobre una superficie ideal, se señalan las tensiones interfaciales sólido-vapor  $\gamma_{SV}$ , sólido-líquido  $\gamma_{SL}$  y líquido-vapor  $\gamma_{LV}$ , el ángulo de contacto en equilibrio  $\theta_E$ , en 2.1.b se muestra que no hay mojado espontáneo y en 2.1.c se presenta un mojado espontáneo  $\theta < 10^\circ$  (5).

Young (5,10,11), definió  $\theta$  en términos de las fuerzas que participan en la interacción sólido-líquido-vapor en condiciones de equilibrio. Con base en las tensiones interfaciales en el plano de la superficie sólida (ver figura 2.1.b):

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_E - \gamma_{SV} = 0. \quad 2.1$$

Donde  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  y  $\gamma_{SV}$  son las tensiones interfaciales sólido-líquido, líquido vapor y sólido-vapor respectivamente.

Desde el punto de vista termodinámico esta ecuación describe el ángulo de contacto a temperatura constante en una superficie ideal (isotrópica, sin rugosidad y rígida) y es independiente del volumen de gota. Generalmente las superficies reales tienen rugosidad y presentan cierta heterogeneidad química (12). La variedad y complejidad de las superficies reales necesitan esencialmente de un marco de referencia, lo que servirá para establecer los diferentes tipos de desviaciones al caso ideal reflejado en las mediciones de  $\theta$  (13).

polaridad, viscosidad, estructura química, punto de ebullición, etc. La fase gaseosa que rodea el sistema sólido-líquido es determinante por su capacidad de adsorción en las fases líquida y sólida (5,13). Otras condiciones también determinan los resultados, tales como: el efecto que tiene el tamaño de gota en el ángulo de contacto, la temperatura, la rugosidad y la presión de dispersión en el equilibrio  $\pi_e$  ( $\pi_e$ , es la presión que ejerce una capa de líquido monomolecular que se condensa en la superficie del sólido y que sirve de barrera para que la gota no se disperse fácilmente sobre el sustrato cuando se ha establecido un equilibrio en el sistema S-L-V), etc. (5,12,13,14,16).

El ángulo de contacto en avance,  $\theta_A$ , es aquel que se forma justamente después de aumentar ligeramente el volumen de una gota sobre la superficie del sólido, es decir no humectada previamente. Mientras que el ángulo de contacto en recesión,  $\theta_R$ , es aquél que se forma inmediatamente después de haber disminuido el volumen de la gota sobre la superficie; el ángulo de contacto en el equilibrio,  $\theta_E$ , es obtenido por la relación:

$$\theta_E = (\theta_A + \theta_R)/2 . \quad 2.2$$

Wolfram y Faust proponen la ecuación 2.3:

$$\cos \theta_E = (\cos \theta_A + \cos \theta_R) / 2 r_w . \quad 2.3$$

Donde  $r_w$  es el factor de rugosidad de Wenzel que se explica más adelante (5).

En general se observa que  $\theta_A > \theta_R$ , excepto en sólidos ideales, donde  $\theta_A = \theta_R$ . Es decir en las superficies reales se observa un fenómeno de histéresis en el ángulo de contacto  $\theta_H$ , el que se define como:

$$\theta_H = \theta_A - \theta_R \quad 2.4$$

### **Efecto del tamaño de gota en la medición de ángulos de contacto**

Good y Koo (14) encontraron la dependencia del ángulo de contacto con el tamaño de la gota durante mediciones de ángulos de contacto en películas de polímeros orientados. Demostraron que la histéresis,  $\theta_H$ , (ec. 2.4) es una función del volumen que ocupa la gota y de la rugosidad de la superficie. A volúmenes mayores a 16  $\mu\text{l}$  la gota depositada en la superficie tiende a deformarse, experimentando un aplastamiento por

efecto de su propio peso (14,15). Este efecto altera el valor del ángulo de contacto en equilibrio.

## Rugosidad

El grado de rugosidad de una superficie depende entre otros factores, de los procesos para formar el sólido, y de los que se den a las superficies (pulido, tratamiento químico de limpieza, etc.) Los picos y valles microscópicos de una superficie rugosa, actúan como barreras de energía para el movimiento de una gota en avance y en recesión, tal como lo muestran Zografi y Johnson (16). Estudios recientes muestran que la humectación de un líquido sobre una superficie rugosa es altamente dependiente de la orientación y textura de la rugosidad, particularmente de caras cortantes con protuberancias mayores a 0.5  $\mu\text{m}$  de altura (1,13,16,17).

Comúnmente, se encuentran superficies con mayor o menor grado de rugosidad, Wenzel (18), propuso la siguiente relación para evaluar el grado de rugosidad, basándose en la ecuación de Young (ec. 2.1):  $\gamma_{LV} \cos\theta = r_w (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ . Donde  $r_w$  es el factor de rugosidad que relaciona las áreas superficiales real ( $A_r$ ) y nominal ( $A_n$ )

$$r_w = A_r/A_n. \tag{2.5}$$

En una superficie ideal las dos áreas tienen el mismo valor y por lo tanto  $r_w$  es igual a 1.  $r_w$  tiene un valor del orden de 1.5 en superficies reales con asperezas cuya profundidad sea entre 5 y 6  $\mu\text{m}$ . Definiéndose el ángulo de contacto nominal  $\theta'$  como el de una superficie con un área real que coincide con la nominal, entonces en este caso:

$$\cos \theta' = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}, \tag{2.6}$$

y por tanto

$$r_w = (\cos \theta / \cos \theta') \gamma_{LV}. \tag{2.7}$$

$r_w$  tiene un valor del orden de 1.5 en superficies reales con asperezas cuya profundidad sea entre 5 y 6  $\mu\text{m}$ . Wenzel considera a la rugosidad como arreglos piramidales con diferentes espaciamentos, alturas y ángulos de inclinación, estos

arreglos son independientes entre sí. Concluye que  $\theta_A$  aumenta en forma directamente proporcional al grado de rugosidad (1,17). El modelo de Johnson y Dettre (1,18,19) muestra el efecto de la rugosidad sobre  $\theta$ , con el volumen de gota a temperatura constante. Diversas configuraciones de rugosidad son discutidas en términos de  $\theta$  por Good , Dettre y Newman (11).

## **Heterogeneidad química de superficie**

La heterogeneidad química de las superficies se puede deber a que ésta tiene áreas cuya composición química es diferente, o bien tiene impurezas adsorbidas. Las superficies de los materiales cristalinos presentan diferentes fases, aún cuando ésta sea químicamente homogénea. Este hecho propicia la presencia de múltiples fronteras de grano, las cuales inducen un efecto de histéresis en el ángulo de contacto  $\theta_H$ . La heterogeneidad química de una superficie causa histéresis en el ángulo de contacto ( $\theta_H$ ).

Pease (20) sugiere que los sustratos con energías de superficie, en el intervalo entre 0.20 a 5.0 N/m (por ejemplo, las superficies de semiconductores de silicio), afectan fuertemente los valores de  $\theta_A$ , mientras que aquellas zonas de baja energía de superficie (del orden de 0.10 N/m; Por ejemplo las superficies a base de polímeros), afectan principalmente a  $\theta_R$ . La heterogeneidad química de la superficie se puede observar por las deformaciones de la línea en el perímetro circular de la gota en la línea triple sólido-líquido-vapor.

Las superficies pueden estar contaminadas por sustancias que se agregan durante la síntesis, o el procesamiento del material, o durante el tratamiento posterior de la misma. Las impurezas hidrofílicas tienden a bajar los ángulos de contacto cuando se usa agua como líquido de prueba, esto se debe a que se generan enlaces polares en la interfaz S-L. Se recomienda medir  $\theta_A$  y  $\theta_R$  con agua y otros líquidos para cuantificar la influencia de las componentes polares y no polares de la superficie. Los líquidos de alta energía de superficie como el agua, generalmente no mojan sustratos de baja energía como el polidimetilsiloxano (PDMS), ya que la energía de cohesión del líquido domina la adhesión entre el agua y el sólido (17,21,22,23,24,25).

Prácticamente en todas las superficies reales y con todos los líquidos se exhibe la histéresis, la cual siempre es más pronunciada en sistemas Líquido-Líquido-Sólido (L-L-S) que en sistemas Líquido-Sólido-Vapor (L-S-V). Zisman (10) sugiere que la histéresis es causada por la penetración del líquido en el sólido durante la medición de

$\theta_A$ . En una superficie previamente humectada por el líquido es posible que  $\theta_A$  sea igual a  $\theta_R$ , dado que el líquido de prueba no se desplaza sobre el sólido ya que realmente que se mueve sobre multicapas del mismo líquido. Drelich y Miller (19) infieren que a volúmenes de gota de entre 10 y 20  $\mu\text{l}$  los ángulos de contacto  $\theta_A$  y  $\theta_R$  son más reproducibles, ya que a volúmenes de gota menores a 8  $\mu\text{l}$  se generan incertidumbres importantes debido a efectos de, heterogeneidad química o de gravedad. La experiencia sugiere que la rugosidad menor a 0.5  $\mu\text{m}$  no es una causa seria de la histéresis en  $\theta$ . Mientras que la heterogeneidad química en superficies rugosas produce efectos más pronunciados (1).

## 2.2 SILICONIZACIÓN DEL VIDRIO

### Superficies de polisiloxanos

La movilidad molecular de un polímero depende de su estructura molecular, temperatura y distribución de pesos moleculares. En la superficie, este fenómeno juega un papel muy importante. Por ejemplo, en el polidimetilsiloxano (PDMS) el movimiento molecular es más rápido en la superficie del polímero que en el bulto (10,22).

Al depositar una capa delgada (entre 2.0 y 5.0 nm) de PDMS sobre un sólido, las propiedades de la superficie se modifican significativamente. Es posible incluso aislar, completamente la influencia del sustrato sobre la superficie recubierta si la capa del PDMS es equivalente a 10 o más monocapas), una monocapa tiene un espesor de aproximadamente 1.0 nm (15,22,27).

La energía libre de superficie del PDMS recién aplicado es minimizada por medio de la adsorción de moléculas, la movilidad de segmentos en la cadena, reorientación de grupos funcionales, etc. (28). La energía de superficie, también puede minimizarse disminuyendo el área real de la superficie, o bien, cambiando la naturaleza de la interfaz; por ejemplo, a través de la migración de moléculas del interior a la superficie (29).

Por su parte, el vidrio es una superficie heterogénea (desde el punto de vista químico) y rígida, sus propiedades de superficie están fuertemente influenciadas por la composición química del bulto y por el tratamiento térmico, que se requiere en el presente trabajo, especialmente los vidrios borosilicatos pueden cambiar sus fases composicionales (30). Su energía de superficie está en función de la composición de óxidos presentes y puede cambiar con el tiempo, principalmente en aquellos silicatos

que tienen componentes activos en la superficie, por ejemplo CrO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> que presentan reactividad química con el oxígeno, figura 2.2 (31,32,33,34).

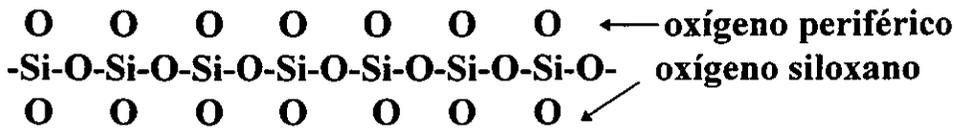


Figura 2.2 En la figura se muestran los enlaces disponibles para una reacción química con el oxígeno periférico en la superficie del vidrio, los cuales podrían tener agregados cationes para completar su octeto (32,33,34).

La estructura del vidrio determina el número de sitios de reacción en la superficie. La superficie del vidrio borosilicato es más reactiva respecto a las de vidrio de sodio y calcio (35,36).

### Técnica de siliconización

La siliconización es la formación de una película delgada de un poliorganosiloxano sobre un sustrato como lo es el vidrio. Ésta se logra gracias a la reactividad química existente entre los grupos activos del polímero y los del sustrato. Por un lado Brash's y Mizutani (38,41), y por el otro Arkles (37), realizan siliconizaciones de vidrio obteniendo resultados diferentes, lo mismo sucede con otras técnicas. Los reportes no revelan detalles del método empleado.

La siliconización del vidrio se puede lograr depositando en su superficie un polisiloxano o usando silanos clorados, por ejemplo dimetil-cloro-silano en solventes apróticos; detalles de este último método son tratados por B. Arkles (37). En este trabajo se hace uso del primer proceso por ser más seguro y reproducible. Es necesario considerar que las propiedades de superficie de la película de PDMS sobre vidrio dependen del peso molecular y tipo de grupos funcionales en la cadena principal (15) y del proceso de siliconización específico empleado (39).

La ausencia de grupos reactivos y particularmente de dobles enlaces en la cadena del PDMS hace que éste sea muy estable, lo que se traduce en una tensión interfacial grande de estas películas en contacto con el agua (15). Las moléculas de PDMS forman películas amorfas sobre vidrio y sólo a través de espacios moleculares en la misma las moléculas de agua penetran al sustrato. Este efecto produce variaciones en el ángulo de contacto, contribuyendo con ello al aumento de la histéresis ( $\theta_H$ ). La formación de

películas monomoleculares se ve favorecida por la presencia de grupos metilos en la cadena, ya que ello induce la adhesión del polímero con el vidrio (15,22,27,40,41,42,43).

## 2.3 SEMICONDUCTORES A BASE DE SILICIO

Los semiconductores presentan conductividades eléctricas  $\sigma$ , a temperatura ambiente entre  $10^{-3}$  y  $10^{-10}$   $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Estos pueden ser cristalinos o amorfos; un ejemplo del primero es el silicio cristalino (c-Si) cuya conductividad es del orden de  $10^{-3}$   $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y un ejemplo del segundo es el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) con valores de conductividad próximos a los a  $10^{-10}$   $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . En los metales la conductividad es del orden de  $10^6$   $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . (44,45,46).

Entre las tres principales características de los semiconductores amorfos están el grado de desorden de corto y de largo alcance, así como la presencia de concentraciones de los defectos de coordinación. Las fuerzas de corto alcance en el material amorfo son similares a las del silicio cristalino. Los defectos de coordinación determinan las propiedades electrónicas relacionadas con la captura y recombinación de electrones en el volumen interno del semiconductor.

Una corriente eléctrica mayor se puede generar en un semiconductor si a este se le hace incidir un haz de luz cuya energía sea suficientemente grande para ser adsorbida por los electrones en la banda de valencia, los son excitados a la banda de conducción. A este fenómeno se le conoce como fotogeneración de pares (44,45,46).

La conductividad eléctrica puede variar en función de la temperatura, campo magnético, concentración y tipo de impurezas, así como de la estructura (47,48). Los átomos del semiconductor a la distancia de equilibrio muestran un desdoblamiento de energía debido a la superposición de los niveles de energía, esto da lugar a la generación de una estructura de bandas de energía (49) (figura 2.3). Cabe señalar que la banda inferior o de valencia resulta de la superposición de los orbitales de valencia que están totalmente llenos de electrones. Mientras que la banda superior o de conducción están vacíos de electrones. En la figura también se muestra la diferencia entre un metal, aislante y semiconductor de acuerdo a este modelo.

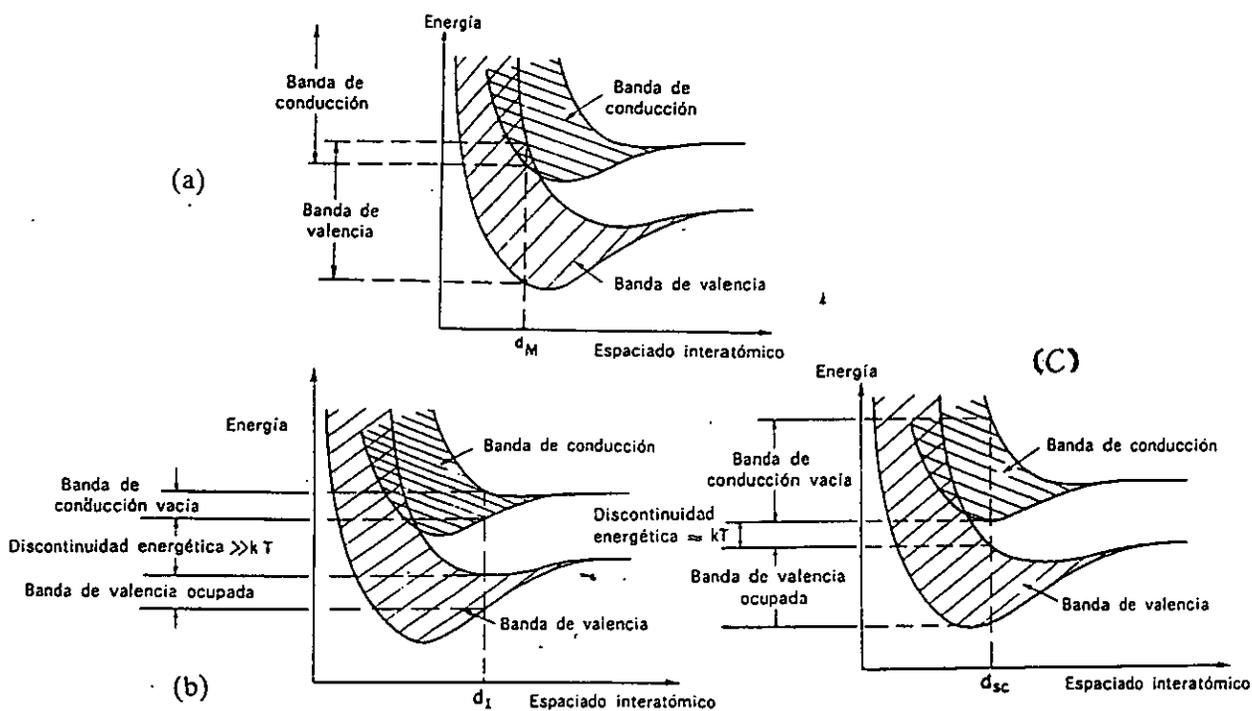


Figura 2.3 Representación de las bandas de conducción, valencia y prohibida en: a) un Metal, b) Un aislante y c) Un semiconductor. También se muestra la distancia interatómica en: a) Un metal,  $d_M$ , b) Un aislante,  $d_I$  y c) Un semiconductor  $d_{sc}$ . En el segundo y tercer caso se observa la discontinuidad energética entre las bandas de valencia y de conducción (49).

La estructura de bandas de energía permite entender como un electrón que se encuentra en la capa de valencia puede pasar a una región con mayor energía, la banda de conducción, en donde el electrón está en posibilidad de comportarse como una carga móvil en el interior del material. Entre la banda de valencia y la banda de conducción existe un intervalo de energía que no puede ocupar el electrón. A dicha región se le conoce como banda prohibida, en la mitad de la cuál aproximadamente, se ubica una energía característica llamada energía de Fermi (50). Un electrón puede pasar de la banda de valencia a la de conducción cuando adquiere una energía mayor que el ancho de la banda prohibida. Por ejemplo, el c-Si tiene una estructura de diamante y presenta una energía prohibida  $\Delta\varepsilon$  del orden de 1.2 eV. En los semiconductores de a-Si:H el ancho de la banda prohibida y la deformación de las bandas cerca de la superficie dependen del grado de desorden estructural, que se refleja en las propiedades electrónicas. Dichas

bandas están fuertemente influenciadas por las interacciones de corto alcance en la estructura y los defectos de coordinación (50,51,52,53).

En un semiconductor intrínseco (el número de electrones es igual al número de huecos) pueden generarse electrones móviles con relativa facilidad, ya que la energía prohibida es más grande respecto a la de un metal y más pequeña que la de un aislante. Ello facilita que los electrones de valencia puedan ser excitados a la banda de conducción. La energía de excitación procede de los movimientos térmicos o de la luz incidente en el semiconductor. Una vez que el electrón se encuentra en la banda de conducción quedará un estado energético vacío o hueco, en la banda de valencia, el cuál podrá ser ocupado por otro electrón de la banda de conducción. El movimiento de los huecos equivale al movimiento de los electrones en sentido opuesto. Dada esta situación es conveniente tratar los huecos como partículas cargadas positivamente. Los electrones de la banda de valencia forman enlaces covalentes entre los átomos. El salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción corresponde a cambios locales de los enlaces covalentes, los cuales se restablecen inmediatamente por intercambio de electrones. Tanto el electrón libre como el hueco pueden cambiar de sitio en respuesta a un campo eléctrico aplicado, lo que da origen a una corriente que fluye por el semiconductor (51,54).

## **La fotoconductividad en semiconductores**

Como ya se dijo, en un semiconductor se puede crear una densidad de carga eléctrica en exceso iluminando el semiconductor de tal manera que la energía del fotón sobrepase la energía de la banda prohibida,  $\Delta\varepsilon$ , esto es, se crean pares electrón- hueco. El aumento de la conductividad es proporcional a la intensidad de la luz incidente (55).

Por otra parte, es necesario comprender la importancia de la recombinación directa electrón-hueco. Los pares electrón-hueco generados en una zona, por ejemplo la superficie, crean un flujo de carga hacia las zona de menor densidad de portadores, además de una recombinación de los mismos en el interior del material. La tasa a la que se generan los pares y a la que se recombinan en el volumen interno debe ser idéntica, de otra manera, la concentración neta de electrones y huecos aumentaría o disminuiría en función del tiempo (56).

Los pares electrón-hueco también pueden recombinarse en la superficie por medio de mecanismos independientes, por ejemplo, por defectos o impurezas en la superficie los que regulan la recombinación en el interior de la muestra (57).

Los semiconductores pueden presentar una capacidad de absorción de energía en función de las variables antes señaladas. En cuanto mayor es la adsorción de energía mayor será la conductividad eléctrica del material, por ello es necesario reconocer que el coeficiente de absorción óptico ( $\alpha$ ) del a-Si:H es mayor que para el c-Si sobre casi todo el rango de luz visible y además el coeficiente de absorción varía fuertemente con la longitud de onda de la luz; para el a-Si:H  $\alpha$  es aproximadamente  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  para  $\lambda \cong 400 \text{ nm}$  y  $\alpha \cong 10^3 \text{ cm}^{-1}$  para  $\lambda \cong 700 \text{ nm}$ . En el mismo sentido es importante recordar que en el a-Si:H los valores de  $\alpha$  pueden variar en función de la temperatura y la cantidad de hidrógeno incorporados (58).

La no uniformidad de la adsorción de luz en función de la distancia desde la superficie y la correspondiente no uniformidad en la generación de portadores, la diferencia de la movilidad de los portadores y los fenómenos de recombinación dan lugar al fenómeno de fotovoltaje de superficie que se discute en detalle más adelante.

En los semiconductores intrínsecos se generan bajas concentraciones de pares electrón  $n$  hueco  $p$  en comparación con la existente en los metales. La concentración de ambos portadores es igual en c-Si y por atrapamiento preferencial de huecos  $n > p$  para el a-Si:H, y su producto es una constante dada por la ley de acción de masas:

$$np = K = n^2 \quad 2.8$$

Si a un semiconductor intrínseco se le añade un elemento donador de electrones  $n$ , entonces, para que la ecuación 2.8 se siga cumpliendo es necesario que la concentración de huecos  $p$  disminuya. Así se consigue que la concentración de electrones sea más grande a la de huecos de tal manera que la conducción se produce predominantemente por electrones. A este material se le conoce como un semiconductor tipo  $n$ . También es posible agregar al semiconductor intrínseco un elemento que acepte electrones, por lo que la concentración de huecos en la banda de valencia del semiconductor aumenta. Estos semiconductores conducen la corriente fundamentalmente por huecos y se les conoce como semiconductores tipo  $p$  (59,60).

## Fotovoltaje de superficie

Para comprender la influencia que tiene la energía luminosa sobre la magnitud del ángulo de contacto que forma una gota de agua sobre un semiconductor (a-Si:H o c-Si) a continuación se discute un modelo, que se analiza en dos partes: la primera comprende la generación de una doble capa eléctrica (iónica) en el líquido que se encuentra sobre la superficie semiconductor y la segunda comprende la formación de la región espacial de cargas en el seno del semiconductor.

### La doble capa eléctrica

La evolución histórica del modelo de la doble capa eléctrica en la fase acuosa permitió introducir sucesivamente una serie de factores que reflejan su estructura. El modelo de Helmholtz-Perrin (1879) considera que las cargas eléctricas forman un arreglo rígido de iones a ambos lados de la interfaz sólido-líquido (S-L), lo que es comparable a un capacitor de placas paralelas. El potencial electrostático  $\phi$  disminuye linealmente desde la interfaz S-L. Las principales desventajas de este modelo son las interacciones contrarias que ocurren desde el semiconductor sobre la primera capa de especies adsorbidas y en segundo lugar que no hay una dependencia con la concentración de especies con carga en la fase acuosa. Gouy y Chapman (1910-1913) de forma independiente desarrollaron un modelo que considera que el potencial electrostático aplicado y la concentración de iones en el líquido tienen influencia en la capacidad de la doble capa. La doble capa no es considerada compacta sino que varía en espesor. Hay iones libres en el líquido que dan lugar a la doble capa difusa. A partir de la superficie del sólido en la fase acuosa hay un decaimiento exponencial del potencial electrostático  $\phi$  con la distancia hacia el seno del líquido (61).

Stern en 1924 combinó el modelo de Helmholtz-Perrin con el de Gouy-Chapman y considera que la doble capa está formada por una capa compacta de iones en la interfaz con el semiconductor, seguida de una capa difusa extendida en la misma solución. Este modelo simula a dos capacitores en serie (61).

$$1/C_{LIQ} = 1/C_{HP} + 1/C_{GC} \quad 6.9$$

Donde  $C_{LIQ}$ ,  $C_{HP}$ ,  $C_{GC}$  es la capacitancia en el líquido, en la capa compacta de Helmholtz-Perrin y la capa difusa de Gouy-Chapman respectivamente.

Cuando aumenta la concentración de iones en la solución ( $C_{GC}$ ) entonces se tiene:  $C_{LIQ} \cong C_{HP}$ . Y para concentraciones de iones muy diluidas  $C_{HP} \ll C_{GC}$  y entonces se considera que  $C_{LIQ} \approx C_{GC}$ .

A la distancia  $X_H$  se encuentra la transición de la capa compacta a difusa. El plano de separación entre estas zonas se llama plano exterior de Helmholtz **OHP** (figura 2.4.a).

El modelo de Graham (1947) se caracteriza por tener tres regiones. Agrega al modelo de Stern una adsorción específica de iones que a su vez se solvatan. Un plano que pasa por los centros de estos iones se llama plano interior de Helmholtz **IHP**. Entre la superficie del semiconductor y el plano **IHP**, el potencial  $\phi$  varía linealmente con la distancia  $X_H$ . Aquí el potencial varía linealmente con la distancia  $X_H$  hasta **OHP** y exponencialmente en la capa difusa (figura 2.4.b).

De acuerdo al modelo de Bockris, Denavathan y Muller (1963) es claro que entre el semiconductor y la fase acuosa existen interacciones eléctricas, por lo que debe haber predominio de moléculas de agua en la interfaz S-L y S-V. Los dipolos del agua se orientan de acuerdo a la naturaleza de la carga eléctrica en el semiconductor. Este efecto contribuye a la formación de la primera capa molecular de agua que da forma al plano interno de Helmholtz **IHP** (62). Ver figura 2.4.

Ya sea sobre a-Si:H o bien sobre c-Si siempre existe una capa de óxido, la cual dependiendo de las condiciones de humedad y temperatura puede crecer a más de 100 nm. Por ataque con una solución ácida de HF se puede minimizar hasta 10 nm (62). El presente modelo considera inicialmente que dichos semiconductores no tienen la capa de  $SiO_2$ . Se hará notar la presencia de  $SiO_2$  cuando sea necesario.

El hecho de que el agua en fase vapor o líquida se adsorba sobre a-Si:H o c-Si con o sin capa de  $SiO_2$  no es un proceso simple ya que la interfaz Si- $SiO_2$  puede no ser homogénea. En el mejor de los casos se da paso a la formación de multicapas (62,63,64,65). H.J. Bussher (12) propone que los dipolos de las moléculas de agua se orientan paralelamente al campo eléctrico interfacial el cual tiene influencia hasta longitudes próximas a 5 nm en el seno del líquido. Si en el agua se diera la presencia de iones, éstos se solvatarían con moléculas de agua. El ión solvatado emigra a la superficie del semiconductor dando lugar a un segundo plano que pasa por el centro de dichos iones (plano exterior de Helmholtz **OHP**). Esta segunda capa es muy importante en los efectos electrocinéticos de la fase acuosa ya que se presentan interacciones coulombicas, las cuales tienen un radio de acción mayor a los enlaces covalentes que pudieran estar

presentes. La carga eléctrica induce una distribución asimétrica en las moléculas de agua vecinas; esta distorsión aumenta cuando se genera o se aplica un campo eléctrico (66).

A veces, un lavado previo del semiconductor basta para introducir cargas eléctricas entre los planos **IHP** y **OHP** (67). Las cargas eléctricas (iones) convierten al agua en una fuente de electrones o huecos (68,69). Se pueden formar iones por disociación de la molécula de agua ( $H^+$  y  $OH^-$ ) en la interfaz  $-SiO_2-H_2O$  con el solo hecho de iluminar el semiconductor. Dichos iones son atraídos hacia el semiconductor electrostáticamente generándose enlaces  $Si-H$  y  $SiOH$  los cuales incrementan la adsorción de iones. Este efecto se conoce como hidrofiliidad de la superficie  $Si-SiO_2$ . Una baja concentración de iones basta para inducir su solvatación, tal es el caso del agua deionizada (ADI). De esta manera entre los iones solvatados de la fase acuosa y las cargas eléctricas ( $n$  o  $p$ ) del semiconductor se genera una diferencia de potencial local (70,71).

Cuando la superficie  $-Si-SiO_2$  se expone a la atmósfera, es posible que se adsorban moléculas que tienen la capacidad de atrapar cargas o bien de cederlas. Si el semiconductor esta en contacto con agua crecerá la región de la doble capa eléctrica (iónica) hasta alcanzar la longitud de Debye (espesor de la doble capa eléctrica), en el seno de la solución (72).

Los tratamientos químicos dejan residuos moleculares sobre la superficie ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_3$ ) por lo cual es necesario extremar precauciones con la finalidad de obtener características reproducibles en la superficie semiconductor. La importancia de esta consideración radica en el sentido de que dichas moléculas proceden del medio ambiente o bien se adsorben durante el proceso de preparación de las superficies. Por ejemplo, el agua adsorbida en forma de monocapas da lugar a la zona **IHP** donde se acumulan electrones, mientras que el ozono y gases secos dan lugar a un déficit de electrones en la misma zona (72). Considerando estos factores se puede comprender de manera más clara la variabilidad de la conductancia superficial (73).

Es posible que dentro de la solución estén presentes moléculas orgánicas, las cuales bloquean la superficie del sólido e impiden la transferencia de carga debido a la recombinación de cargas inducidas en la superficie, modificando con ello el potencial en la superficie y consecuentemente los estados de superficie. Ello repercute en la modificación de la longitud de Debye de los portadores de cargas libres dentro del semiconductor (74,75,76).

La presencia de moléculas orgánicas está relacionada con las dos orientaciones de las moléculas de agua en las inmediaciones de la superficie semiconductor. Dicha orientación depende de la carga presente en el semiconductor (49).

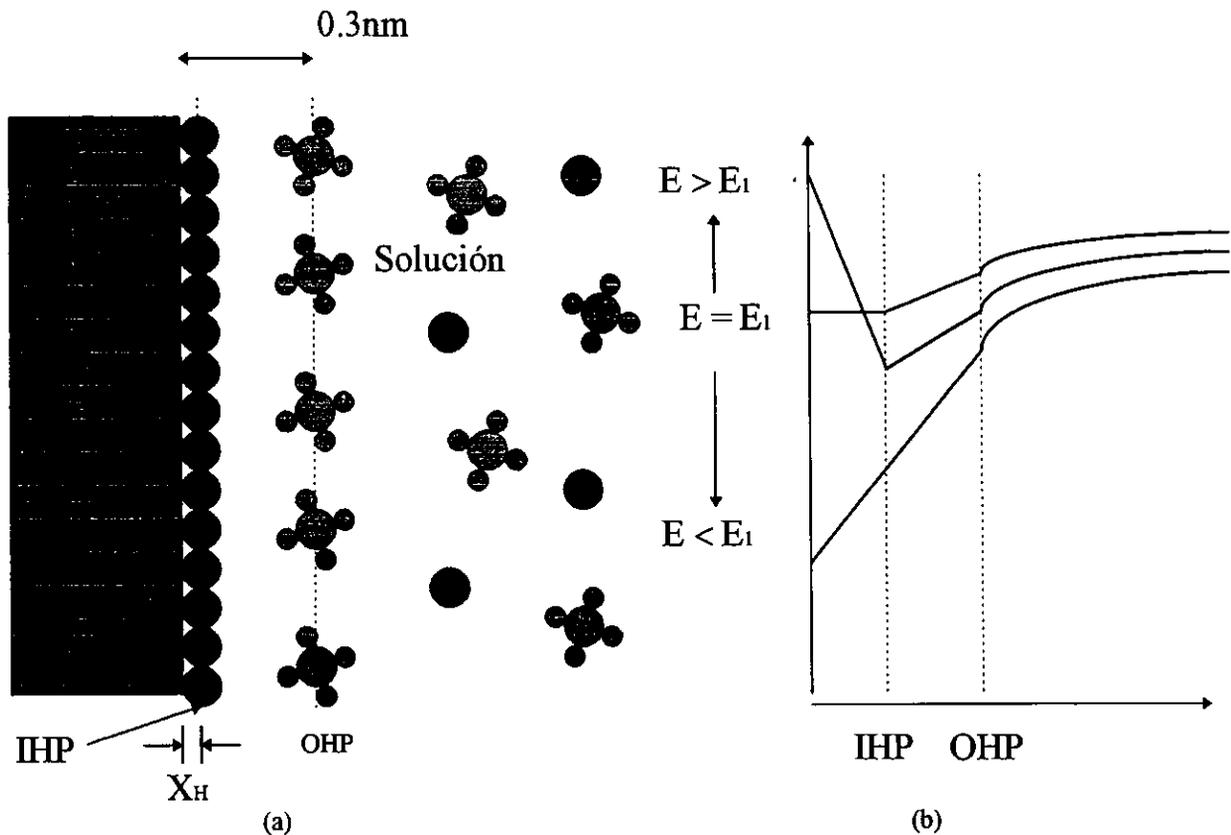


Figura 2.4 Modelo de Bockris de la doble capa. a). Arreglo de iones y moléculas del solvente (agua). b). Variación del potencial electrostático con la distancia  $x$  desde el electrodo (49).

Con base en lo anterior, se puede admitir que la densidad de carga estará confinada en la superficie del semiconductor y en una región estrecha de aproximadamente 0.3 nm que se extiende hacia la solución.

### Región espacial de cargas en el seno del semiconductor.

Ahora se discutirá la segunda parte de este modelo que explica la distribución de carga en el interior del semiconductor.

Buscando una analogía entre lo que ocurre en el líquido y en el semiconductor, Garret y Brattain (1955) proponen la existencia de una región de carga difusa dentro del semiconductor a la cual le llaman región de carga espacial. Esta región se genera a

consecuencia de una capa de carga eléctrica en la fase acuosa y se acentúa cuando se hace incidir un haz de luz en la superficie del semiconductor, dado que ocurre un movimiento de electrones en la banda de conducción o de huecos en la banda de valencia (77).

Por otro lado, el potencial de superficie y, por lo tanto, los estados de superficie varían con la energía del fotón e intensidad del haz de la luz incidente. Es decir, a mayor intensidad luminosa mayor generación de pares electrón-hueco. Dichos pares se difunden hacia las zonas de menor concentración donde se recombinan hasta alcanzar el equilibrio eléctrico. Tal efecto se llama fotodifusión o efecto Dember (75).

De forma semejante a como actúa el campo eléctrico sobre los iones en la fase acuosa, en el volumen interno del semiconductor también se generan pares electrón-hueco en la región espacial de carga (dichas cargas se ubican entre la superficie y el plano exterior de Helmholtz **OHP** en el semiconductor). Ello produce un campo eléctrico sobre los electrones y huecos, de modo que en la región próxima a la superficie los portadores de carga no se encuentran en la misma proporción dada su diferente velocidad de difusión y recombinación. Sin embargo, en el volumen exterior a **OHP** se mantiene la electroneutralidad. Así en el a-Si:H los electrones generados en la región espacial de carga emigran a la superficie y si ahí se recombinan dejarán tras de sí una densidad de carga positiva estática. Lo mismo ocurre con el c-Si. Por cierto, la carga eléctrica generada en la región espacial de carga en el a-Si:H y c-Si depende, entre otros factores de la disponibilidad de portadores de carga libres, cuya concentración está relacionada con la brecha de energía (78).

En las proximidades de la superficie de c-Si se requiere más energía para transferir electrones a la banda de conducción, lo cuál no ocurre con el a-Si:H. Entre otras razones este comportamiento se atribuye a que la deformación de las bandas de energía en la superficie es más grande en el c-Si que en el a-Si:H. Un estudio más profundo de los parámetros que influyen en la altura, forma y penetrabilidad de la barrera de potencial se puede ver en el trabajo de Dhariwal (79). En estricto apego al modelo de la capa difusa, y con base en la ecuación de Poisson sobre la densidad de carga en una lámina y a la ecuación de distribución de Boltzman, se obtiene la ecuación, que corresponde al decaimiento exponencial de la densidad de carga eléctrica en la región espacial de carga dentro del semiconductor:

$$\Psi_x = \Psi_s e^{-HX} , \quad 2.10$$

donde  $\Psi_x$  y  $\Psi_s$  se refieren a la distancia de transición entre capa compacta y difusa y el Potencial Volta respectivamente.

Esto implica que la densidad de carga eléctrica y el campo eléctrico asociado disminuyen exponencialmente hasta anularse en el seno del semiconductor.

$H$  esta dada por

$$H = (8\pi n_0 e_0^2 / \epsilon kT)^{1/2} \quad 2.11$$

Donde  $\epsilon$  es la constante de permitividad del medio,  $k$  es la constante de Boltzman,  $e_0$  es la carga del electrón,  $T$  la temperatura absoluta.

$H^{-1}$  es una medida del espesor de la región espacial de carga, de Garret-Brattain, en un semiconductor intrínseco. El valor de  $H^{-1}$  disminuye al aumentar la concentración de portadores de carga, o sea, a medida que aumenta su concentración decrece la región espacial de carga. Esta región tiene capacidad para almacenar cargas eléctricas y contribuye a la capacitancia total de la interfaces. La capacitancia de la zona espacial de carga es muy pequeña (aproximadamente  $0.001-1.0 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ) en comparación a la que hay entre la superficie y la capa **OHP** de la solución (80,81,82).

Es posible considerar que las diferentes zonas dan origen a una agrupación de capacitores en serie donde la capacitancia total es:

$$1/C_{\text{tot}} = 1/C_{\text{SC}} + 1/C_{\text{HP}} \quad 2.12$$

Si se considera que la capacitancia en el plano de Helmholtz ( $C_{\text{HP}}$ ) es mayor a la capacitancia en el semiconductor ( $C_{\text{SC}}$ ), entonces se tiene que la capacitancia total del sistema es aproximadamente igual a la capacitancia del semiconductor.

$$C_{\text{tot}} = C_{\text{SC}} \quad 2.13$$

Si la fase acuosa contiene una baja concentración de iones, entonces en el sistema se presentan tres saltos de potencial, uno dentro del semiconductor (caída de Garret-Brattain  $\Delta\phi_{\text{SC}}$ ), el segundo se produce entre la superficie del sólido y el líquido (plano de Helmholtz-Perrin  $\Delta\phi_{\text{HP}}$ ) y el tercero se genera entre la superficie y el plano de Gouy-Chapman  $\Delta\phi_{\text{GC}}$ . (los dos últimos saltos de potencial se muestran en la figura 2.4.b). Así la caída de potencial total es:

$$\Delta\phi_{TOT} = \Delta\phi_{SC} + \Delta\phi_{HP} + \Delta\phi_{GS}$$

2.14

Esta ecuación plantea que la acumulación de cargas en la interfaz dependerá de la concentración electrónica en el semiconductor y de la concentración iónica en el líquido (82).

Con base en esta información es oportuno señalar que el fotovoltaje de superficie (SPV) se presenta cuando un haz de luz incide en un semiconductor generando pares electrón-hueco en la región espacial de carga. Dichos portadores emigran en el material de distintas maneras creando una diferencia de potencial en el semiconductor. El SPV, a su vez, está en función del coeficiente de absorción óptico del material, de la energía luminosa e intensidad de la luz incidente, rapidez de difusión y recombinación de los pares electrón-hueco, longitud de difusión de los portadores de carga, y de la temperatura (83,84,85,85,87). Finalmente, la adsorción de moléculas orgánicas y capa de óxido causan variaciones en el SPV generado.

Con esta concepción del fenómeno eléctrico en la interfaz semiconductor-agua es necesario considerar algunos factores de importancia que permiten a interpretar mejor los resultados de este trabajo.

Sobre el a-Si:H y c-Si crece una capa de SiO<sub>2</sub>. Ésta contiene impurezas que pueden ser absorbedoras o donadoras de electrones. En general, los electrones que emigran a la interfaz semiconductor-SiO<sub>2</sub> pueden pasar al óxido reduciendo la altura de la barrera de potencial, interpretándose como una reducción del SPV. Hecho que se espera pueda ocurrir de mejor manera en el a-Si:H, dado que es ligeramente tipo n (88), los pares generados por luz acentúan este comportamiento, el cuál tiene un carácter reversible (89). Dado que es posible encontrar una gran cantidad de impurezas (por ejemplo: Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>), que generan cargas positivas en el SiO<sub>2</sub>, el campo eléctrico se incrementa con el espesor del SiO<sub>2</sub> (90,91). Se ha observado que si el espesor del SiO<sub>2</sub> rebasa los 0.3µm es posible que el SPV disminuya ya que la superficie tiende a saturarse de enlaces Si-OH (92,93). Se sabe que la densidad de carga positiva en el SiO<sub>2</sub> que aparece sobre el c-Si, dicha densidad aumenta cuando la superficie Si-SiO<sub>2</sub> es lavada con solución de HF. Para explicar este comportamiento se sugiere que la densidad de cargas positivas perdidas por la disminución del espesor de SiO<sub>2</sub> es menor a la ganada por las impurezas dejadas durante el lavado(94).

Cuando se trata químicamente a el a-Si:H mediante una solución de HF también se disminuye el espesor del SiO<sub>2</sub> llegando incluso a hacer imperceptible el SPV. Ello a pesar de las cargas positivas dejadas por la solución (94,95). Esto se relaciona por un lado

a los enlaces Si-H que pasivan la superficie haciéndola altamente estable y por el otro, la presencia de carbón que es demandante de electrones posiblemente tiene un efecto neutralizante con el oxígeno que es donador de electrones (96). El espesor de SiO<sub>2</sub> crece naturalmente a mayor velocidad en el c-Si respecto al que crece sobre a-Si:H, ello hace pensar que el espesor y por lo tanto la densidad de cargas varía en el SiO<sub>2</sub> de uno y otro semiconductor cuando ambos se encuentran en las mismas condiciones ambientales (97).

Existen otros factores que determinan el SPV en los materiales estudiados, como son: la dispersión de portadores de carga, la distribución de cargas en la superficie del SiO<sub>2</sub> en dirección perpendicular a la interfaz, la dispersión de cargas debida a la rugosidad en el orden de los Angstrom la cuál se genera por el ataque químico de la solución de HF o por el crecimiento heterogéneo de la capa de SiO<sub>2</sub> (98,99).

## CAPITULO 3 : PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales usados, enseguida se mencionan los métodos para preparar las superficies y después las técnicas empleadas para analizarlas.

### 3.1).- MATERIALES

Para siliconizar vidrio se emplearon como sustratos portaobjetos de vidrio (borosilicato). Los polisiloxanos usados para recubrir el vidrio fueron PDMS-OH lineales (de Huls Co.), cuyas características se describen en la tabla 3.1

TABLA 3.1. Características del PDMS-OH usado en la formación de películas sobre sustratos de vidrio.

POLÍMERO	VISCOSIDAD ( Ctk)	PESO MOLECULAR (Mw)	PESO MOLECULAR RELATIVO (Mw Rel)
PDMS-OH	25	550	1
PDMS-OH	1 000	26 000	47.27
PDMS-OH	8 000	58 000	105.45
PDMS-OH	100 000	100 000	181.81

El Silicio cristalino (c-Si) se adquirió para este estudio y el fabricante lo obtuvo por el método propuesto por Czochralski, con una pureza del 99,9999 %.

Las películas de a-Si:H se prepararon por la descomposición de SiH<sub>4</sub>, usando como soporte un sustrato de vidrio Corning 7059 de dimensiones 2.5x2.5x0.1 cm. Esta preparación se llevó a cabo con un equipo PECVD (Depósito químico de vapores asistido por plasma), armado en el Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM. En este equipo, se forma un plasma y se generan radicales del SiH<sub>4</sub>, que al entrar en contacto con el vidrio reaccionan con el oxígeno unido al silicio. En el proceso se depositan átomos de Si junto a una pequeña porción de hidrógeno, otra fracción de H<sub>2</sub>, se desprende en forma de gas (32,33). Las condiciones de preparación del a-Si:H fueron: SiH<sub>4</sub>, de ultralta pureza (99.999 % UHP), con una tasa de flujo de 40 sccm, con presión de depósito de 500 mtorr, la temperatura del sustrato fue de 523 K y

la potencia del plasma de 2.5 watts. El silicio amorfo se depositó en forma de película de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de espesor.

El agua usada para medir el ángulo de contacto es tridestilada y deionizada (ADI) con una resistividad de  $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$  de Baxter Co.

Los solventes que se usaron fueron metiletilcetona, tolueno y metanol; todos ellos de grado cromatográfico (J.T. Baker Co.).

Para los tratamientos del sustrato se usaron HCl al 5% grado cromatográfico (J.T. Baker Co.), solución ácida P (15 partes de HF al 49%, 10 partes de HNO<sub>3</sub> al 70% y 300 partes de ADI) y solución ácida Q (HF al 5 % preparada con ADI).

### **3.2).- MÉTODOS DE FORMACIÓN DE SUPERFICIES DE SILICIO**

#### **Películas de polidimetilsiloxano:**

Las películas de PDMS-OH se formaron sobre portaobjetos de vidrio borosilicato (Corning 7059), de dimensiones 2.0x 2.5x 0.1 cm. El vidrio se limpia con la finalidad de eliminar impurezas adsorbidas físicamente en la superficie. Ello permite obtener superficies más homogéneas para la siliconización. La limpieza consta de: lavado, enjuagado y secado, los que se explican a continuación:

**Lavado:** Se eliminan las impurezas orgánicas lavando los portaobjetos en una solución de detergente en agua tridestilada y deionizada, ADI (de Baxter Co). El lavado se hace en el interior de un recipiente de teflón con agitación, después se limpian ayudándose con algodón seco de fibra larga, se repite el lavado sólo con ADI durante 10 minutos a temperatura ambiente, seguido de un baño en metiletilcetona, durante el mismo tiempo y en las mismas condiciones. En todo el proceso se mantiene una agitación constante y moderada.

**Enjuagado:** Las muestras se enjuagan dos veces con metiletilcetona durante 10 minutos a temperatura ambiente manteniendo una agitación constante.

**Secado:** Las muestras se dejan secar durante 2 horas a 393 K con la finalidad de evaporar el agua y metiletilcetona residual, inmediatamente se enfrían en el interior de un desecador hasta temperatura ambiente y en presencia de aire a 50 kPa de presión.

Después del proceso de secado se recurre a observar las superficies en el microscopio óptico a 40X, (Olympus modelo BH-2), en caso de encontrar en la superficie partículas contaminantes se repite la limpieza. El proceso de limpieza antes señalado se aplicó también a portaobjetos de vidrio después de ser sometidos a un tratamiento ácido que a continuación se indica. Una vez limpios los sustratos se introducen en la solución de HCl al 5%. Para evaluar el efecto del tratamiento ácido se sometieron los portaobjetos a diferentes tiempos en la solución de HCl: 0, 24, 48, 72 y 96 horas a temperatura ambiente. Este tratamiento tuvo el propósito de aumentar los enlaces Si-OH y Si-H en la superficie del vidrio(80). Dado que los ángulos de contacto no presentaron tendencia alguna, se decidió analizar la dispersión de resultados en la superficie después de ser sometida por 48 horas en HCl, bajo las mismas condiciones. Esta última experiencia permitió determinar las razones del por que los vidrios considerados como limpios presentan ángulos de contacto altos (Superficie hidrofóbica), cuando, en sí el vidrio tiene una superficie hidrofílica (100,101). También se observó que el proceso de limpieza determina los resultados, lo que se comprobó al usar diferentes solventes. Posteriormente para eliminar las moléculas orgánicas existentes en la superficie y que previamente se trataron con ácido, se irradian con luz ultravioleta en presencia de ozono durante 2 minutos. Para ello se usó un fotoreactor Uv-ozono Photoreactor T.M., Modelo PR-100 de UVP Inc. Este proceso permitió elegir, para estudios posteriores, vidrios de referencia con características ya sean hidrofóbicas o hidrofílicas. Un conjunto de portaobjetos no se limpió ni se trató con ácido (VNT), otro conjunto recibió un tratamiento ácido y posteriormente un lavado con solventes orgánicos y ADI (VR2) (superficie hidrofóbica) y un tercer conjunto recibió el tratamiento anterior y posteriormente fue sometido a irradiación UV-ozonización (VR1) (superficie hidrofílica). Sin embargo, este último no se usó posteriormente ya que es inerte a la siliconización.

### **Siliconización:**

A continuación se analizó en cuál de las dos superficies VNTS o VR2, se presentaba el mejor proceso de siliconización. Por ello se consideró que los portaobjetos no tratados y posteriormente inmersos en solución de PDMS-OH/tolueno se llamaran: VNTS. Los portaobjetos que fueron tratados (VR2), y posteriormente llevados a inmersión en la solución de PDMS-OH se nombran VTS y finalmente los portaobjetos con las características de VR2 serán tomados como referencia durante el análisis de la formación de la película de PDMS-OH sobre vidrio.

Inicialmente en una solución de PDMS-OH de peso molecular de 550 unidades en tolueno se introduce verticalmente el vidrio (VNT o VR2) a una velocidad de 1

cm/min, hasta lograr una posición de equilibrio vertical en el interior de un recipiente de teflón. Posteriormente, el sistema vidrio/PDMS-OH es horneado a 393 K durante 15 minutos (condiciones en base a datos reportados,15). Después de enfriar el sistema: vidrio/PDMS-OH se extrae con tolueno el polímero no adherido a la placa, proceso que se efectúa a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente el sistema se enjuaga, se seca a 373 K por 30 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente en presencia de aire a 50 kPa de presión. Se realiza una observación al microscopio óptico (40X), para verificar el resultado del proceso. Algunas muestras se observan al microscopio electrónico de barrido con la finalidad de verificar la regularidad en la superficie del sistema: vidrio/PDMS-OH, así como la presencia de impurezas y rugosidad. También se estudio la influencia de las variables más relevantes en la siliconización y que a continuación se señalan:

**Temperatura:** Para analizar el efecto de la temperatura en la siliconización del vidrio, se decidió usar PDMS-OH de peso molecular  $M_w$  igual a 550 unidades sin disolvente. El proceso denominado "Curado" de las películas sobre el sustrato de vidrio se efectúa cuando VNTS y VTS se hornean a 393 K durante 15 minutos (15). Dichas muestras ahora se identifican como VNTS-PC y VTS-PC respectivamente. Dado que la formación de una película sobre vidrio (Siliconización), implica un proceso de quimioadsorción (15), se decidió extraer el polímero no adsorbido con tolueno (dichas muestras ahora se denominan VNTS-PC-PL y VTS-PC-PL respectivamente), quedando teóricamente solo aquellas que están quimioadsorbidas en la superficie del vidrio. El efecto del lavado se estudio en los dos tipos de superficies descritas arriba: VTS-PC-PL y VNTS-PC-PL. Los resultados preliminares mostrados en el siguiente capítulo (Figura 4.8), inducen a pensar que el proceso de quimioadsorción entre el PDMS-OH y el vidrio no es del todo eficiente, dado que los valores del ángulo de contacto en avance  $\theta_A$  disminuyen con el proceso de lavado, por ello se analiza por ángulos de contacto la influencia de la temperatura de curado en el rango de 393 K a 473 K, usando el mismo tiempo de curado.

**Tiempo de curado:** El tiempo mínimo de curado que recomienda la literatura es de 5 minutos (17,26), sin embargo, se decidió extender el análisis a los 10, 20, 40, 60, 90 y 120 minutos para el PDMS-OH de  $M_w$  igual a 550 unidades. Es necesario aclarar que se decidió usar 453 K como temperatura máxima de curado debido a las limitaciones del equipo de horneado. Por otro lado, como conclusión del punto anterior a esta temperatura se obtienen buenos resultados dado que la homogeneidad e hidrofobicidad de la superficie ya es muy notoria (15).

**Concentración de PDMS-OH/tolueno en función del peso molecular:** La concentración del PDMS-OH en tolueno y el peso molecular del polímero influyen en la calidad de la siliconización del vidrio. Las viscosidades del PDMS-OH y de la solución PDMS-OH/tolueno dependen del peso molecular del polímero y de la concentración de la solución. La siliconización se dificulta a viscosidades altas, por lo que, para cada peso molecular, se obtiene un intervalo de concentración y viscosidad a el cuál se trabaja adecuadamente. Las condiciones de curado fueron 453 K durante 15 minutos.

### **Muestra de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H):**

Las películas de a-Si:H se 1  $\mu\text{m}$  de espesor y aproximadamente  $10^{-10} \Omega\text{cm}^{-1}$  de resistividad, fueron preparadas sobre vidrio Corning 7095 por lo menos 45 días antes de su uso, por lo que las superficies de a-Si:H podrían tener una capa de 3-5 nm de óxido nativo (34). Por ello inicialmente las películas de a-Si:H se lavaron con ADI, y después con metanol grado cromatográfico de J.T. Baker Co., posteriormente se secaron durante 24 horas a 293 K y a una presión de 50 kPa. Este proceso se llevó a cabo para remover las impurezas depositadas en la superficie dejando la capa de óxido de silicio sobre el sustrato. Para remover la capa de óxido se sumergieron las muestras en solución "P" (15 partes de HF al 49%, 10 partes de HNO<sub>3</sub> al 70% y 300 partes de ADI), durante 1 minuto, luego se enjuagaron con ADI y se secaron en una cámara a 50 kPa de presión, justo antes de las mediciones de ángulos de contacto (37,38). Con el objeto de detectar partículas e impurezas adsorbidas en las superficies al finalizar el anterior proceso, las superficies con y sin capa de óxido se analizaron por microscopía óptica (40X por reflexión usando un microscopio Olympus modelo BH-2), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), usando un equipo Scanning Microscope, modelo Jeol-720, así como por Espectroscopía Auger usando un equipo Perkin-Elmer modelo PHI-395. Durante el análisis por Espectroscopía Auger las muestras se bombardearon con iones de Ar durante 5 minutos. La rapidez de ataque fue de 20-50  $\text{Å}^2/\text{min}$  bajo las condiciones de 2 KeV, 20 nA/ $\text{cm}^2$  y una presión base de  $3 \times 10^{-10}$  Pa. Las superficies se estudiaron considerando la posible influencia fotovoltaica de la luz roja, verde y violeta en los ángulos de contacto formados por micro gotas de ADI sobre a-Si:H en superficies con y sin capa de óxido, las mediciones fueron hechas en 27 regiones de 5 muestras diferentes a temperatura ambiente. Después de este análisis, se observó que la línea triple (sólido-líquido-vapor) formada por la microgota sobre el semiconductor de a-Si:H quedaba inamovible al variar el ángulo de contacto por efecto del cambio en la longitud de onda del haz incidente, este comportamiento fue estudiado por medio de un

analizador de movimientos de alta velocidad Kodak Ektapro EM modelo 100. El comportamiento dinámico de la microgota se analizó a una velocidad de 1000 cuadros por segundo.

### **Sustrato de silicio cristalino (c-Si)**

El Silicio monocristalino con orientación (111) y aproximadamente  $10^{-3} \Omega\text{cm}^{-1}$  de resistividad fueron adquiridos en obleas (2,0cm x 2,0cm x 0.25mm). Estas se lavaron 2 veces con ADI durante 30 minutos, a 323 K en recipiente de teflón tapado. Enseguida se lavaron con tolueno grado cromatográfico de J.T. Baker Co., luego se enjuagaron dos veces con el mismo solvente y finalmente se secaron a temperatura ambiente en presencia de aire a una presión de 50 kPa durante 30 minutos. Para reducir el espesor de la capa de óxido, después del proceso de limpieza, la muestra se sumerge en una solución ácida "Q" (HF al 5% preparada con ADI), la inmersión se efectuó en un recipiente de teflón durante un minuto, después se llevó a un lavado con ADI y luego con metanol, ambos durante 10 minutos. Enseguida se enjuagó con ADI durante 10 minutos y finalmente se secó la muestra a temperatura ambiente y en presencia de aire a una presión de 50 kPa durante 24 horas. La superficie de c-Si prácticamente libre de la capa de óxido se analizó por medio de ángulos de contacto.

Las muestras de c-Si con y sin capa de óxido fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (1700X), y óptica (40X por reflexión), para verificar el grado de limpieza y rugosidad de las muestras, empleándose los mismos equipos que fueron usados con a-Si:H. Finalmente se analizó la influencia de la iluminación roja, verde y violeta en los ángulos de contacto de microgotas de ADI sobre la muestra. La medición se realizó a temperatura ambiente en 27 regiones de 5 sustratos diferentes.

### **3.3).- MÉTODOS DE ANÁLISIS:**

#### **Medición de ángulos de contacto**

Se usó un goniómetro Ramé-Hart modelo 100-00 115 para determinar los ángulos de contacto de avance  $\theta_A$  y de recesión  $\theta_R$  (figura 3.1). Un haz luminoso que no es monocromático y cuyo máximo está en 536.2 nm (verde) es usado para hacer las mediciones sobre sustratos de vidrio y películas de PDMS-OH, mientras que las mediciones sobre a-Si:H y c-Si se realizaron a tres longitudes de onda diferentes: 640.4

nm (rojo), 536.2 nm (verde) y 402.8 nm (violeta), mediante filtros ópticos, de los cuales el rojo y violeta son monocromáticos. Se empleó luz proveniente de una lámpara de tungsteno de intensidad variable de 6-8 volts y 5 A (Olympus), se caracteriza porque su intensidad luminosa decrece en forma inversamente proporcional a la longitud de onda. La intensidad luminosa se ajustó para asegurar que el sistema presentara variaciones de temperatura menores a 0.5 K en el interior de la gota; evitando así disminuciones de volumen en la gota por evaporación de agua durante las mediciones. La muestra se coloca en el interior de una cámara cerrada con ventanas de cuarzo a una presión de vapor de agua en el equilibrio a 298 K. Las microgotas se depositan sobre la superficie mediante el uso de una microjeringa tipo "Hamilton" (modelo CR700-50 de teflón) acoplada a un sistema cuantitativo de dosificación. Las mediciones se realizaron en 27 regiones diferentes de cada muestra.

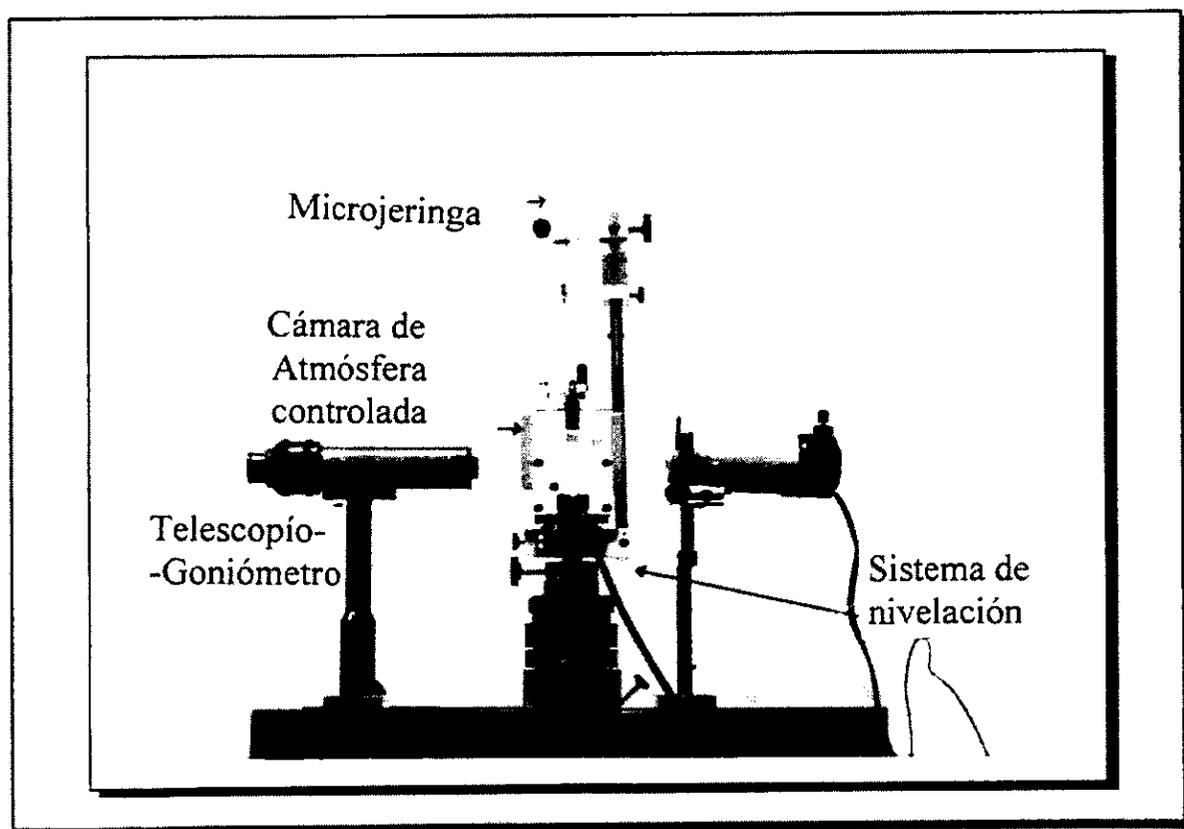


Figura 3.1- Goniómetro usado, Ramé-Hart modelo 100-00 115

Dado que el ángulo de contacto es fuertemente dependiente de la temperatura (1) se exige un severo control de esta en la gota, la que se midió usando un microtermopar de cromo-níquel, de diámetro de alambre 25  $\mu\text{m}$ , acoplado a un detector que permite

medir variaciones hasta de  $\pm 0.5$  k (Love Control Co., modelo 151-786). Todas las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones, asegurándose de medir  $\theta$  unos 15 segundos después de cada cambio de volumen y 20 minutos después de cambiar la longitud de onda del haz incidente, con la finalidad de asegurar condiciones de equilibrio y eliminar fotovoltajes residuales en los semiconductores. Como ya se mencionó, para el análisis de las superficies semiconductoras se usaron tres filtros ópticos (rojo, verde y violeta), los que fueron caracterizados por Espectroscopía UV-Vis (Espectrofotómetro UV-Visible, Shimadzu, modelo UV260). El filtro rojo permite un haz monocromático con longitud de onda igual a 640.4 nm (1.93 eV), con un 33.3% de la transmitancia (%T) del haz. El filtro verde con una longitud de onda de 536.2 nm (2.312 eV), y un transmitancia de 44.2% y el filtro violeta con una longitud de onda de 402.8 nm (3.07 eV) y un 12.7% de transmitancia.

A continuación se presentan cuadros informativos que muestran los puntos básicos a estudiar.

### ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE PDMS-OH SOBRE VIDRIO

I.-PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL VIDRIO.	II.-ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DEL VIDRIO	III.- SILICONIZACIÓN DEL VIDRIO	IV.- ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES SILICONIZADAS
1.- Limpieza 2.- Ataque ácido 3.- Lavado final	Análisis por microscopía con la finalidad de analizar las características de las superficies preparadas para la siliconización	Análisis de los parámetros que determinan la siliconización: 1.- temperatura de curado 2.- tiempo de curado 3.- Peso molecular 4.- concentración de la solución de PDMS-OH/ Tolueno	Análisis por microscopía óptica  Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)  Análisis por medio de ángulos de contacto

## ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO (a-Si:H)

I.- PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE DE a-Si:H	II.- ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DE a-Si:H
<p><b>a-Si:H más SiO<sub>2</sub>:</b></p> <p>1.- óxido crecido durante 45 días en condiciones ambientales. 2.- Limpieza de la muestra.</p> <p><b>a-Si:H menos SiO<sub>2</sub></b></p> <p>1.- Reducción del espesor de la capa de óxido por ataque ácido del HF. 2.- Limpieza de la muestra.</p>	<p>Análisis por microscopía óptica</p> <p>Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)</p> <p>Análisis por espectroscopía Auger</p> <p>Análisis de movimientos de gota a alta velocidad</p> <p>Análisis de la influencia del fotovoltaje de superficie en los ángulos de contacto.</p>

## ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE SILICIO CRISTALINO (c-Si)

I.- PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES DE c-Si	II.- ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE c-Si
<p><b>c-Si más SiO<sub>2</sub></b></p> <p>1.- óxido crecido durante 60 días en condiciones ambientales. 2.- Limpieza de la muestra.</p> <p><b>c-Si menos SiO<sub>2</sub></b></p> <p>1.- Reducción del espesor de la capa de óxido por ataque ácido del HF. 2.- Limpieza de la muestra.</p>	<p>Análisis por microscopía óptica</p> <p>Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)</p> <p>Análisis de la influencia del fotovoltaje de superficie en los ángulos de contacto.</p>

### 3.4).- ANALÍISIS ESTADÍSTICO DE LA INFORMACIÓN:

Por la forma en que fueron tomados los datos se puede decir que el ángulo de contacto constituye una variable sujeta a errores sistemáticos, la validación de los resultados se da en términos de la magnitud de la incertidumbre asociada a las mediciones, de ahí la importancia de un diseño experimental adecuado, así como de un análisis estadístico objetivo. Para facilitar el trabajo, en el segundo caso, se usó el programa Microcal Origin versión 3.5 (1991-1994) de Microcal Software Inc.

Los datos obtenidos de ángulos de contacto presentan incertidumbres inherentes, y que están en función de las limitaciones del equipo y los errores introducidos en las mediciones. Algunos de estos se pueden considerar sistemáticos y entre ellos están las variaciones en la presión de vapor en el equilibrio de la gota de agua en el interior de la cámara, en la temperatura del sistema, en la naturaleza química de la superficie, en la homogeneidad química de la superficie, en la pureza de los reactivos empleados, en el manejo de las muestras y del equipo por parte del experimentador, en el volumen de la gota de agua deionizada, etc. Estas variaciones se reflejan en el valor de la incertidumbre asociada a la medición en cada muestra, por lo que en cada una se realizaron 27 mediciones en distintas zonas.

También se hicieron mediciones de ángulos de contacto a diferentes intensidades luminosas, presentándose la mayor intensidad luminosa con la luz verde respecto a la roja y a la violeta. Entre estas dos últimas se presenta una ligera variación de la intensidad luminosa. Por tal razón, los resultados son sujetos de los efectos combinados de la intensidad y de la longitud de onda del haz incidente. Parámetros que permanecieron constantes a lo largo de las mediciones de  $\theta$  en los semiconductores estudiados.

Si se cambian continuamente las energías del fotón incidente y la intensidad luminosa, se estaría trabajando con variables capaces de introducir un error experimental cuando se estudia en un sistema semiconductor-agua la variación de  $\theta$ . Por ello es recomendable dejar al semiconductor en la obscuridad al menos 5 minutos antes de cambiar la energía del haz para medir  $\theta$ . La figura 3.2 muestra en una gráfica a las intensidades y longitudes de onda usadas en estas mediciones.

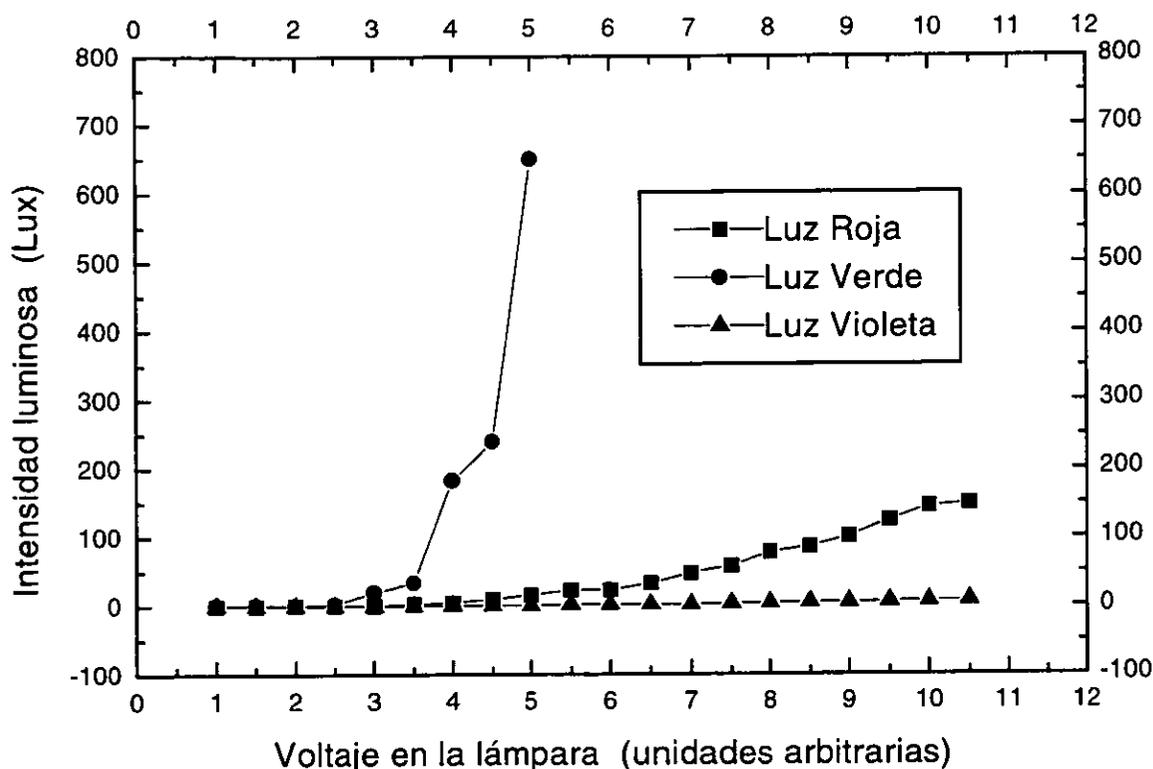


Figura 3.2.- Intensidad luminosa en Lux, de la lámpara para los diferentes filtros usados

Pueden existir otras fuentes de error que escaparon al control de los experimentos y que pudieran tener cierta influencia en la incertidumbre experimental  $\sigma$ . A estos se les conoce como errores aleatorios (por ejemplo la presencia de vibraciones mecánicas fortuitas). En dado caso, la incertidumbre asociada presentaría puntos muy extremos respecto al valor promedio, para evitar incluirlos en el resultado se usaron criterios que se exponen adelante.

La estimación de los indicadores de tendencia central y de dispersión de la población estudiada dan valores que permiten, por un lado, observar la tendencia del ángulo de contacto en función del volumen de gota y por otro el grado de dispersión de los resultados para cada una de las 27 zonas (la estadística recomienda como mínimo 25 datos (102)). El valor de la incertidumbre  $\sigma$  se trató de reducir al máximo dado que el número de zonas muestreadas fue en 27 zonas de 5 muestras diferentes. En cuanto mayor sea el número de estas menor debe ser la magnitud de  $\sigma$ .

El análisis de datos indicó que responden a una curva de distribución de frecuencias del tipo gaussiana, lo cuál permite pensar que las posibles fuentes de error impactan a los resultados por igual.

El valor promedio del ángulo de contacto  $\theta$  se obtuvo por medio de la ecuación 3.1, de una población de “n” medidas de  $\theta$ . Tomando en cuenta que el número de zonas muestreadas por superficie fue mayor a 25, la desviación típica (S) se calculó con la siguiente ecuación.

$$S = (\sum(\theta_i - \theta)^2 / n - 1 )^{1/2} \quad (3.1)$$

El error estándar en las mediciones fue obtenido con la siguiente ecuación

$$\sigma = S / (n)^{1/2} . \quad (3.2)$$

El error absoluto  $E_{abs}$  , en las circunstancias descritas, es tres veces mayor al error estándar:

$$E_{abs} = 3\sigma \quad (3.3)$$

Los resultados permiten adoptar el criterio de que la incertidumbre experimental ( $\sigma$ ) es representativa, dado que su cálculo se ajusta a lo recomendado por la estadística (103).

Este análisis permitió determinar el grado de reproducibilidad y la validez de los resultados. En el siguiente capítulo se muestran los resultados de  $\theta$  indicando para cada valor promedio, el valor de la incertidumbre experimental estadística.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados de ángulos de contacto relacionados con cada una de las superficies analizadas. Al final de cada sección se hace una discusión general de los mismos.

### 4.1. SUPERFICIES DE VIDRIO Y SU SILICONIZACIÓN

#### Efecto del tratamiento ácido en la superficie del vidrio

El vidrio borosilicato (pyrex) presenta una superficie hidrofílica, es decir que el agua la humecta espontáneamente (101), esto supone que el agua formará sobre el vidrio un ángulo de contacto cercano a cero, siempre y cuando la superficie este limpia. El tratamiento ácido del vidrio modifica químicamente su superficie por la generación de enlaces Si-H (15). Los ángulos de contacto sobre las superficies tratadas en solución ácida de HCl al 5% durante 0, 48, 72 y 96 horas a temperatura ambiente son mostrados en la figura 4.1 Los valores promedio de los ángulos de contacto se reducen con el tiempo del tratamiento ácido. Se observa también que las superficies son hidrofóbicas ya que los ángulos de contacto en avance están por arriba de los 40° (Figura 4.1).

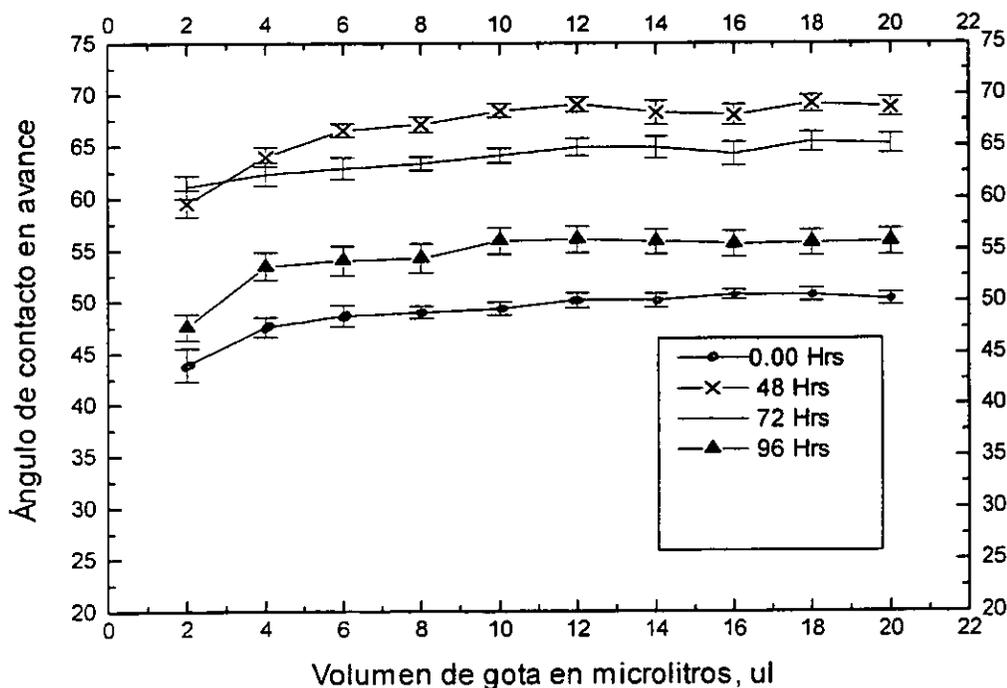


Figura 4.1 Sustratos de vidrio, tratados con HCl al 5% durante 0, 48, 72 y 96 horas.

Al analizar la reproducibilidad de los resultados se observaron diferencias hasta de 7° como se muestra en la figura 4.2.

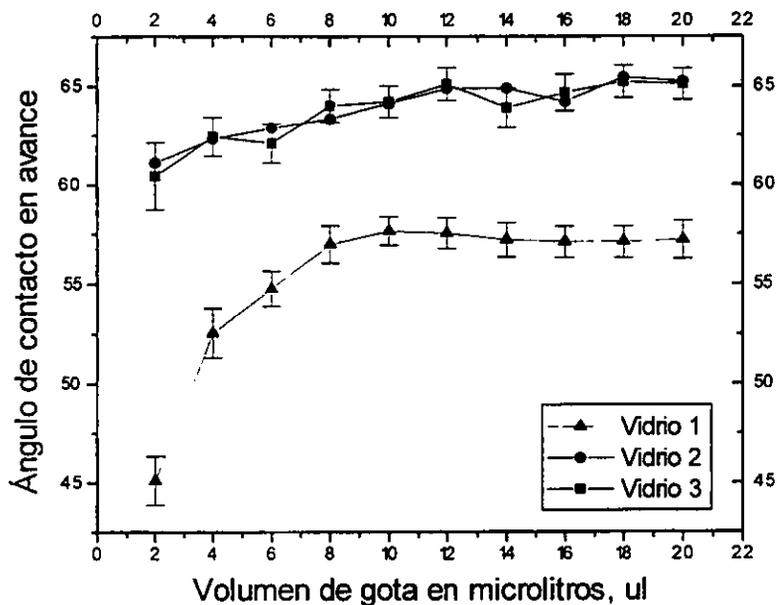


FIGURA 4.2 Tres sustratos de vidrio sometidos al mismo tratamiento con HCl al 5% durante 48 horas. Las diferencias observadas se atribuyen al método de limpieza usado.

Las variaciones se atribuyen a las impurezas orgánicas adsorbidas durante el método de limpieza - tratamiento ácido - limpieza, descrito en el capítulo anterior, y reportado por algunos investigadores (104,105). Este método deja mucho que desear ya que al aplicarlo en vidrios, los resultados no son reproducibles. La explicación a este comportamiento es posible que esté en la eficiencia del lavado, la naturaleza orgánica de los solventes empleados y la heterogeneidad química de la superficie del vidrio, con las respectivas consecuencias en la hidrólisis y pasivamiento de la superficie (33,106,107,108). También pudieron observarse partículas contaminantes, cuyos diámetro promedio fue de 5µm.

Los resultados anteriores dieron la pauta para evaluar la influencia de las impurezas orgánicas provenientes del lavado o del medio ambiente. Se observó que los portaobjetos de vidrio recién desempacados presentaron ángulos de contacto  $\theta_E$ , del orden de  $30^\circ$  y no de  $14^\circ$  como es de esperarse en un vidrio limpio (30, 31).

Las muestras de vidrio no tratadas con solución ácida se denominan VNT, y las que fueron tratadas con la misma solución por 48 horas se llaman VR2. Éstas se dejaron en el interior de una cámara saturada con vapor de agua a temperatura ambiente. Los ángulos de contacto  $\theta_E$  se incrementaron desde  $30^\circ$  hasta  $40 \pm 2^\circ$ . Este aumento se atribuye a la posible adsorción de moléculas orgánicas (por ejemplo CO, CO<sub>2</sub>) provenientes ya sea del aire de la cámara o del líquido usado para saturar de vapor a la misma (15,33). Para estimar el efecto de la adsorción de moléculas orgánicas sobre los valores de  $\theta$  (104,105), los vidrios se lavaron con solventes orgánicos como tolueno, acetona, tetrahidrofurano y luego se secaron a temperatura ambiente y a una presión de 50 kPa. Los valores de  $\theta_E$  se elevaron a  $57^\circ$  y  $65^\circ$  en las muestras VNT y VR2 respectivamente. Estos resultados muestran que la contaminación de la superficie con moléculas orgánicas, provenientes del proceso de lavado, aumenta la hidrofobicidad, por ello fue necesario replantear el proceso de limpieza e identificar el origen de las impurezas en la superficie del vidrio ya tratado. Estos resultados hacen suponer que los métodos propuestos por varios autores (104,105), y usados comúnmente para limpiar vidrios (que servirán de soportes de películas poliméricas), son poco confiables.

Otros métodos físicos de limpieza incluyen tratamiento térmico e irradiación-ozonización UV-O<sub>3</sub>, (33). Con este método Suemitsu (108), mostró que se remueven los contaminantes orgánicos en superficies de semiconductores de silicio. Este mismo proceso se aplicó a sustratos de vidrio previamente sujetos al tratamiento de limpieza. Las superficies así tratadas (VR1) presentaron ángulos de contacto de  $5 \pm 0.5^\circ$  a una temperatura de 298 K, resultado que contrasta con el de las superficies de vidrio VNT y VR2 que presentan un ángulo de contacto del orden de  $60^\circ$ , como se ilustra en la figura 4.3.

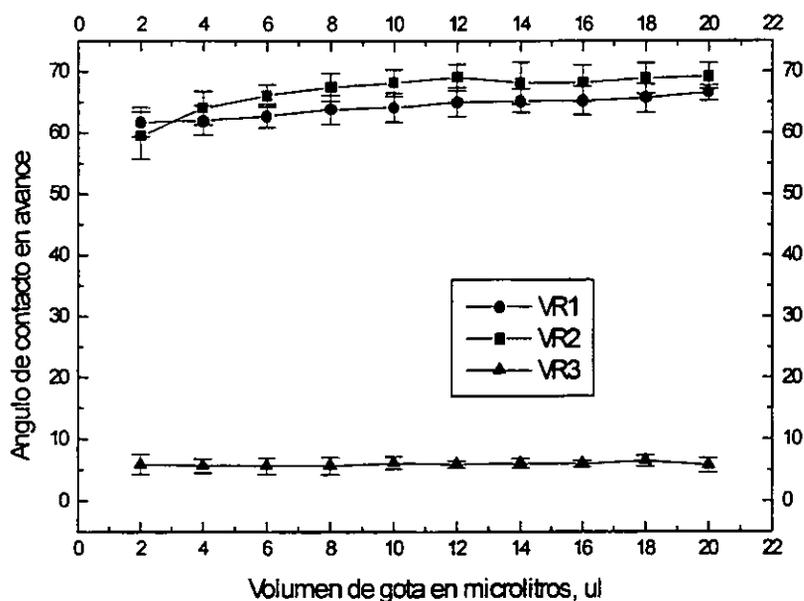
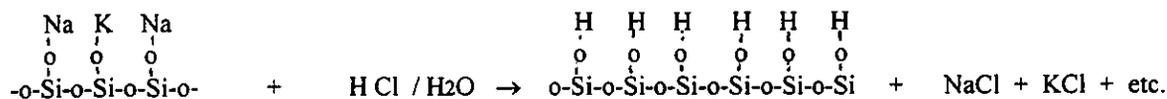


FIGURA 4.3. VR1 es una superficie de vidrio tratada por UV-O3, VR2 es una superficie limpia y tratada con HCl al 5% durante 48 horas.

Este procedimiento aumenta la humectabilidad de la superficie del vidrio, ya que elimina materiales orgánicos depositados en ella (33). La humectabilidad también se ve afectada por la presencia de diferentes cationes en la superficie del vidrio, que se encuentran en pequeñas concentraciones (ppm) (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, etc.). Esos cationes se eliminan al reaccionar con el HCl. La reactividad del SiO<sub>2</sub> tetrahedral, sólo se da sobre el oxígeno y no en el silicio, por lo que durante el ataque protónico del HCl se tiene una reacción sobre estos oxígenos superficiales, desplazándose los cationes como se indica en el siguiente esquema de reacción:



El proceso anterior se realiza en presencia de agua la cual se adsorbe en multicapas sobre la superficie de vidrio (104). Estudios recientes han mostrado que el agua en el vidrio está presente como grupos -OH y H<sub>2</sub>O molecular, que han logrado penetrar ligeramente al volumen interno (15,35). La densidad de -OH generados y unidos al silicio está en función del tiempo de ataque químico del HCl. Después del tratamiento

ácido y posterior limpieza de la superficie con solventes orgánicos (R), se presenta una gran densidad de enlaces Si-OR además de Si-OH, Si-H (15), y los ángulos de contacto  $\theta$  A se verán incrementados hasta valores mayores a  $60^\circ$ . Las moléculas físicamente adsorbidas tienden a formar una capa de varios  $\mu\text{m}$  de espesor, la que puede eliminarse mediante un secado adecuado, manteniendo únicamente una monocapa de -OH,  $^+\text{H}$  y  $^-\text{R}$  unidos al silicio (33).

La microscopía electrónica de barrido muestra que el ataque químico del HCl sobre vidrio borosilicato no produce efectos corrosivos de importancia (las rugosidades son menores a  $0.16\mu\text{m}$ ) que puedan generar histéresis por rugosidad. La superficie tratada se mantiene lisa, como se muestra en la figura 4.4. Así los efectos en ángulos de contacto son adjudicados a variaciones en la homogeneidad química de la superficie.

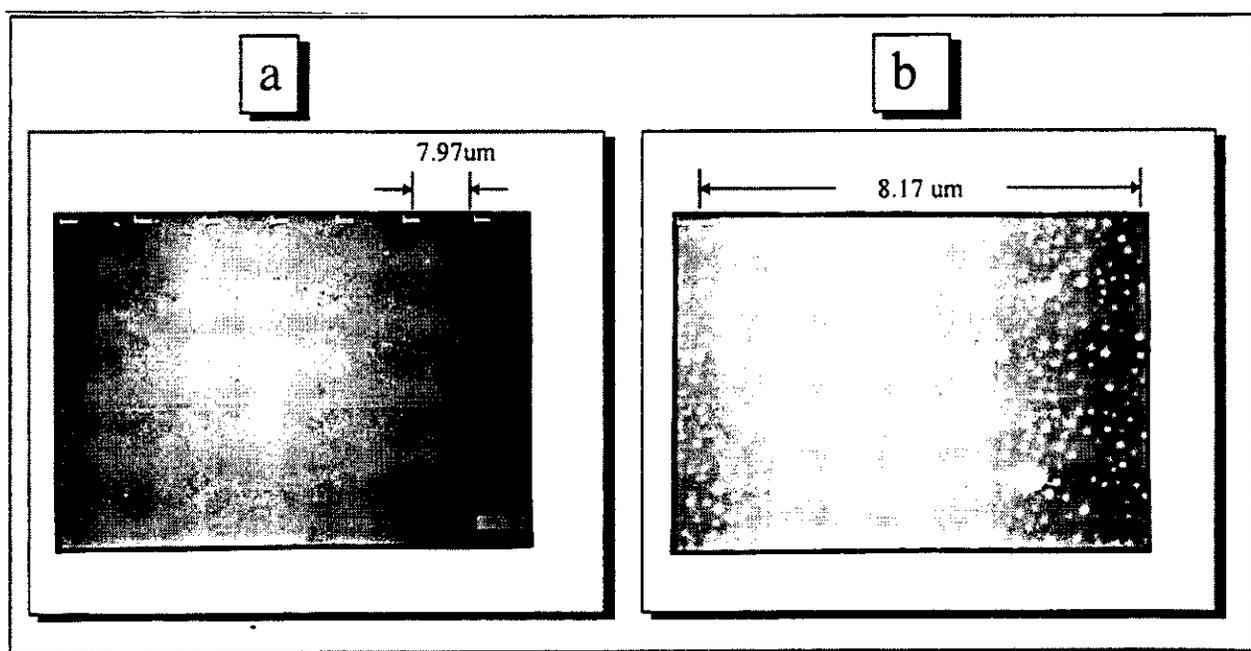


Figura 4.4 microfotografía de una superficie de vidrio. a). Superficie lavada sin tratamiento ácido, b) superficie después del tratamiento con HCl.

### Efecto del tratamiento de la superficie de vidrio en la siliconización

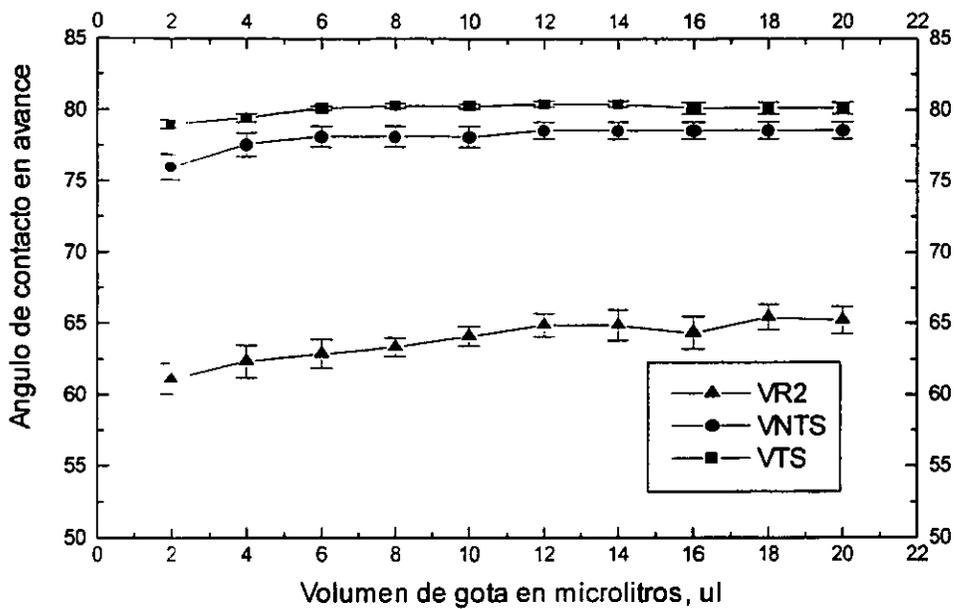
Algunos autores reportan la técnica de siliconización de vidrio (37), pero no mencionan los detalles experimentales, que son determinantes en los resultados, por lo que se realizó un estudio detallado con la finalidad de optimizar y hacer reproducible el proceso para la formación de películas de PDMS-OH.

Las características físicoquímica de la superficie de vidrio influyen en la formación de la película de PDMS-OH. En nuestro caso, ésta se obtiene a través de una reacción química de condensación entre los grupos funcionales del polímero y los grupos Si-OH del vidrio. Ello se logra a una temperatura de proceso que se denomina de "curado". Primero se discute la siliconización en las tres superficies: vidrio no tratado con ácido y lavado (VNT) vidrio tratado con ácido por 48 horas y lavado (VR2) y vidrio tratado con ácido por 48 horas, lavado y posteriormente llevado a radiación UV-ozonización (VR1). Las características de estas superficies ya se discutieron.

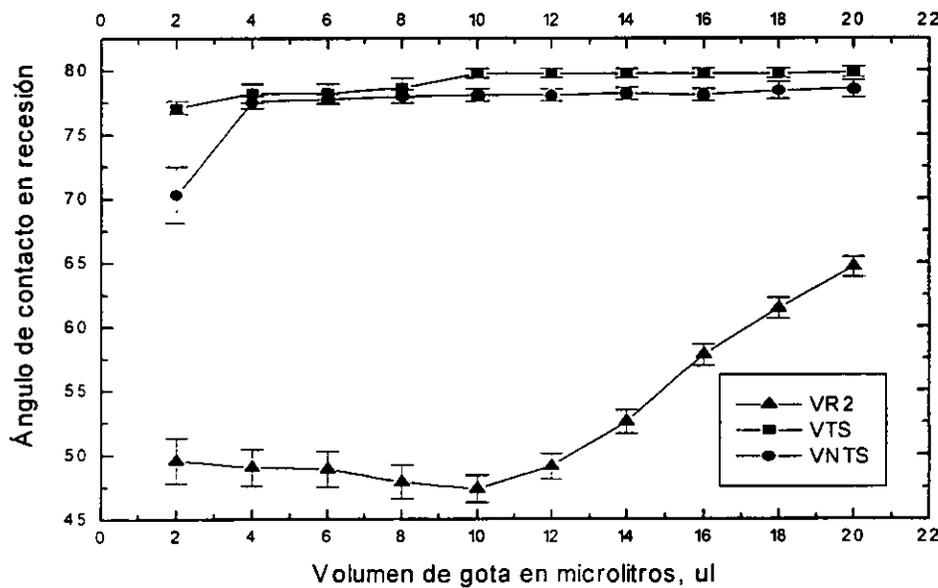
Se observa en la figura 4.5.a que la siliconización (37) produce un aumento en  $\theta$ , lo que es de esperarse ya que el PDMS-OH es hidrofóbico. Los ángulos de avance  $\theta_A$ , tienen un aumento de  $12^\circ$  a  $15^\circ$  en relación con el vidrio no siliconizado VR2. El vidrio tratado previamente con ácido durante 48 horas es el que mejor se siliconiza, es decir, el que presenta valores más altos de  $\theta$ . En VR2 el ángulo de contacto en recesión  $\theta_R$  (Figura 4.5.b) presenta fuertes variaciones en función del volumen de gota, lo que no ocurre con los vidrios: tratados y siliconizado (VTS) y vidrios no tratados recubiertos con polímero (VNTS) en cuyo caso las variaciones entre 6 y 16  $\mu\text{l}$  son menores a  $2^\circ$  indicando no solo un aumento en la hidrofobicidad sino en la homogeneidad de la superficie (figura 4.5).

Hay una pequeña diferencia entre las muestras VNTS y VTS, pues la siliconización de la muestra VTS es mejor que la de VNTS. Esto se atribuye a una menor homogeneidad química de la superficie VNTS, resultante por una adsorción insuficiente de las moléculas de PDMS-OH. El análisis del ángulo de histéresis  $\theta_H = (\theta_A - \theta_R)$  corrobora lo dicho. La muestra VR<sub>2</sub>, presenta altos valores de  $\theta_H$  que dependen fuertemente del volumen de la gota (figura 4.6). Con ello se evidencia que su superficie es químicamente heterogénea, es decir, que hay un gran número de microáreas diferentes entre sí. Los valores de  $\theta_H$  en la muestra VTS son cercanos a cero y son independientes del volumen de gota. A diferencia de la muestra VNTS que sólo se comportó de manera similar a VTS en el rango de 6 a 18  $\mu\text{l}$ , como se puede observar en la figura 4.6.

De acuerdo con este análisis, se puede afirmar que el sustrato de vidrio tratado con HCl al 5%, durante 48 horas es el que genera la superficie siliconizada más homogénea.



(a)



(b)

FIGURA 4.5. Efecto de la siliconización de sustratos de vidrio, con PDMS-OH con  $M_w$  de 550 unidades: a) ángulos de contacto en avance  $\theta_A$ , y b) ángulos de contacto en recesión  $\theta_R$ .

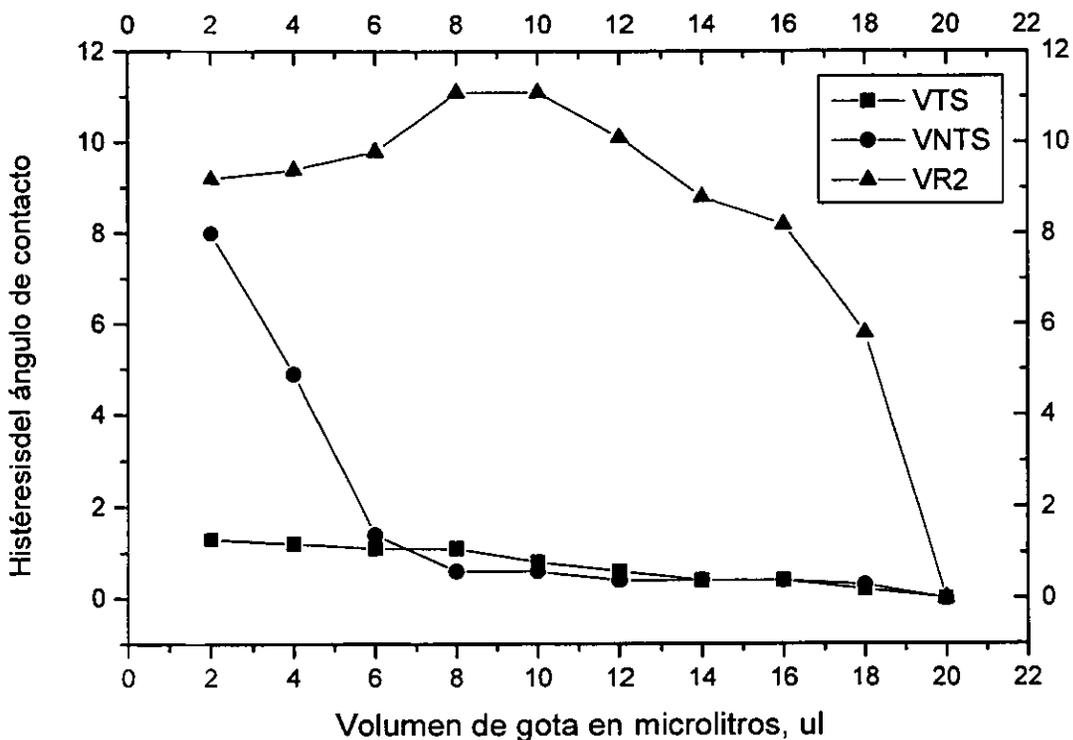
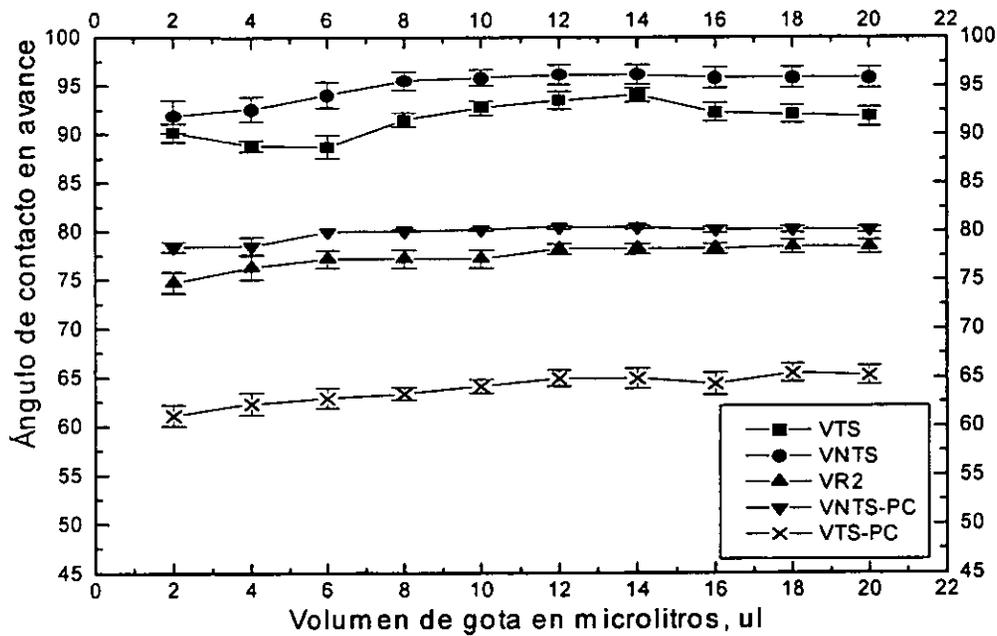


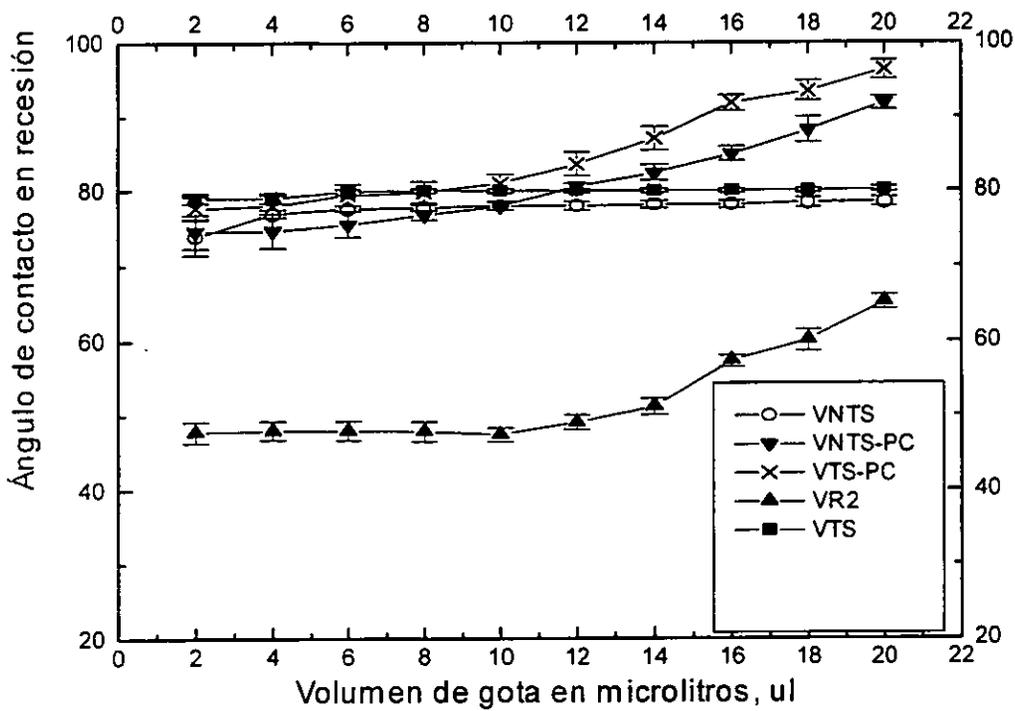
FIGURA 4.6 Histéresis del ángulo de contacto en función del volumen de gota (μl).

### Efecto de la temperatura en la siliconización del vidrio

Cuando se calienta la película de PDMS-OH depositada sobre el vidrio a una temperatura tal que genere una reacción química entre las moléculas del polímero y del sustrato, se produce una siliconización duradera. Este proceso, denominado "curado", incrementa la hidrofobicidad, figura 4.7.a. Los valores de  $\theta_A$  en las muestras no curadas VNTS y VTS presentan un aumento respecto a las muestras curadas VNTS-PC y VTS-PC. En la figura 4.7.b, se observa que las curvas de  $\theta_R$  mantienen un comportamiento poco dependiente del volumen de gota, en la región de 2 a 10 μl. Característico de las superficies de baja energía (101).



(a)



(b)

Figura 4.7 El efecto del curado en la formación de películas de PDMS-OH sobre vidrio.

Las películas de PDMS-OH sobre vidrio pueden formar una monocapa o bien multicapas, dependiendo de su peso y estructura molecular (15). Encontramos que a 48 horas de tratamiento ácido (Figura 4.3) en el vidrio se genera una densidad de sitios suficientes para efectuar la formación de una película quimioadsorbida, y que reproduce la topografía del sustrato (15). Sin embargo, el análisis de  $\theta_A$ ,  $\theta_R$  y  $\theta_H$  en películas curadas muestra que la homogeneidad depende de la temperatura de curado. Esta dependencia se estudio en el rango de 373 K a 473 K. En los resultados mostrados en la figura 4.8 se observa que el ángulo de avance se incrementa gradualmente al aumentar la temperatura, pero da un gran salto de 453 a 473 K. Para 473 K se observa que el ángulo de avance es casi independiente del volumen de gota en el intervalo de 6 a 16  $\mu\text{l}$ . En resumen, a mayor temperatura de curado la superficie es más hidrofóbica.

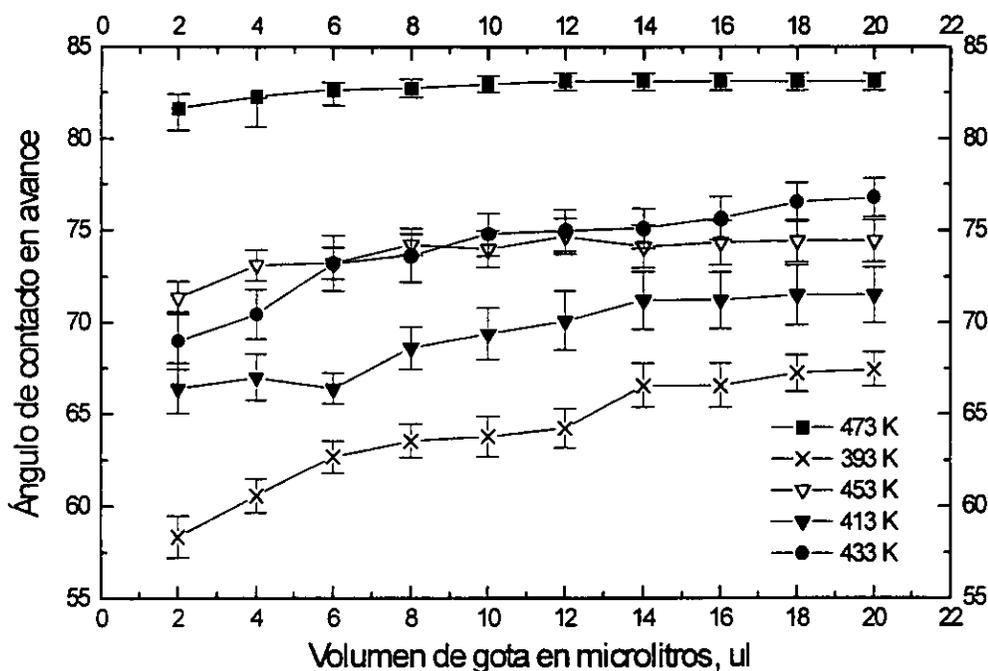


Figura 4.8. Efecto de la temperatura de curado en la homogeneidad de películas de PDMS-OH, en el intervalo de 373 a 473 K.

### Análisis del tiempo de curado en la siliconización permanente.

El efecto del tiempo de curado se estudió a una temperatura de curado de 433 K, que si bien no es la que genera mayor hidrofobicidad (473K), permite el análisis de este parámetro. Se usó un polímero de PDMS-OH, cuyo peso molecular es de 550 unidades. De acuerdo a la literatura (15), 5 minutos son suficientes para efectuar el curado, sin

embargo en este estudio el análisis se extendió hasta 120 minutos. En la figura 4.9 se observa que entre 5 y 15 minutos  $\theta_A$  aumenta sensiblemente, presentándose un ligero máximo a los 10 minutos, después hay una ligera reducción hasta los 90 minutos. Comportamiento que es explicado en base a la rehidroxilación que presenta la superficie de PDMS-OH con tiempos prolongados de exposición a atmósferas saturadas con oxígeno y agua.

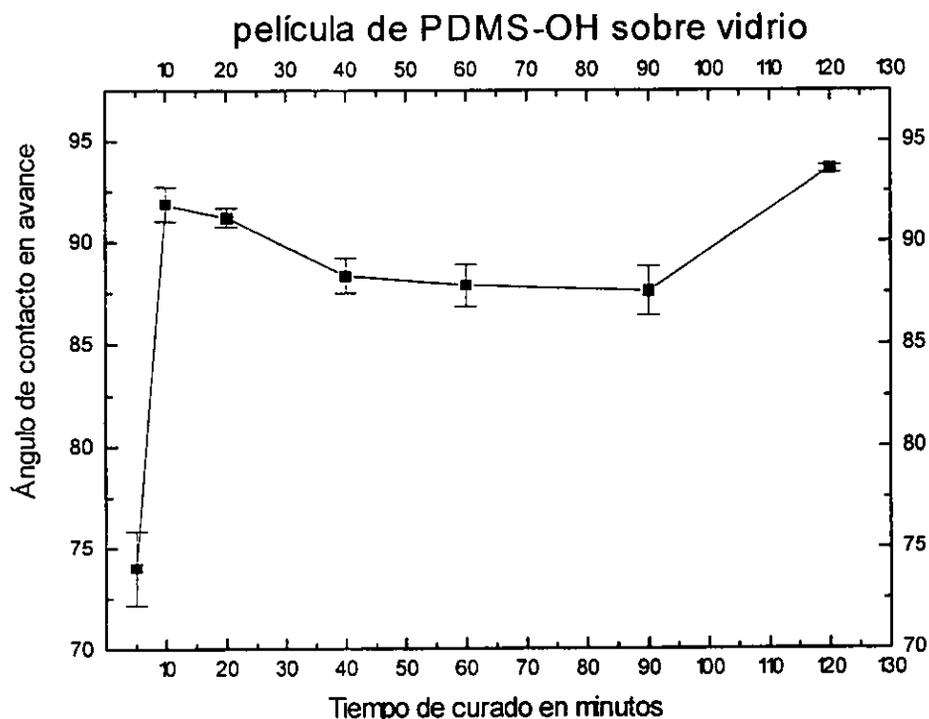


Figura 4.9 Efecto del tiempo de curado en la formación de películas de PDMS-OH sobre vidrio. El curado es a 435 K, usando un polímero con un  $M_w$  de 550 unidades.

### Análisis del efecto de la concentración y peso molecular del PDMS-OH

Siguiendo el proceso experimental establecido, se analiza el efecto de la concentración de PDMS-OH en la formación de películas. La siliconización con PDMS-OH de altos pesos moleculares se hizo en solución debido a la alta viscosidad. Los pesos moleculares  $M_w$ , de los polímeros usados varían de 550 a 110 000 unidades (tabla 3.1). En todos los casos el tiempo de curado fue de 15 minutos y la temperatura de 435 K. La viscosidad del PDMS-OH con  $M_w = 550$  unidades, permite siliconizar el vidrio sin

ayuda de solvente y el  $\theta_A$  máximo obtenido fue de  $91^\circ$ . Cuando se usa un  $M_w$  de 26 000 unidades, los valores máximos de  $\theta_A$  ( $103^\circ$ ), se obtienen en soluciones cuyo rango de concentración es de 60% a 80%. Es difícil siliconizar el sustrato sin diluir debido a la viscosidad del polímero. Para un  $M_w$  de 58 000 unidades los máximos valores de  $\theta_A$  ( $105^\circ$ ) se obtienen en un intervalo de concentraciones de 4.0% al 8.0%. A concentraciones mayores del 8.0% es difícil siliconizar. Cuando se trabaja con un  $M_w$  de 110 00 unidades los máximos valores de  $\theta_A$  ( $106^\circ$ ) se obtienen en el intervalo de 3 al 5% de concentración.

A  $M_w$  superiores a 26 000 unidades,  $\theta_A$  alcanza valores máximos que oscilan entre  $100^\circ$  y  $106^\circ$ , los que son aceptados como excelentes, ya que implican películas con características de alta homogeneidad química e hidrofobicidad. La dilución óptima del polímero para lograr una buena siliconización está en función de su peso molecular. A un peso molecular  $M_w$  de 550 unidades, son necesarias más moléculas para cubrir determinada área, sin embargo, a pesos moleculares mayores se requiere menor número de éstas, produciendo mayor uniformidad en el recubrimiento. A medida que aumenta el peso molecular del polímero, es necesario disminuir la concentración de la solución para producir una mejor siliconización.

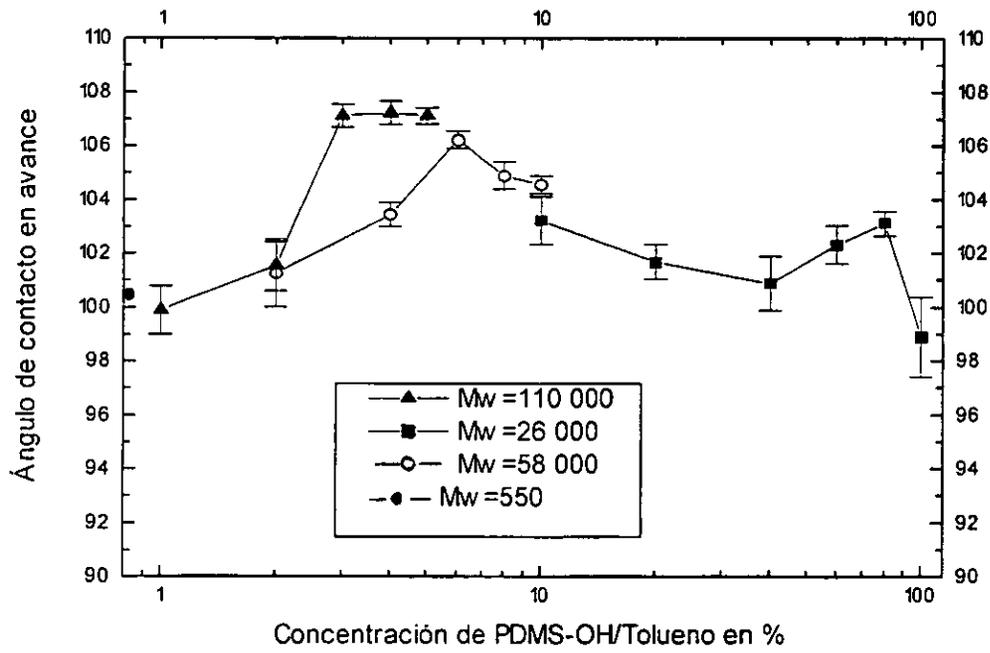


Figura 4.10 Concentraciones a las que se logra un  $\theta_A$  máximo, usando  $M_w$  de diferentes magnitudes:  $\blacklozenge$ : 550,  $\blacksquare$ : 26 000,  $\circ$ : 58 000 y  $\blacktriangle$ : 110 00.

## Análisis de la superficie por medio de SEM

La figura 4.11, muestra las superficies de vidrio después de la siliconización. La observación de fases indica que la siliconización no es homogénea como se observa a  $M_w = 550$  (figura 4.11.a), a mayores pesos moleculares las superficies se tornan más homogéneas y desde luego más lisas (figuras 4.11.b,c y d), los granos en el vidrio son de  $0.16 \mu\text{m}$  de diámetro, lo que permite usar un factor de rugosidad de Wenzel de 1 (1,13,16,17).

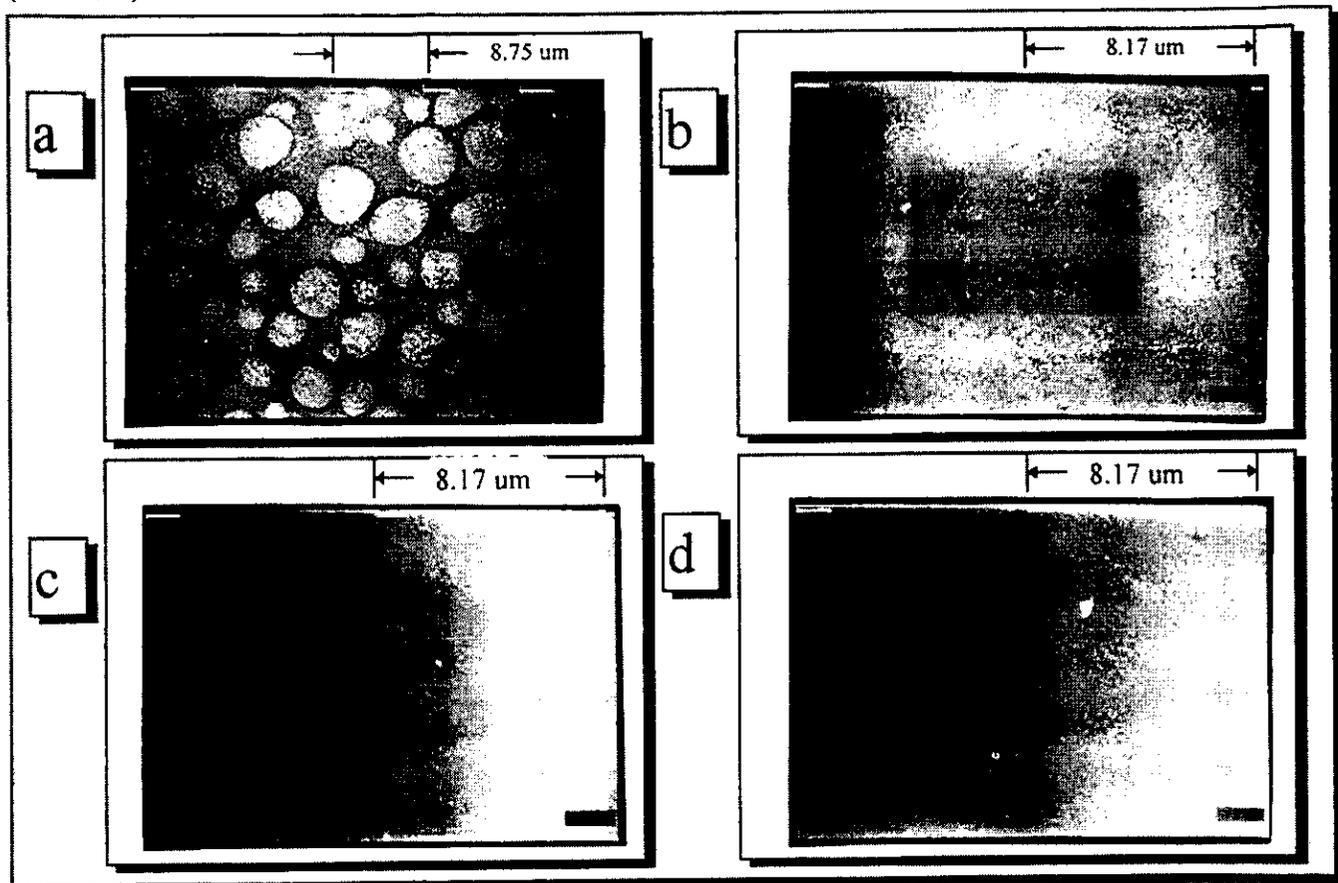


Figura 4.11 Superficies de vidrio siliconizadas con soluciones de PDMS-OH/ tolueno, a)  $M_w$  de 550 unidades, 30000X, b)  $M_w = 26\ 000$  y concentración de 65%, 2000X, c)  $M_w = 58\ 000$  y concentración de 8%, 5000X y d)  $M_w = 110\ 000$  y concentración de 4%, 5000X.

## 4.2. DISCUSIÓN GENERAL SOBRE EFECTOS DEL TRATAMIENTO ÁCIDO EN LA SILICONIZACIÓN

El grado de limpieza de los sustratos de vidrio borosilicato depende de los solventes que se usen y del método a seguir. Dado que la superficie de este material es heterogénea y ligeramente alcalina, el tratamiento ácido de la misma producirá una superficie pasivada con grupos  $^{-}\text{OH}$  y  $^{+}\text{H}$ , también heterogénea a escala atómica. Sin

embargo, el tratamiento ácido por 48 horas a temperatura ambiente produce una superficie con suficientes  $^{-}\text{OH}$  para ser siliconizada adecuadamente.

En las muestras curadas durante 15 minutos a 435 K las moléculas del polímero se adsorben sobre la superficie con una buena distribución y se produce la reacción química de condensación del PDMS-OH con los  $^{-}\text{OH}$  del vidrio. La hidrofobicidad de la superficie y la baja histéresis son una evidencia. La película de PDMS-OH sobre vidrio, se puede lavar con tolueno con la finalidad de extraer aquellas moléculas de polímero que no participaron en la siliconización química.

El curado produce un aumento de  $\theta_A$  y  $\theta_R$ . El primero, es casi independiente del volumen de gota, propio de una superficie no rugosa y químicamente homogénea. La baja histéresis del ángulo de contacto,  $\theta_H$ , confirma el carácter homogéneo de la superficie sobre todo en aquellas que fueron formadas sobre vidrio tratado con solución ácida.

La hidrofobicidad de la superficie aumenta de manera proporcional al peso molecular del polímero usado. La concentración de la solución del PDMS-OH con la que se realiza el proceso de siliconización también es importante. Esta se debe disminuir conforme aumenta el peso molecular del polímero por razones de viscosidad.

Menawat y colaboradores (110), consideran que la adsorción de moléculas poliméricas en el sustrato (figura 4.12) es más efectiva en soluciones diluidas ya que éstas se encuentran más extendidas y con pocas interacciones entre ellas lo que produce un mejor recubrimiento del sustrato.

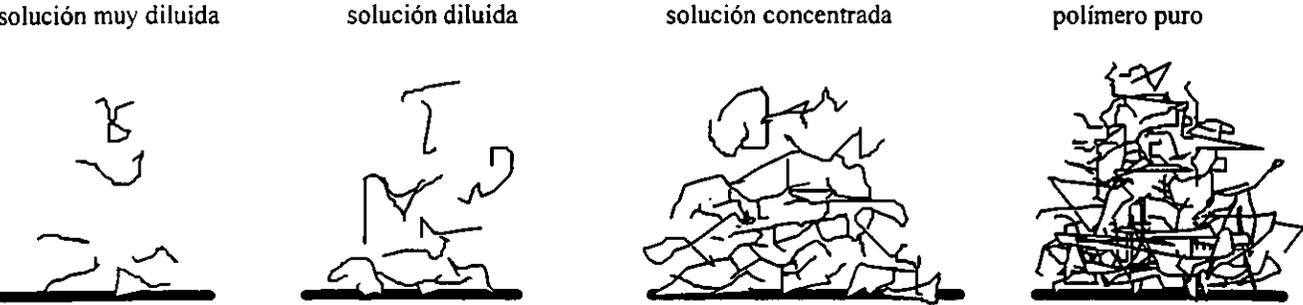


Figura 4.12 Modelo de la adsorción de moléculas de PDMS-OH sobre vidrio en función de la concentración del polímero (111).

La adsorción física de moléculas en el sustrato puede presentarse como se indica a continuación (15).



medida, reacciones de ramificación y entrecruzamiento químico (15). Para una mejor adherencia es necesario el "curado".

Con base en los resultados obtenidos, se propone el siguiente proceso para efectuar la siliconización de un sustrato de vidrio:

1. Limpieza de los sustratos de vidrio con ADI y solventes orgánicos.
2. Tratamiento de los sustratos con solución de HCl al 5% durante 48 horas.
3. lavado de los sustratos con tratamiento ácido con ADI
4. Siliconización del sustrato bajo las siguientes condiciones:
  - a.- Inmersión del sustrato en una solución diluida (de baja viscosidad) del polímero de alto peso molecular (arriba de 58 000), durante 15 minutos.
  - b.- Curado de la muestra a una temperatura de 435 K durante 10 minutos.
  - c.- Lavado con tolueno.
  - d.- Secado a 373 K.

## **SUPERFICIES DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO (a-Si:H) Y SILICIO CRISTALINO (c-Si)**

Aquí se presentan y se discuten los datos del efecto de la iluminación en silicio amorfo hidrogenado y silicio cristalino. Primero se analizan las características de las superficies de a-Si:H con y sin capa de óxido. Por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), se evalúa la limpieza de las superficies y se evalúa la rugosidad de las mismas. Se analizan por espectroscopía Auger los sustratos de a-Si:H, para conocer el tipo de elementos y compuestos químicos que se encuentran en la superficie con y sin capa de óxido. Después se analiza el comportamiento de los ángulos de contacto de agua en los semiconductores cuando se hace incidir luz monocromática de diferente longitud de onda, incluyendo una discusión sobre los filtros ópticos y la dinámica de las gotas de agua en la superficie de los semiconductores.

### **Estudios por microscopía electrónica de barrido (SEM)**

#### **Silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H):**

La superficie de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) que se ha oxidado formando una capa de SiO<sub>2</sub> se denominará "con capa de óxido" y la sujeta a ataque químico con solución ácida "P" se llamará "sin capa de óxido" aunque en realidad puede permanecer

una capa de  $\text{SiO}_2$  del orden de 1.0 nm. En esta lógica, la figura 4.13.a muestra una superficie con capa de óxido uniforme, pero con impurezas adquiridas durante su limpieza. La figura 4.13.b muestra una superficie del mismo material sin capa de óxido, en ella es posible observar la erosión causada por el ataque químico de la solución ácida P.

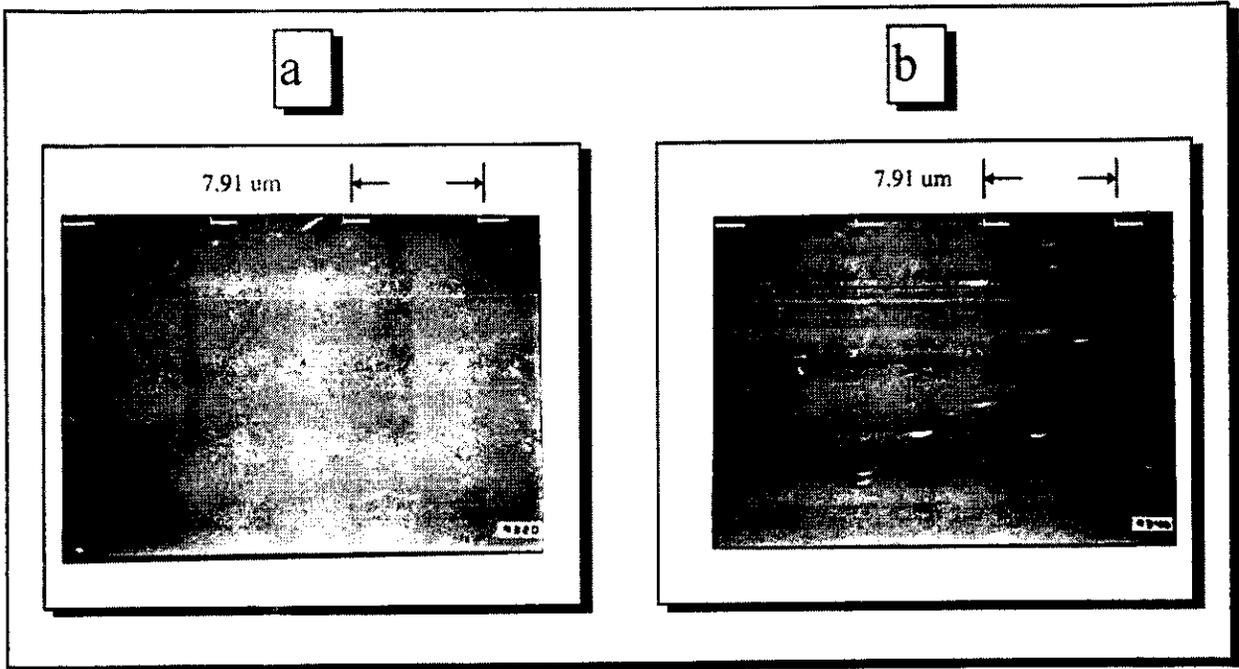


Figura 4.13 Microfotografía SEM de una superficie de a-Si:H sobre vidrio, a un aumento de 3500x y a un ángulo de inclinación de  $35^\circ$ . (a) es la muestra con capa de óxido y (b) es la muestra sin capa de óxido.

Las irregularidades dejadas por el ataque químico tienen dimensiones del orden de  $0.5 \mu\text{m}$  y por lo tanto no afectan los ángulos de contacto, ya que la rugosidad creada no es suficiente para impactar los resultados, por lo que se justifica que el factor de rugosidad de Wenzel sea considerado igual a 1.0 (1,114). Las partículas contaminantes, dejadas durante la limpieza, tiene dimensiones similares.

### Silicio cristalino (c-Si)

En las superficies de c-Si con y sin capa de óxido se muestran en la figura 4.14. En (a) se observan algunos defectos de línea en la superficie, así como cráteres causados por el ataque de la solución ácida Q. En (b) estos defectos de superficie tan sólo alcanzan

longitudes de  $0.5 \mu\text{m}$  y la profundidad en los cráteres es menor a  $0.2 \mu\text{m}$ , por lo que se considera también que la rugosidad no influye en los ángulos de contacto, justificándose así la consideración de un factor de rugosidad de Wenzel igual a 1 (1,114).

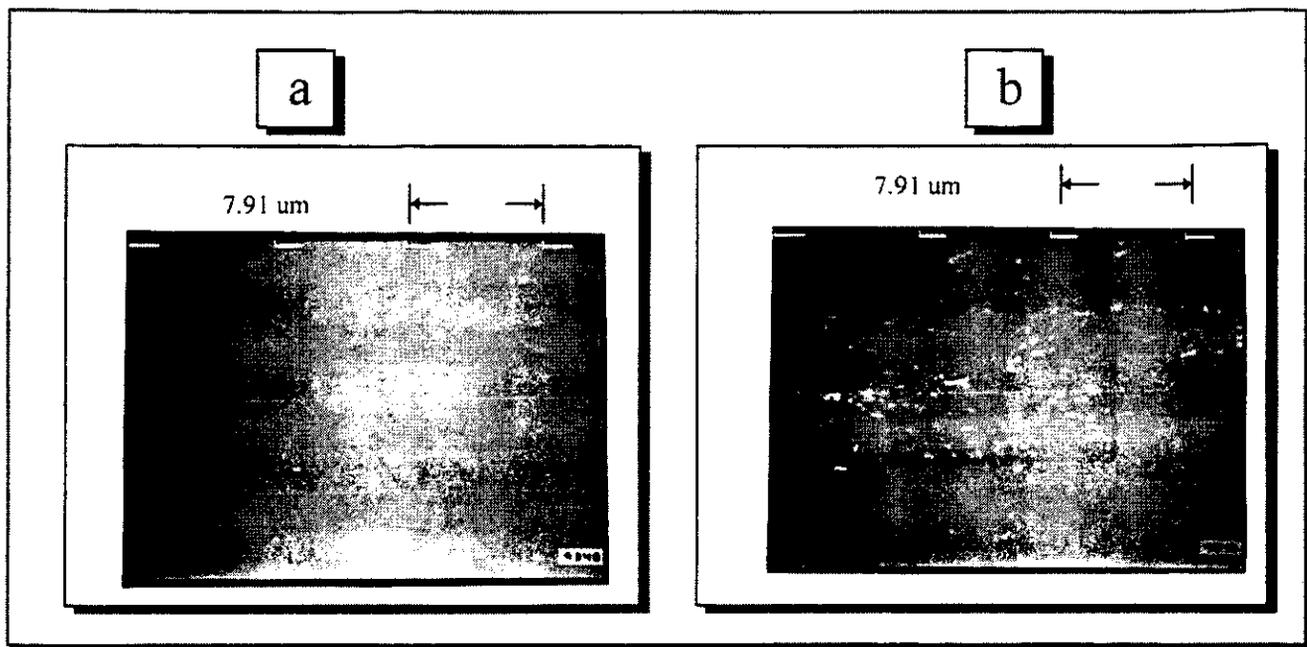


Figura 4.14 .- Microfotografía SEM de una superficie de c-si a 3500x tomada a una inclinación de  $35^\circ$ . a). c-Si más  $\text{SiO}_2$ , b). c-Si menos  $\text{SiO}_2$ .

### Análisis por espectroscopía Auger

Este análisis se practicó únicamente a las superficies de a-Si:H con la finalidad de identificar los elementos presentes en la superficie y con base en ello inferir la naturaleza de las moléculas contaminantes.

La figura 4.15 muestra el espectro de la superficie con capa de óxido, el análisis indica la presencia de Si bajo la forma de  $\text{SiO}_2$ . Elementos como el C y O podrían estar en la superficie del sustrato bajo la forma de  $\text{SiCR}_2\text{OH}$ , Si-OH y  $\text{SiO}_2$  de acuerdo a lo reportado por Beyer (115). El carbón observado por esta técnica podría venir más probablemente de una de dos fuentes, contaminación ambiental o del proceso de preparación del propio a-Si:H.

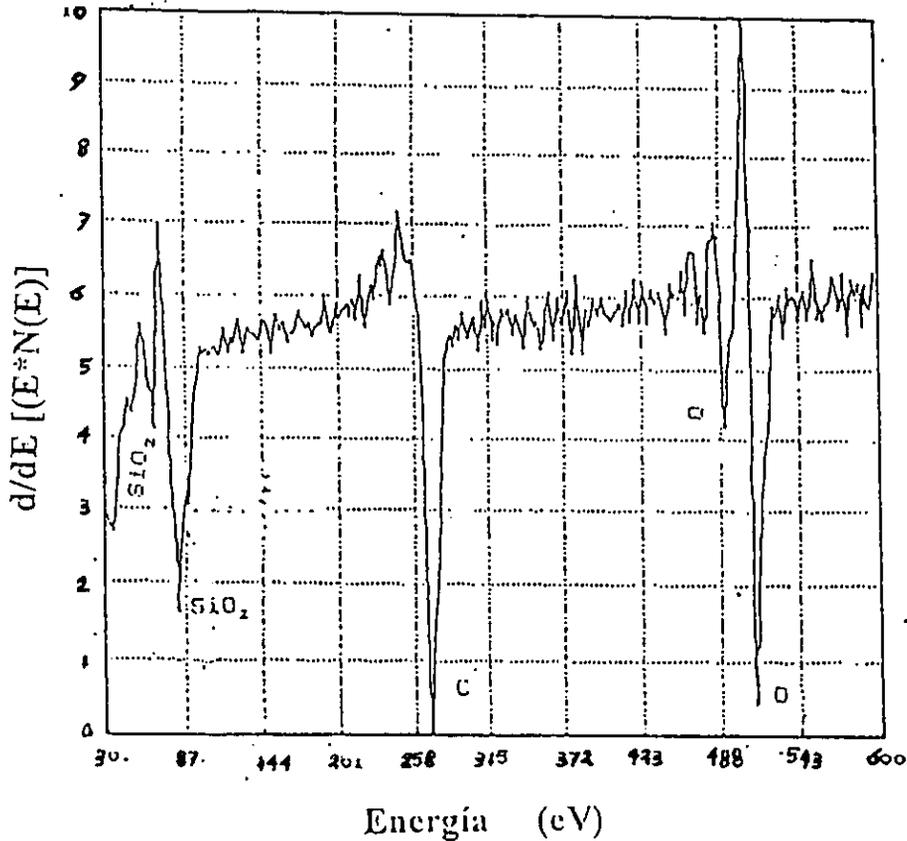


Figura 4.15 Espectro Auger de a-Si:H. La capa de óxido (SiO<sub>2</sub>) es evidente así como la presencia de carbono y oxígeno.

La figura 4.16 muestra el espectro Auger de a-Si:H "sin capa de óxido" (fue atacada con solución P justamente antes de realizar el análisis). En ella puede observarse que la superficie no muestra señales de silicio puro, pero sí de Si bajo la forma de SiO<sub>2</sub>, el cual es muy difícil remover (116). Además de C y O, posiblemente bajo la forma de SiCR<sub>3</sub>, Si-OH, Si-OR, donde R es un grupo alquilo de bajo peso molecular (115).

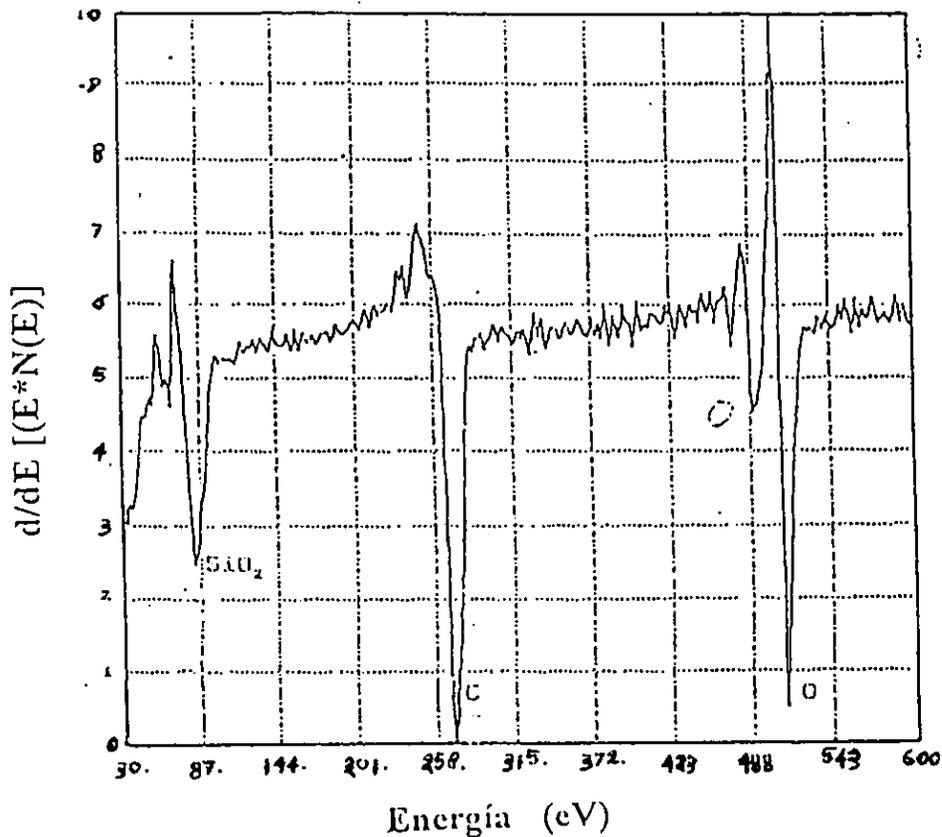


Figura 4.16 Espectro Auger de la superficie de a-Si:H "sin capa de óxido" muestra que no hay evidencia de Silicio puro, el SiO<sub>2</sub> se encuentra en baja proporción y es notoria la presencia de C y O.

Comparando las figuras 4.15 y 4.16 se observa que el tratamiento del sustrato de a-Si:H con solución ácida no elimina la capa de óxido pero si reduce su espesor, el cuál crece en contacto con el aire hasta que la superficie se pasiva (108).

### Análisis por microfotografía de alta velocidad

La fotografía de alta velocidad (1000 cuadros/segundo) practicado a microgotas de agua deionizada sobre una superficie de a-Si:H aportó elementos suficientes para afirmar que hay un fuerte anclaje en la línea triple desde el momento en que se deposita la gota sobre el sustrato, ya que se observa un movimiento de vibración en la interfaz líquido-vapor de agua, similar al de ondas formadas en la superficie de un estanque al dejar caer un objeto sin que la línea triple presente desplazamientos. Se

observa también que el ángulo de contacto se modifica cuando se cambia la longitud de onda de la iluminación incidente. Hasta la fecha no se tienen antecedentes del análisis de ángulos de contacto por esta técnica. No es posible mostrar figura alguna ya que lo observado se encuentra gravado en video.

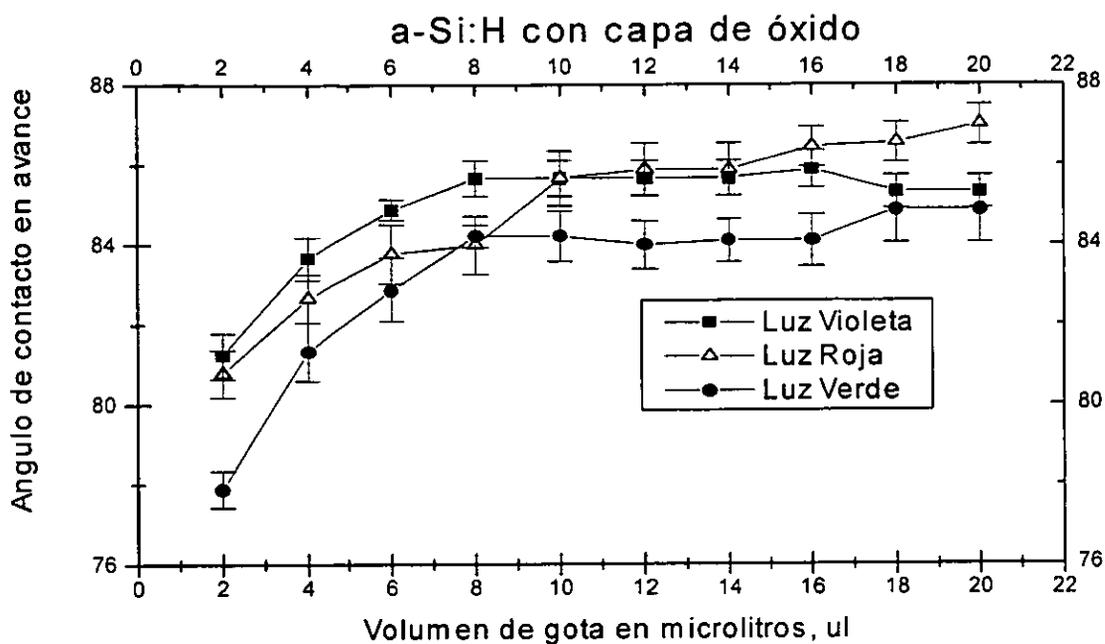
## **Análisis por medio de ángulos de contacto**

### **Silicio amorfo hidrogenado a-Si:H:**

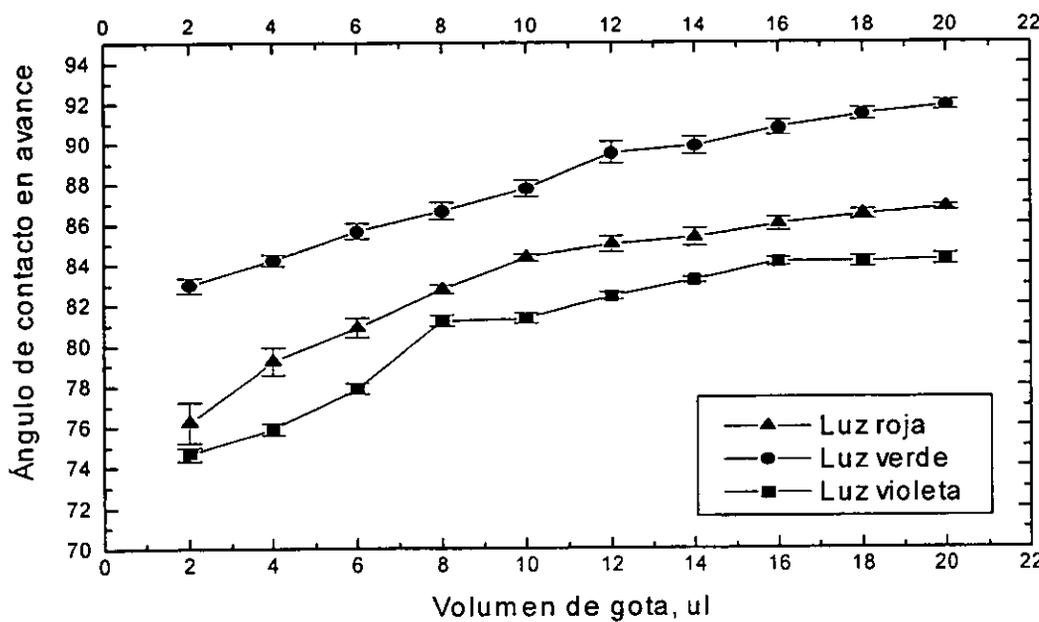
Para estudiar las variaciones que presentan los valores del ángulo de contacto en función de la iluminación y tipo de superficie se trabaja con los ángulos de contacto de avance  $\theta_A$ . Ya que existen trabajos (19,117), que muestran que  $\theta_A$  es mucho menos afectado por la rugosidad y por la heterogeneidad química de la superficie, que el ángulo de contacto en recesión  $\theta_R$ . Cuando el análisis lo requiera se citará el ángulo de contacto en recesión  $\theta_R$  y en equilibrio  $\theta_E$ .

A continuación se presentan los resultados por medio de gráficas donde se analiza la variación del ángulo de contacto en función del volumen de gota depositada sobre el semiconductor. Los resultados muestran la dispersión por cada punto experimental. Otros estudios por el mismo método (1,2) recomiendan que la incertidumbre no rebase el valor de  $\pm 3^\circ$ , ya que una incertidumbre mayor, implica el que se hayan cometido diversos errores de carácter sistemático durante la medición. Los resultados aquí mostrados son confiables ya que la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  se mantuvo constante y se minimizaron los efectos de otras fuentes de error. La incertidumbre está influenciada sólo por la naturaleza de la superficie.

Como puede observarse en la figura 4.17 el ángulo de contacto  $\theta_A$  en a-Si:H con capa de óxido, muestra una relativa independencia respecto al volumen de gota cuando éste es mayor a  $6\ \mu\text{l}$  ( $\text{mm}^3$ ). Obsérvese una superposición de los resultados obtenidos con luz roja, comportamiento que no sucede con  $\theta_R$  y  $\theta_E$ . En la superficie de a-Si:H sin capa de óxido existe mayor dependencia entre  $\theta_A$  y el volumen de gota. Se nota en esta última superficie, que  $\theta_A$  se separa en función de la longitud de onda del haz incidente. En ambos casos las superficies presentan  $\theta_A$  mayores a  $75^\circ$  por lo que se consideran hidrofóbicas, efecto que se discutirá adelante.



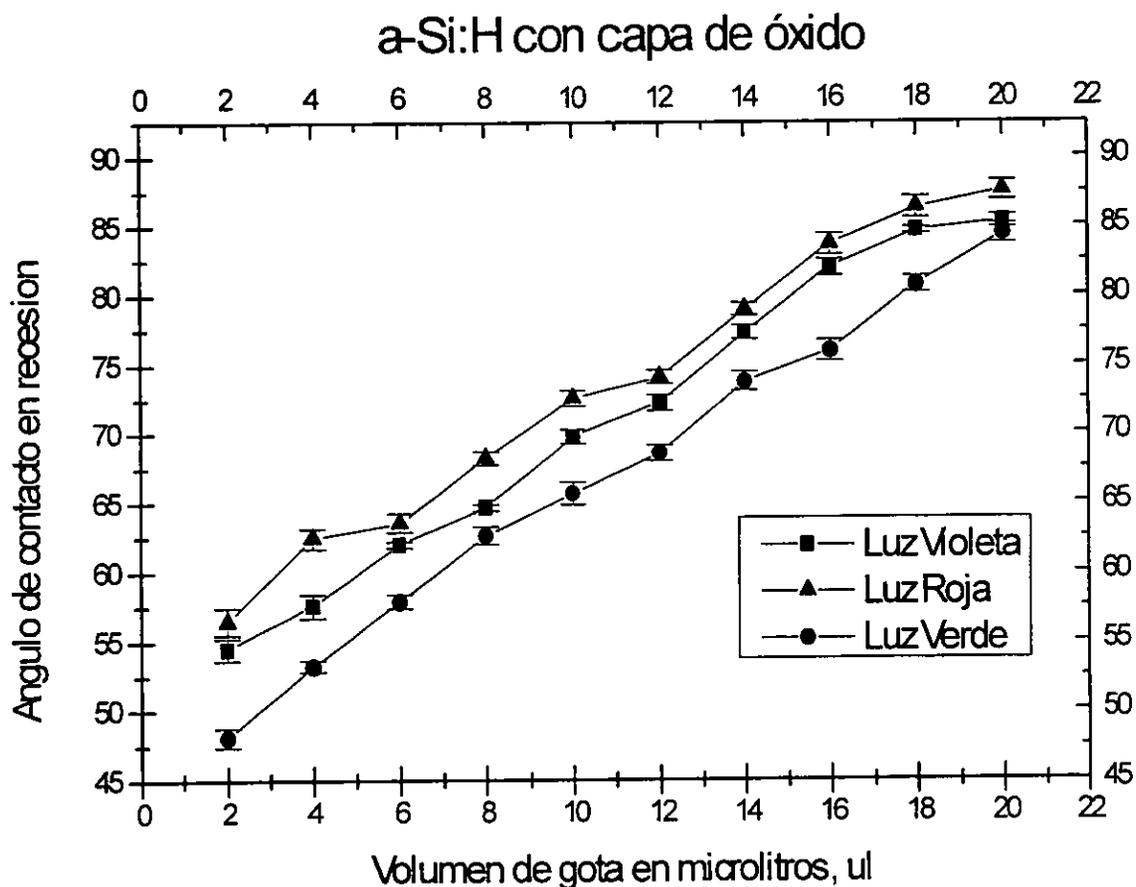
(a)



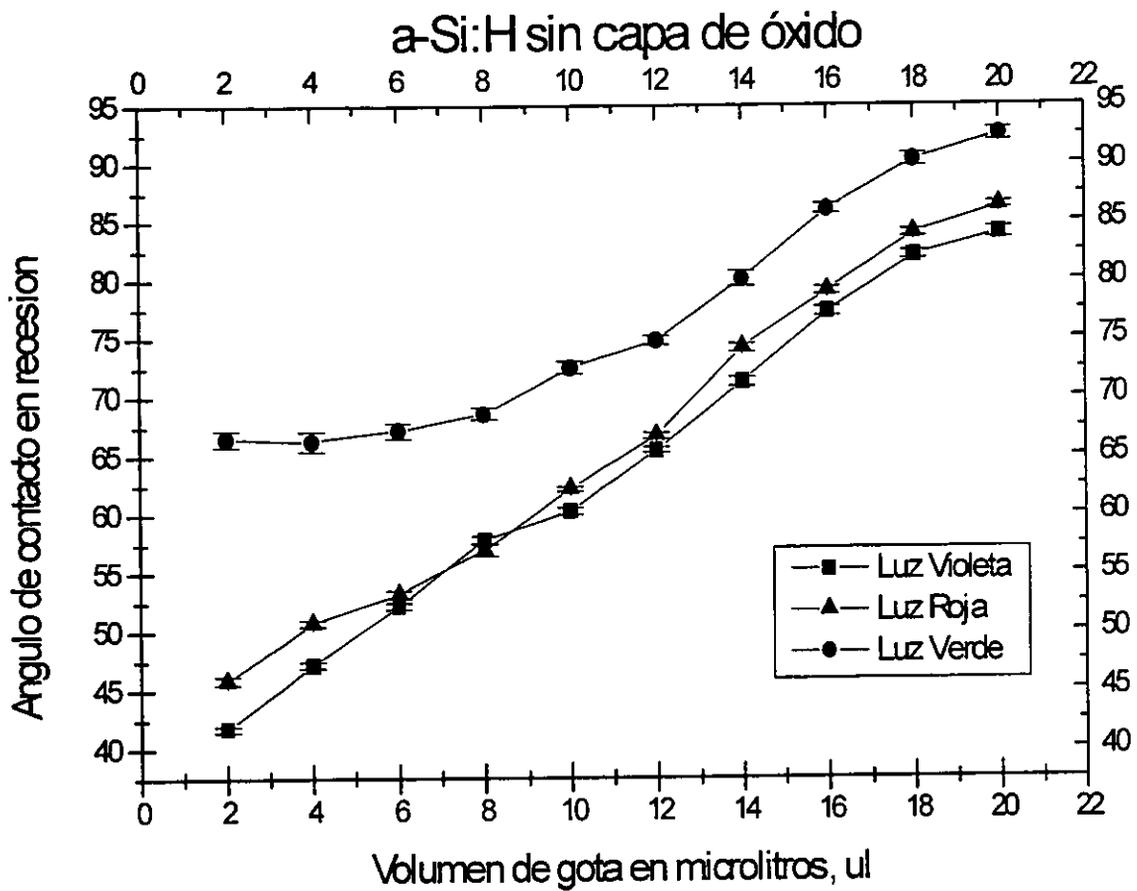
(b)

Figura 4.17.-ángulos de contacto de avance. sustratos de a-Si:H iluminados con luz roja, verde y violeta. a) con y b) sin capa de óxido, en función del volumen de gota.

En la figura 4.18 se muestra la variación del ángulo de contacto en recesión  $\theta_R$  en función del volumen de gota. Se observa en ambos sustratos la fuerte dependencia de  $\theta_R$  con el volumen de gota, y que los valores de  $\theta_R$  están separados en función de la longitud de onda del haz incidente. Los valores de  $\theta_R$  son menores a los que presenta  $\theta_A$ . Pero las superficies se comportan relativamente hidrofóbicas ya que  $\theta_R$  es mayor a  $48^\circ$ . Las pendientes de las rectas en la superficie a-Si:H con capa de óxido son casi constantes no así en la superficie a-Si:H sin capa de óxido.



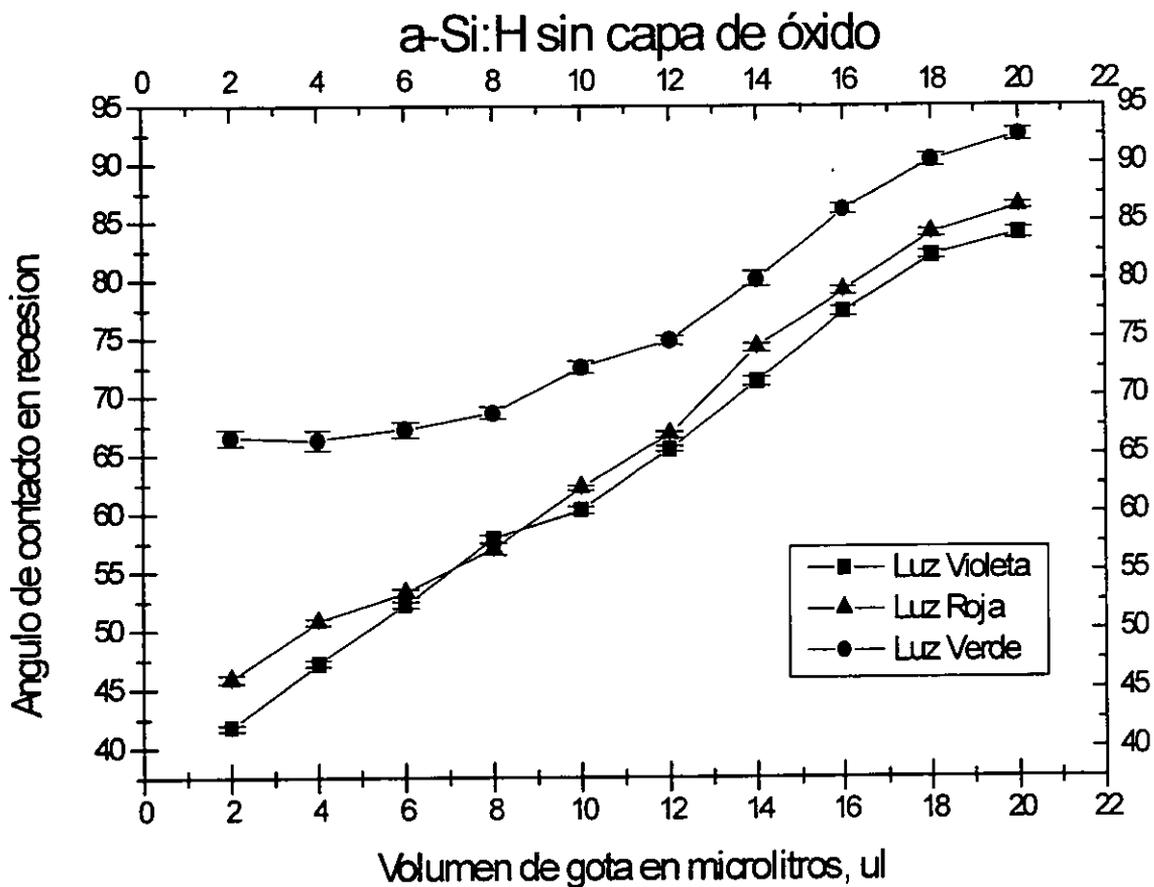
(a)



(b)

Figura 4.18 ángulos de contacto de recesión. Sustratos de a-Si:H (a) con y (b) sin capa de óxido iluminados con luz roja, verde y violeta, en función del volumen de gota.

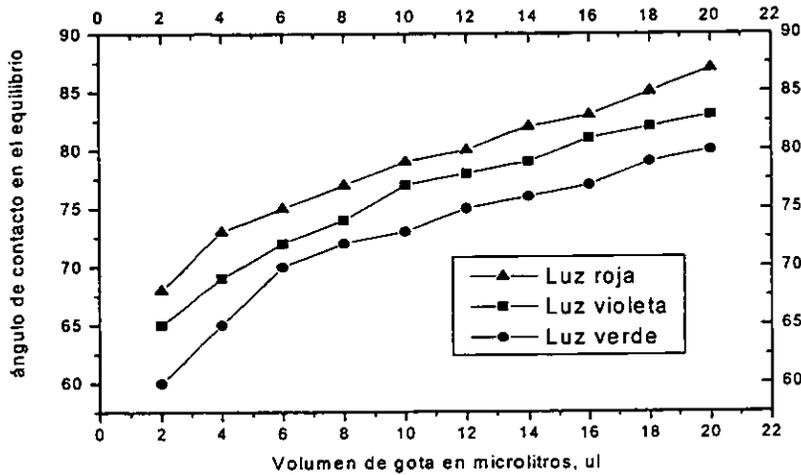
Se analizó el ángulo de contacto en equilibrio  $\theta_E$  en función del volumen de gota, figura 4.19. Este ángulo fue calculado usando la relación de Wolfram y Faust (ec 2.2) (118), usando un factor de rugosidad de Wenzel  $r_w$  igual a 1.0. Se puede observar que en ambos sustratos existe una dependencia de  $\theta_E$  respecto al volumen de gota y hay una clara separación entre las líneas que muestran el efecto de longitud de onda.



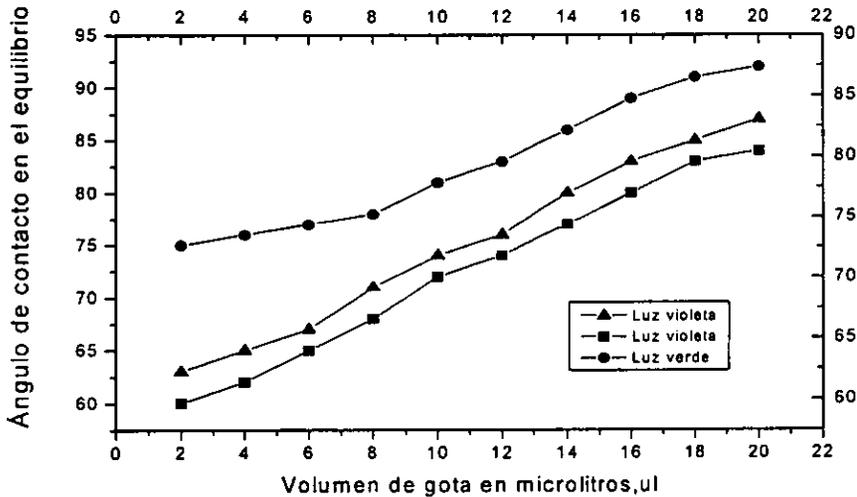
(b)

Figura 4.18 ángulos de contacto de recesión. Sustratos de a-Si:H (a) con y (b) sin capa de óxido iluminados con luz roja, verde y violeta, en función del volumen de gota.

Se analizó el ángulo de contacto en equilibrio  $\theta_E$  en función del volumen de gota, figura 4.19. Este ángulo fue calculado usando la relación de Wolfram y Faust (ec 2.2) (118), usando un factor de rugosidad de Wenzel  $r_w$  igual a 1.0. Se puede observar que en ambos sustratos existe una dependencia de  $\theta_E$  respecto al volumen de gota y hay una clara separación entre las líneas que muestran el efecto de longitud de onda.



(a)

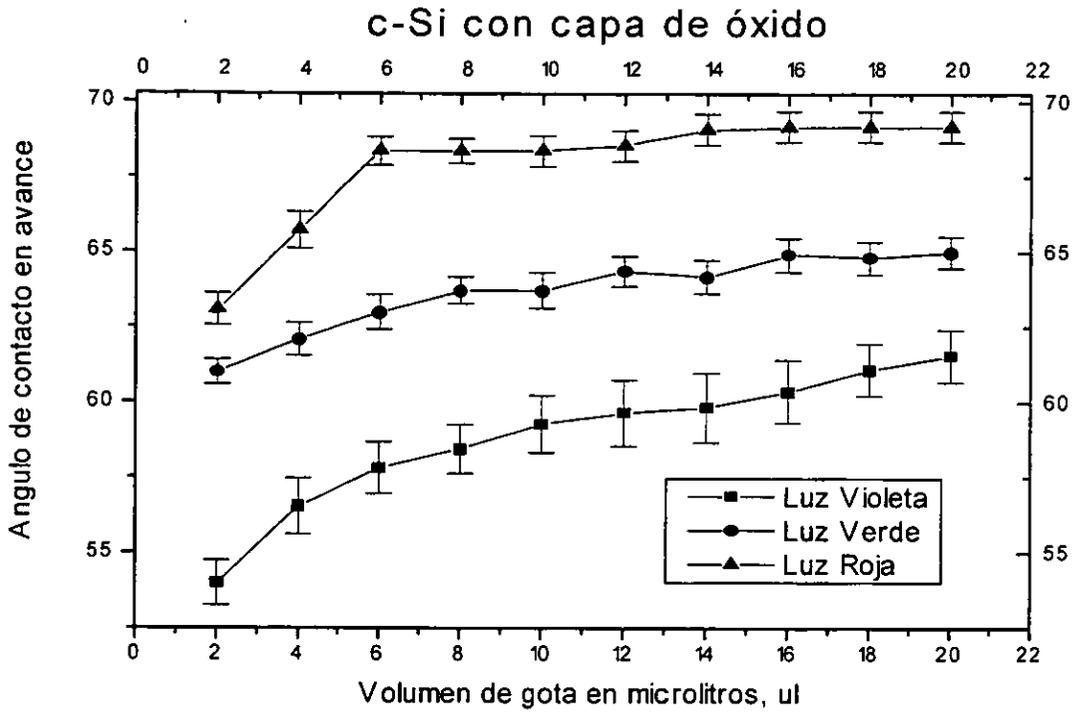


(b)

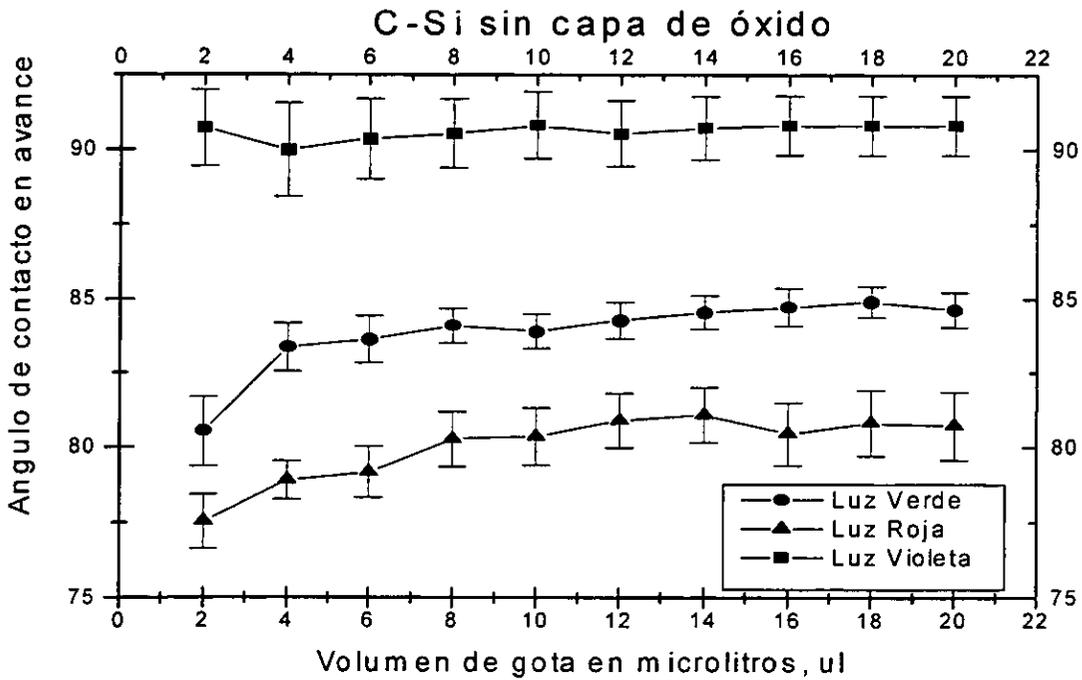
Figura 4.19 - Ângulo de contato de equilíbrio em substrato de a-Si:H (a) com e (b) sem capa de óxido em função do volume de gota, sob luz vermelha, verde e violeta.

### Silício cristalino c-Si:

A continuação se mostram os resultados de ângulos de contato das superfícies de c-Si com e sem capa de óxido. A figura 4.20 mostra o ângulo de contato em avanço em função do volume da gota, se pode observar na gráfica (b) que  $\theta_A$  é menos dependente do volume da gota em relação à gráfica (a) e que ambas superfícies são hidrofóbicas. Em ambas superfícies se nota uma dependência de  $\theta_A$  em relação à comprimento de onda do feixe incidente sobre o semicondutor.



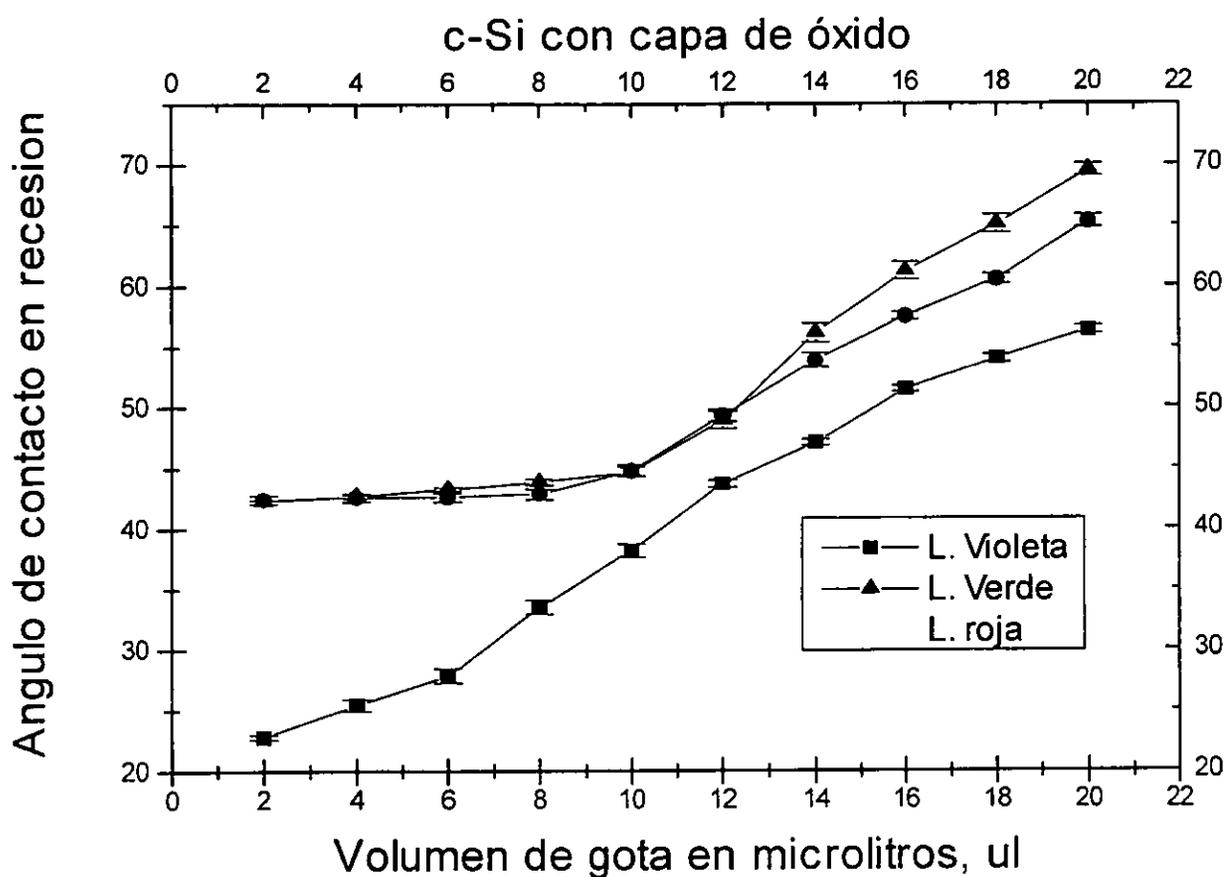
(a)

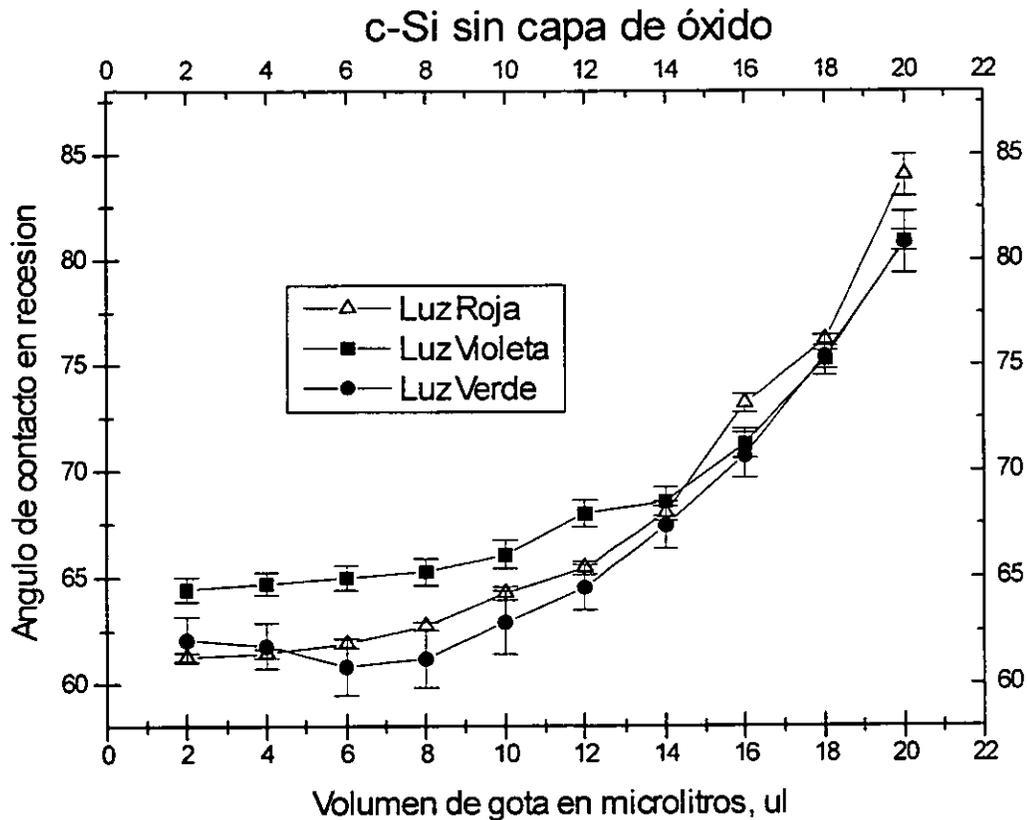


(b)

Figura 4.20 ángulo de contacto de avance de superficies de c-Si (a) con y (b) sin capa de óxido, iluminadas con luz roja, verde y violeta en función del volumen de gota.

La figura 4.21 muestra una dependencia del ángulo de contacto de recesión  $\theta_R$  con el volumen de gota. En la superficie con capa de óxido las pendientes de las líneas son constantes en el intervalo de 10 a 20  $\mu\text{l}$ . Mientras que en las superficies de c-Si sin capa de óxido dicha dependencia es pronunciada en el intervalo de 10 a 18  $\mu\text{l}$ . La separación del ángulo de contacto en función de la energía del fotón, se percibe mejor en la superficie con capa de óxido. El c-Si sin capa de óxido es más hidrofóbico que el que tiene capa de óxido.





(b)

Figura 4.21 ángulos de contacto en recesión de superficies de c-Si (a) con y (b) sin capa de óxido iluminadas con luz roja, verde y violeta en función del volumen de gota.

Los resultados del ángulo de contacto en equilibrio  $\theta_E$  en función del volumen de gota presentan un comportamiento semejante al mostrado por  $\theta_R$ .

Las siguientes características se pueden considerar comunes a las superficies de silicio independientemente de su tipo (amorfo hidrogenado y cristalino) y de su tratamiento (con capa de óxido nativo o sin ella). Los valores de  $\theta_A$  son siempre mayores a los de  $\theta_R$ , la diferencia entre  $\theta_A$  y  $\theta_R$  aumenta al disminuir el volumen de gota y el efecto de la iluminación es completamente reversible. Tomando en cuenta lo mencionado arriba, se considera que los resultados representativos se encuentran entre 6 y 16 mm<sup>3</sup>.

#### 4.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS EN SUPERFICIES DE a-Si:H y c-Si

##### Heterogeneidad Química de superficie:

Para explicar el comportamiento de los ángulos de contacto en las superficies de silicio se consideran las diversas propiedades del sistema sólido-líquido-vapor. El tamaño de las moléculas de agua es pequeño y fácilmente ocupa los huecos existentes entre las protuberancias que conforman la rugosidad. La molécula de agua es altamente polar por lo que presenta capacidad de adsorción en la superficie, aunque en el proceso también se adsorben otros gases como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO (72). El agua tiene un dipolo permanente que puede transformarse a un dipolo con orientación inducido por el efecto de un campo eléctrico cercano, dicho dipolo puede tener influencia sobre grandes extensiones en la región intramolecular (66,68). La geometría no semiesférica de la gota puede deberse a la fuerza gravitacional, efecto que es notorio en nuestro caso si el volumen de gota es mayor a 16  $\mu\text{l}$  ( $\text{mm}^3$ ) para el sistema agua-silicio. En otros trabajos, el volumen al que se presenta esta influencia está entre 6 y 17  $\text{mm}^3$  (94,119,120,121,122,123).

Es necesario aclarar que en el proceso de limpieza todas las superficies adsorbieron moléculas orgánicas (92,96). Este hecho se comprueba porque los resultados de  $\theta$  en ningún caso es cercano a cero tal como debería ser en las superficies de a-Si:H y c-Si con capa de óxido, ya que el SiO<sub>2</sub> limpio es una superficie hidrofílica (116,124).

Las superficies de a-Si:H y c-Si sujetas a ataque químico en solución de HF también se lavan con solventes lo cual podría resultar en un cierto grado de contaminación de la superficie (116,125,126,127,128). Con este antecedente es posible analizar con mayor detalle las características de las superficies estudiadas. Analizando el ataque químico con soluciones de HF se presenta el problema de contaminación residual particularmente debido al flúor. Los estudios de espectroscopía Auger muestran que el oxígeno y el carbono tienen una marcada presencia en las superficies con SiO<sub>2</sub> y ligeramente menor en las superficies con un espesor mínimo de SiO<sub>2</sub>. Hirose M. Takakura y colaboradores (129), muestran que las superficies de a-Si:H y c-Si tratadas con solución de HF presentan hidrógeno terminal unido al silicio en la superficie, dicho efecto reduce la contaminación molecular en la superficie (96,130). Los estudios de Thornton y Williams (92), sugieren que los átomos de oxígeno detectados por espectroscopía Auger en las superficies de a-Si:H están asociados con Si-OH, mientras que la presencia de carbón está asociada con hidrocarburos alifáticos (C-CH<sub>x</sub>). El flúor puede estar en la superficie bajo la forma de Si-F, Si-F<sub>2</sub> y el O-F cuando

hay una baja presencia de agua. En este caso no se detectó la presencia de F en la superficie, dado que se lavaron con agua y se indujo el enlace Si-H (106,108,129,131). Por otro lado, un tiempo prolongado en el agua (como el aquí usado, 40 minutos), incrementa la cantidad de oxígeno en la superficie del semiconductor (más que la presencia de aire). El secar en frío a baja presión puede resultar contraproducente ya que las muestras se pueden recontaminar con las moléculas orgánicas del aceite de la bomba de vacío, como lo demuestran los trabajos de Adams y Williams (96). Las superficies hidrofóbicas después de irradiarse con luz UV-O<sub>3</sub>, durante dos minutos, resultaron hidrofílicas (ángulos de contacto menores a 15°) dado que creció la capa de SiO<sub>2</sub> con alta pureza (114,132).

### **Rugosidad de la superficie:**

En párrafos anteriores se mencionó que la rugosidad de Wenzel de una superficie no influye en la variación de los ángulos de contacto si ésta es menor a 0.5 μm. Las superficies de los semiconductores estudiados presentan cráteres o protuberancias de 0.2 μm, por lo tanto se espera que los resultados no estén influenciados por la rugosidad de las superficies. Desde luego una superficie con una rugosidad de 10 nm o menos, puede considerarse *plana* ya que las irregularidades ahí presentes forman barreras donde se produce el “anclaje mecánico” de la gota (133).

Sin embargo, en semiconductores la rugosidad adquiere importancia. A medida que se incrementa la “rugosidad atómica” en el Si de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>, se tiene como consecuencia un abatimiento de la densidad de cargas superficiales y por lo tanto la intensidad del campo eléctrico disminuye (122). Como ya se mencionó anteriormente, un ataque con solución ácida (HF) de las superficies semiconductoras, por un lado, disminuyen el espesor de SiO<sub>2</sub> pero, por otro, aumenta la “rugosidad atómica” en el Si de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> (figuras 4.13 y 4.14). De acuerdo a los trabajos de Ohmi T. y colaboradores (134), dicha rugosidad es función de la concentración de defectos de línea y vacancias en el c-Si y de la concentración de impurezas en el a-Si:H. Sin embargo, dicha rugosidad es menor cuando la superficie se limpia con etanol o tolueno justamente después del ataque químico con solución de HF; no así cuando el lavado es con agua pura (135). Por ello, es recomendable que los semiconductores de silicio se laven con etanol o tolueno tal como se practicó en este trabajo (136). La densidad de estados de superficie en la capa de SiO<sub>2</sub> están ampliamente determinados por la “rugosidad atómica” de la superficie (104,137). Este efecto es mucho menor en la superficie de c-Si que en la superficie de a-Si:H (138). Es necesario tomar en cuenta que la oxidación húmeda causa menos rugosidad que la oxidación seca (139). La “rugosidad atómica” de la capa de SiO<sub>2</sub> podría tener efecto sobre los valores de  $\theta$ , ya que las

propiedades optoelectrónicas de la superficie pueden variar en función de la distribución de la densidad de cargas superficiales.

### Características de los filtros

Se realizó un análisis por espectroscopía UV-Vis, de los filtros rojo, verde y violeta para determinar sus características de transmitancia e intensidad luminosa.

Los filtros rojo y violeta son prácticamente monocromáticos en tanto que el filtro verde presenta una distribución gaussiana con amplitud de 475 a 600 nm. La tabla 4.1 muestra los resultados de la caracterización óptica. La importancia de esta información radica en que la intensidad de la luz que incide en la gota produce un fotovoltaje de superficie SPV en el semiconductor. La intensidad total fue calculada considerando la energía del fotón, la intensidad de la fuente de luz a esta energía y la transmisividad del filtro (ver figura 3.2 en página 32). Los valores fueron normalizados respecto al valor más grande (filtro verde), el que fue considerado con un valor de 100 (140,141,142).

Tabla 4.1 Propiedades de los filtros usados

Filtro	Longitud de onda máxima		Transmitancia Máxima %T	Intensidad Total (Estimada) Unidades Arbitrarias
	nm	(ev)		
Rojo	640.4	(1.930)	40.6	20
Verde	536.4	(2.312)	44.6	100
Violeta	402.8	(3.070)	17.2	8

### Efecto de la energía incidente en la variación del ángulo de contacto generado sobre superficies de a-Si:H y c-Si con y sin capa de SiO<sub>2</sub>

Aun considerando que exista cierto grado de irregularidades en la superficie de los semiconductores (rugosidad, heterogeneidad y contaminación) ésta no es suficiente para explicar las variaciones observadas en los ángulos de contacto en función de la energía del haz incidente. Los resultados que antes fueron graficados ahora se tabulan

para su mejor discusión. Se hace notar la importancia del espesor de la capa de óxido sobre el a-Si:H y c-Si. De esta forma se pretende explicar la variación del ángulo de contacto en función del fotovoltaje de superficie.

En los artículos que fueron publicados sobre este trabajo (143,144), se adelantaron algunas hipótesis y con base en un análisis posterior ahora se profundizan los conceptos sobre la interpretación del fenómeno. En la tabla 4.2. Se citan los valores promedio de los ángulos de contacto sobre a-Si:H y c-Si con o sin capa de SiO<sub>2</sub> para volúmenes de gota igual a 12  $\mu$ l. Puede observarse en todos los casos que  $\theta_A$  y  $\theta_R$  tienen una dependencia con la energía e intensidad del haz incidente. Incluso se observa una histéresis del ángulo de contacto  $\theta_H$  (observable también en la figura 4.19.a).

Tabla 4.2 Promedio de ángulos de contacto, para volúmenes de gota de 12  $\mu$ l, en superficies de silicio amorfo hidrogenado.

MUESTRA	FILTRO	ÁNGULO DE AVANCE $\theta_A$	ÁNGULO RECESIÓN $\theta_R$	ÁNGULO DE EQUILIBRIO $\theta_E$
a-Si:H sin óxido	VERDE	89.5	74.6	82.1
	ROJO	85.6	66.4	76.0
	VIOLETA	83.6	65.1	74.4
a-Si:H con óxido	VERDE	84.3	68.0	76.1
	ROJO	86.4	73.9	80.2
	VIOLETA	85.5	74.1	80.0
c-Si sin óxido	VERDE	81.2	59.8	70.9
	ROJO	80.1	62.5	71.5
	VIOLETA	86.6	69.0	77.0
c-Si con óxido	VERDE	68.8	44.6	54.6
	ROJO	61.3	40.8	53.2
	VIOLETA	59.2	38.7	48.9

La ecuación de Wolfram y Faust (ec. 2.3) permitió conocer los valores de  $\theta_E$  considerando que el factor de rugosidad de Wenzel es igual a uno (143) en ambos semiconductores, tanto en aquellos que tienen SiO<sub>2</sub> como en los que no lo tienen. Los valores de  $\theta_E$  están en función de la energía e intensidad del haz incidente. En términos

generales, en ambos semiconductores este comportamiento se conserva. En todos los casos  $\theta_E$  es mayor en las muestras de c-Si sin SiO<sub>2</sub> a diferencia del a-Si:H en donde solo ocurre con la luz verde en a-Si:H sin SiO<sub>2</sub>. En este último los valores de  $\theta_E$  son casi iguales para la luz roja y violeta. Este resultado supone que el SPV es lineal con la intensidad del haz luminoso. Si es así entonces, el efecto del rojo será el doble del violeta pero no es así.

Al analizar (tabla 4.3) las pendientes de las rectas obtenidas en las gráficas de  $\theta_A$  y  $\theta_R$  en función del volumen de gota (usando un ajuste por cuadrados mínimos en el intervalo de 6 a 16  $\mu$ l), así como los valores máximos, mínimos y las diferencias promedio entre  $\theta_A$  y  $\theta_R$ , se observó que tanto las pendientes como las diferencias promedio dependen de la energía e intensidad del haz incidente. Sin despreciar posibles efectos debidos a irregularidades de la superficie existen fenómenos adicionales importantes debido a procesos electro-ópticos.

Tabla 4.3. pendientes en los ángulos de contacto de avance y recesión en función del volumen de gota (ajustados por mínimos cuadrados) y Diferencias promedio, máximas y mínimas entre ángulos de avance y recesión en silicio amorfo hidrogenado.

MUESTRA/FILTRO	PENDIENTES DE ÁNGULOS DE AVANCE VS. VOLUMEN DE GOTA	PENDIENTES DE ÁNGULOS DE RECESIÓN VS. VOLUMEN DE GOTA	DIFERENCIA ENTRE ÁNGULOS DE AVANCE Y RECESIÓN			
			MAX	MIN	MEDIA	
a-Si:H	ROJO	0.29	2.48	27.4	6.6	19.2
	VERDE	0.57	2.00	19.6	4.9	14.9
	VIOLETA	0.07	2.09	26.0	6.5	18.4
a-Si:H más SiO <sub>2</sub>	ROJO	0.08	1.77	21.9	3.1	12.5
	VERDE	0.01	1.77	25.0	7.6	16.3
	VIOLETA	0.07	1.51	18.2	4.3	11.4

De acuerdo a la ecuación Young (ec.2.1) el  $\cos \theta_E$  varía en función de la tensión interfacial  $\gamma_{SL}$ , como:

$$\cos \theta_E = \gamma_{(SiO_2\text{-aire})} - \gamma_{(SiO_2\text{-H}_2O)} \quad 4.1$$

O bien en función de la densidad de carga eléctrica generada en las interfaces Si-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O:

$$\cos \theta_E = \left| \sigma_{(\text{SiO}_2\text{-aire})} - \sigma_{(\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O})} \right| \quad 4.2$$

En la tabla 4.4 se muestra la variación del  $\cos \theta_E$  en función de la energía incidente. Con en base las ecuaciones 4.1 y 4.2 se puede decir que el  $\cos \theta_E$  y por lo tanto la tensión interfacial está en función de la densidad de carga eléctrica en la interfaz sólido-líquido. De acuerdo a los resultados en dicha región la densidad de carga eléctrica depende de la energía e intensidad del haz incidente, del tipo de semiconductor, y del espesor de la capa de SiO<sub>2</sub>.

Yamashita (119), estimó la tensión superficial crítica de silicio cristalino, por el método de Zisman, obteniendo valores entre 48 y 56 dinas/cm, correspondiendo el valor mayor a superficies de mayor rugosidad. Este valor es menor que la tensión superficial del agua (72.9 dinas/cm) indicando que la superficie era hidrofílica. Los autores no reportaron los detalles de la iluminación usada. Williams y Goodman (124) reportaron que las superficies de silicio (usando la tecnología MOS para preparar dichas superficies), son hidrofóbicas en tanto que las de SiO<sub>2</sub> de buena calidad son hidrofílicas y que los ángulos de contacto varían de 90° a 0° conforme la capa de óxido nativo (SiO<sub>2</sub>) aumenta de 0 a 40 nm. Nuestros resultados indican que las superficies de a-Si:H, con y sin capa de óxido nativo, son hidrofóbicas (tabla 4.2), y que los valores de  $\theta_E$  son mayores para la luz roja y violeta y menores con la luz verde en la superficie con óxido nativo. Las superficies de c-Si con y sin SiO<sub>2</sub> tienen un carácter ligeramente hidrofóbico, siendo mayores los valores de  $\theta_E$  en el c-Si sin SiO<sub>2</sub>.

Con base en los altos valores de  $\theta$  obtenidos se infiere que las superficies están limpias o con terminación de átomos de F (96), la película forma una barrera entre el SiO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O, la barrera entre el SiO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O, transforma la superficie hidrofílica en hidrofóbica. Las moléculas orgánicas adsorbidas (CO, CO<sub>2</sub>), al serceptoras de electrones quedan atrapadas en la interfaz SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Es así como la capa orgánica neutraliza a la densidad de carga inducida (tanto por la energía incidente en el semiconductor como por la presencia de agua sobre el mismo), hecho que es independiente del espesor de SiO<sub>2</sub>. Sin embargo la densidad de carga en la interfaz SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O debe ser grande debe ser, ya que a pesar de la barrera orgánica y de átomo de F, la influencia de efectos optoelectrónicos son más evidentes en el c-Si que en el a-Si:H (88).

En la tabla 4.4 se observa que el a-Si:H con SiO<sub>2</sub> tiene valores de  $\gamma_{SL}$  menores respecto a los de a-Si:H sin óxido (excepto para luz verde).

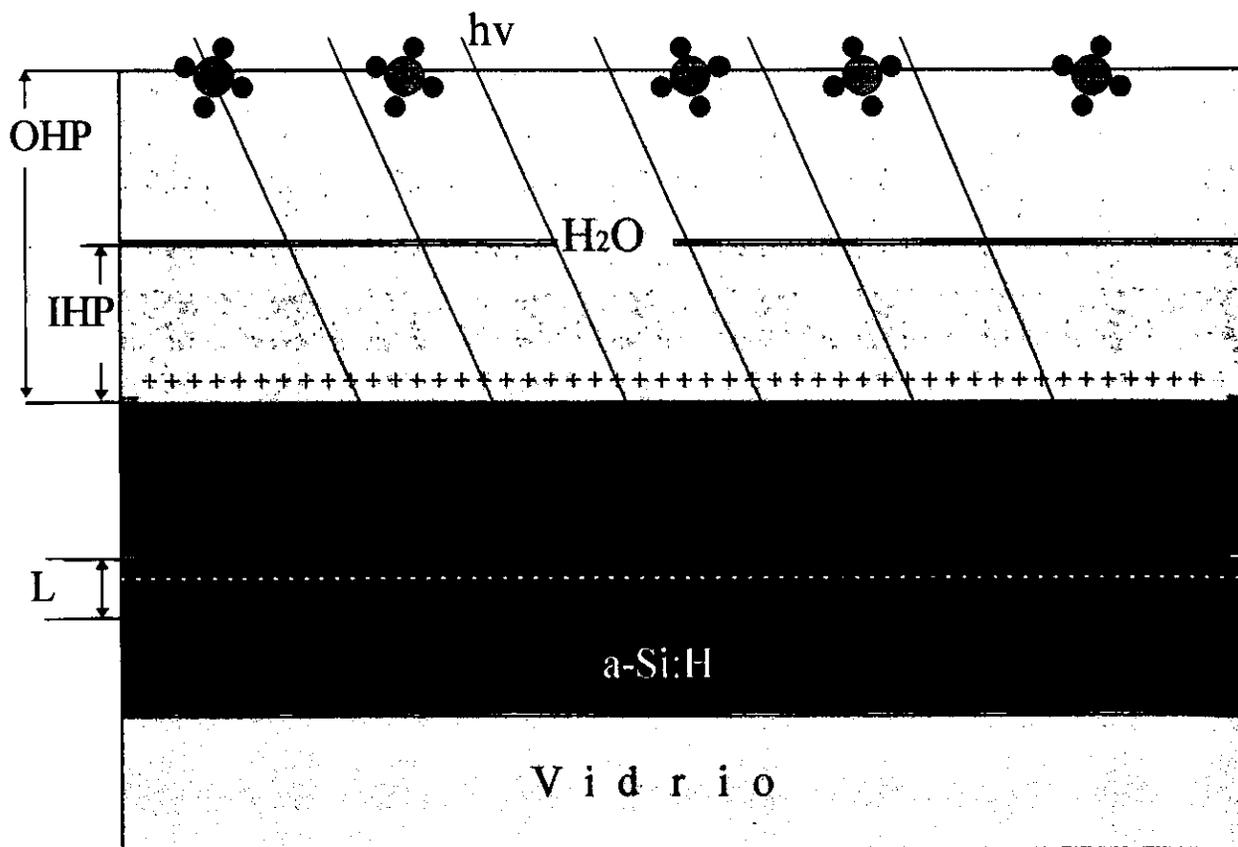
Tabla 4.4. ángulo de contacto en equilibrio, su coseno y correspondiente energía interfacial a diferentes condiciones de iluminación.

MUESTRA	FILTRO	$\theta_E$	$\cos \theta_E$	$\gamma_{SL}$ (Dina.cm <sup>-1</sup> )
a-Si:H sin SiO <sub>2</sub>	verde	82.1	0.137	9.86
	rojo	76.0	0.242	17.42
	violeta	74.4	0.269	19.37
a-Si:H con SiO <sub>2</sub>	verde	76.1	0.240	17.28
	rojo	80.2	0.170	12.24
	violeta	80.0	0.174	12.53
c-Si sin SiO <sub>2</sub>	verde	70.9	0.327	23.56
	rojo	71.5	0.317	22.84
	violeta	77.9	0.209	15.09
c-Si con SiO <sub>2</sub>	verde	54.6	0.579	41.70
	rojo	53.2	0.599	43.12
	violeta	48.9	0.657	47.33

Dada la discusión arriba señalada se acepta que el SPV generado por la luz verde es mayor que al obtenido por la luz roja y violeta. Valores que deben ser muy parecidos tal como se percibe en la tabla 4.1. En este sentido en la tabla 4.4 se observa que lo dicho anteriormente se cumple en las superficies de a-Si:H con SiO<sub>2</sub> y c-Si sin SiO<sub>2</sub>. Con base en estas observaciones de primera línea a continuación se propone una justificación a los resultados.

Para explicar lo que sucede con el a-Si:H véase la figura 4.22, en ella se observan cuatro capas: el sustrato de vidrio sobre el cuál se depositó el a-Si:H, la capa de SiO<sub>2</sub> presente en el semiconductor y la porción de agua que sobre el se coloca. Tal como lo plantea Garret y Brattain (77), en el semiconductor se genera la llamada región de la capa eléctrica difusa cuando sobre él se hace incidir energía luminosa. Dado que se trata de un semiconductor tipo *n*, los electrones en exceso se difunden hacia la interfaz a-Si:H-SiO<sub>2</sub>. Sitio en el cual se forma la primera zona de capacitancia (49). En la superficie con mayor SiO<sub>2</sub> existe mayor densidad de cargas tanto fijas como móviles respecto a la superficie (79). Dado que hay un exceso de portadores libres *n*, algunos neutralizan las cargas positivas encontradas en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>. Otros portadores libres *n* podrían neutralizar a las cargas positivas del volumen interno del SiO<sub>2</sub> (91,145). Y así causar cambios en las cargas situadas en la interfaz SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, variando la

segunda zona de capacitancia. Muchos de los portadores de carga que son atrapados en la interfaz  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  inducen centros estáticos de carga (72). La presencia de una alta densidad de carga en el  $\text{SiO}_2$  en la interfaz  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  da lugar a la formación de una doble capa eléctrica (iónica) en los términos del modelo de Bockris-Denavathan-Muller (49,67,72). El efecto causado por la luz verde se traduce en una alta densidad de electrones, los cuales logran llegar a afectar la interfaz  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  induciendo una caída de potencial alta. Dado que la capacitancia es proporcional a la concentración de electrones en exceso en la interfaz  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , entonces se reducirá la altura de la barrera de potencial (121), y por lo tanto se percibe una disminución de  $\theta_E$  y un aumento de la  $\gamma_{SL}$  respecto al que se genera con luz roja y violeta. Podría pensarse que entre mayor sea el espesor de  $\text{SiO}_2$ , mayor será la densidad de impurezas ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ) que generan cargas positivas, y por lo tanto, el número de electrones que se recombinan será mayor, disminuyendo así la capacitancia interfacial  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Sin embargo no es así, ya que hay experiencias (91), que muestran que el incremento en el espesor de  $\text{SiO}_2$  induce un aumento de la densidad de carga en la interfaz  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .



**L** es la Longitud de Debye que determina el espesor de la capa eléctrica difusa en el semiconductor

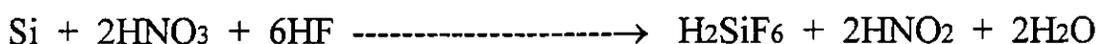
**IHP** es el plano interno de Helmholtz en el líquido

**OHP** es el plano externo de Helmholtz en el líquido

Figura 4.22 En base al modelo de Bockris-Denovathan-Muller de la doble capa eléctrica en una solución y el modelo de Garret-Brattain de la región de la capa difusa se plantea la distribución de cargas en la interfaz  $\text{a-Si:H-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Para explicar que esta situación no se cumple con el a-Si:H sin SiO<sub>2</sub> habría que señalar que esta superficie por un lado tiene un espesor de SiO<sub>2</sub> muy pequeño (aproximadamente de 1.0 nm), disminuyendo así las impurezas que generan cargas positivas. Sin embargo habría que recordar que la superficie fue tratada con una solución ácida de HF y posteriormente fue lavada con solventes orgánicos (tolueno), de manera que algunas de estas moléculas orgánicas se adsorbieron físicamente al SiO<sub>2</sub> durante el proceso, sin descartar la presencia de CO y CO<sub>2</sub>. Entonces, el hecho de que el SPV generado con luz verde se vea anulado, incluso rebasado, por el que generan las luces roja y violeta, se explica sugiriendo que la disminución de la densidad de carga positiva en el pequeño espesor de SiO<sub>2</sub> es compensada y superada por la densidad de cargas positivas que deja la solución de ataque a base de HF (94,121). La solución ácida puede producir una superficie terminada en Si-H, Si-F, Si-OH (96), los enlaces de éstas moléculas tienden a pasivar la superficie (72,93). La presencia de impurezas orgánicas inhiben el SPV, dado que son demandantes de electrones. Es así que la densidad de portadores libres *n* generados por la luz verde se recombinan en la interfaz a-Si:H-H<sub>2</sub>O con las moléculas orgánicas, dando como resultado una superficie hidrofóbica en donde el SPV generado es superado por aquel que genera la luz roja o violeta.

La reacción en la superficie entre la solución ácida y el Si del SiO<sub>2</sub> puede resumirse en las siguientes expresiones (146).



o bien

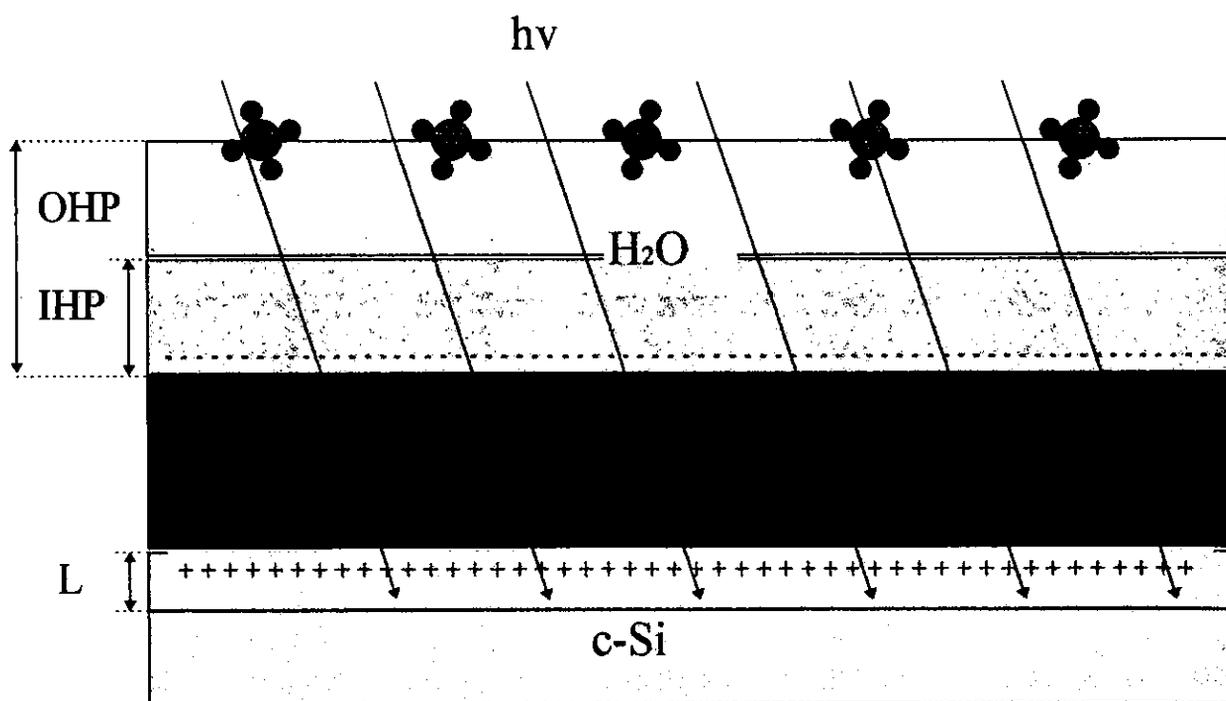


Estas reacciones son similares cuando la solución ataca al a-Si:H

Para explicar lo que sucede en el c-Si se considera el modelo mostrado en la figura 4.23. En ella solo se observan tres capas: el c-Si monocristalino, el SiO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O depositada sobre la capa de óxido. Cuando se hace incidir un haz de luz monocromático se generan portadores de carga positiva *p*, en la zona llamada de la capa difusa dado que el c-Si es ligeramente tipo *p* (90). Dichos portadores por estar en exceso emigran a la superficie del c-Si en la interfaz c-Si-SiO<sub>2</sub> (83). Esto da lugar a la formación de la primera zona de capacitancia interfacial y a la presencia de un primer campo eléctrico. En esta zona algunas de las cargas positivas se recombinan con algunas cargas negativas del SiO<sub>2</sub> (que generalmente proceden de impurezas atrapadas tales como el N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (95)). La mayoría emigra a la interfaz SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, dando lugar al segundo

capacitor interfacial. La alta densidad de cargas positivas (huecos) en el  $\text{SiO}_2$  de la interfaz  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  induce la formación de la doble capa eléctrica (iónica) en el  $\text{H}_2\text{O}$  (146). Las moléculas del  $\text{H}_2\text{O}$  se orientan con base al campo eléctrico generado, formando multicapas sobre el  $\text{SiO}_2$  dando lugar a una zona donde se acumulan electrones (67,72). Consecuentemente, se presenta una caída de potencial que minimiza la altura de la barrera de potencial, generándose valores más altos de SPV con la luz violeta. Diferencia que se hace notoria respecto a la que genera la luz verde y roja.

El alto valor de SPV generado por la luz verde fue inhibido probablemente por la alta concentración de impurezas donantes de electrones como son el  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ .



L es la longitud de Debye que determina el espesor de la capa eléctrica en el semiconductor.

IHP es el plano interno de Helmholtz en el líquido

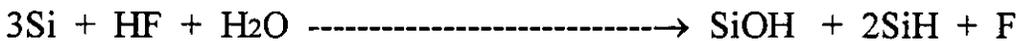
OHP es el plano exterior de Helmholtz en el líquido

Figura 4.23 Con base al modelo citado en la figura 4.22 ahora se representa la distribución de cargas tanto en el semiconductor como en la interfaz  $\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Para explicar los valores de  $\theta_E$  y  $\gamma_{SL}$  en la muestra de c-Si sin  $\text{SiO}_2$  se dice que el espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$  es muy pequeño (del orden de los 1.0 nm). Por lo tanto, los portadores de carga  $p$ , generados por la luz en la zona de la capa eléctrica difusa emigraran a la superficie del mismo en la interfaz c-Si- $\text{H}_2\text{O}$ . Ahí la alta densidad de carga positiva induce la formación de la doble capa eléctrica (iónica) en el agua. Este comportamiento lo describen Conway, Bockris y White (100,146). Las moléculas de agua

agua forman multicapas orientadas respecto al campo eléctrico generado, dando origen a la capa interna de Helmholtz **IHP**. Dado el pequeño espesor de SiO<sub>2</sub> es muy probable que las cargas negativas no sean suficientes para neutralizar a las cargas positivas, por lo tanto, el excedente de cargas positivas en el SiO<sub>2</sub> cercanas a la interfaz SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, sean las responsables de generar así el **SPV** que habrá de modificar el ángulo de contacto  $\theta_E$ . Constituyéndose así la segunda zona de capacitancia. El **SPV** generado por la luz verde es mayor que el generado por la luz roja y violeta, resultado que esta de acuerdo a lo establecido por la tabla 4.1.

Cabe señalar que esta superficie también fue tratada con una solución ácida **Q**, luego entonces, debería de haber un efecto inducido por los protones (H<sup>+</sup>) procedentes del HF. Sin embargo, los resultados muestran que dichas cargas fueron neutralizadas probablemente por las cargas negativas (OH<sup>-</sup> o bien F<sup>-</sup>), dejadas por la solución. Por ello el ataque ácido no inhibe el **SPV**, y éste solo queda en función de la densidad de carga positiva generada en la zona de la capa eléctrica difusa. La reacción propuesta en este caso es:



A continuación se discute sobre el efecto producido por la energía e intensidad del haz incidente sobre  $\theta_E$  en función del espesor de la capa de óxido.

Con base en estudios realizados (72,79,83,90,91,95,121), para una misma energía e intensidad del haz incidente, se propone que, a medida que aumenta el espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> disminuye el valor de  $\theta_E$ , y por lo tanto, aumenta el **SPV**. En este sentido, al observar la tabla 4.4, se nota que el c-Si responde a este principio con las tres energías monocromáticas incidentes. Este principio, se cumple en el a-Si:H, solo cuando se hace incidir luz verde. Los resultados del **SPV**, generados por la luz verde en el a-Si:H son más notables respecto a los que se obtienen con luz roja y violeta.

Con la finalidad de comprender la importancia que tiene el espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> en la generación del **SPV**, en la interfaz SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, se generó la tabla 4.5. En ella se han colocado los valores de  $\theta_E$ , obtenidos sobre a-Si:H y c-Si. Se han agrupado los resultados, considerando primero, la luz incidente y después la presencia o no de SiO<sub>2</sub>,

esto permite observar que ocurre con el **SPV** al aumentar el espesor de  $\text{SiO}_2$ , y por lo tanto, percibir la variación de la energía interfacial  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  en función de la energía incidente y el espesor de el  $\text{SiO}_2$ .

Tabla 4.5 Se muestran los cambios que sufre el **SPV** en la interfaz  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sobre los semiconductores estudiados y por lo tanto el  $\theta_E$  en función del aumento del espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$ .

Tipo de luz	material	$\theta_E$	espesor del $\text{SiO}_2$	$\Delta\theta_{ESP}$	SPV	$\gamma_{SL}$
Luz Verde	a-Si:H sin $\text{SiO}_2$	82.1	↓	↓ -	↓ +	↓ +
	a-Si:H con $\text{SiO}_2$	76.6				
Luz Roja	a-Si:H sin $\text{SiO}_2$	76.0	↓	↓ +	↓ -	↓ -
	a-Si:H con $\text{SiO}_2$	80.2				
Luz Violeta	a-Si:H sin $\text{SiO}_2$	74.4	↓	↓ +	↓ -	↓ -
	a-Si:H con $\text{SiO}_2$	80.0				
Luz Verde	c-Si sin $\text{SiO}_2$	70.9	↓	↓ -	↓ +	↓ +
	c-Si con $\text{SiO}_2$	54.6				
Luz Roja	c-Si sin $\text{SiO}_2$	71.5	↓	↓ -	↓ +	↓ +
	c-Si con $\text{SiO}_2$	53.2				
Luz Violeta	c-Si sin $\text{SiO}_2$	77.4	↓	↓ -	↓ +	↓ +
	c-Si con $\text{SiO}_2$	48.9				

La flecha (↓) indica en que sentido aumenta el espesor de  $\text{SiO}_2$  sobre el semiconductor. El símbolo (↓ +) indica un incremento positivo del: ángulo de contacto, SPV y  $\gamma_{SL}$  y (↓ -) corresponde a una disminución de los mismos parámetros cuando aumenta el espesor de óxido de silicio.

Los resultados muestran que en el c-Si se cumple este principio independientemente de la energía del haz incidente. Se puede decir entonces que el **SPV** generado esta en función de la densidad de carga positiva que se acumula en la interfaz c-Si- $\text{H}_2\text{O}$  la cual proviene de la capa eléctrica difusa ubicada en el bulto del c-Si, aunada en algunos casos a la que se encuentra en el volumen interno del  $\text{SiO}_2$ .

Por otro lado, cuando el a-Si:H es iluminado con luz verde, y dado el correspondiente aumento del espesor de SiO<sub>2</sub>, se observa el valor de  $\theta_E$  se abate, aumentando así el SPV en la interfaz SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, y por lo tanto, el valor de la tensión interfacial sólido-líquido. Los resultados muestran que con luz roja y violeta no se cumple este comportamiento, ello quizás se deba a que la luz verde tiene un alto potencial generador de SPV. Parece ser que los materiales que tienen capacidad para generar una carga eléctrica superficial inducida por luz responden a un comportamiento similar (147).

## CONCLUSIONES

El método de ángulos de contacto de agua en las superficies de silicio estudiadas resultó ser lo suficientemente sensible para estudiar el efecto de diversos tratamientos químicos. Este método también resultó ser muy sensible para estudiar efectos de iluminación en semiconductores de silicio.

La limpieza y pasivación de superficies de vidrio a siliconizar se logró atacando la superficie con una solución de ácido clorhídrico, al 5%, seguida de un lavado con agua deionizada y una pasivación con tolueno.

Se logró siliconizar satisfactoriamente superficies de vidrio limpio y pasivado, depositando una capa de polidimetilsiloxano terminado en silanol y calentando a 433K durante 15 minutos. En la medida en que se aumentó el peso molecular del polímero, la película de polidimetilsiloxano adherida al vidrio se tornó más homogénea y estable.

La superficie de vidrio limpió y pasivado es hidrofóbica ( $\theta_A > 60^\circ$ ), debido a las moléculas orgánicas adsorbidas. Éstas moléculas pueden eliminarse por medio de un tratamiento con radiación ultravioleta, haciendo la superficie hidrofílica ( $\theta_R < 20^\circ$ ).

La iluminación monocromática en semiconductores de silicio amorfo y cristalino produce fotovoltaje de superficie que depende de la intensidad y energía del haz incidente. Estas variaciones en el fotovoltaje de superficie producen variaciones correspondientes en el ángulo de contacto de agua sobre dichas superficies.

En las superficies de silicio cristalino los valores de ángulos de contacto en equilibrio disminuye en la medida en que aumenta el espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$ , y en el a-Si:H, solo se cumple cuando este se ilumina con luz verde. Si hay una disminución del ángulo de contacto en el equilibrio al aumentar el espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$ , entonces aumenta el SPV generado en la interfaz  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Y por tanto, aumenta la tensión interfacial  $\gamma_{\text{SL}}$ . Y viceversa, si  $\theta_E$  aumenta al aumentar el espesor de  $\text{SiO}_2$ , entonces, el SPV disminuye y por lo tanto también disminuye la  $\gamma_{\text{SL}}$ .

Los valores de ángulos de contacto en semiconductores de silicio dependen del tipo de conductividad, de la energía e intensidad de la iluminación y del espesor de la capa de óxido nativo. El método de limpieza también tiene un efecto significativo en los ángulos de contacto. Sin embargo, una vez establecido el método de limpieza las

variaciones en el ángulo de contacto dependen únicamente de los tres factores señalados arriba.

La teoría de la doble capa eléctrica permitió, por primera vez, interpretar satisfactoriamente la variabilidad de los ángulos de contacto (y por lo tanto la energía interfacial sólido-líquido) en función de las características de iluminación.

Esta contribución al estudio de la Fisicoquímica de superficies, aún cuando fue obtenida en superficies de silicio, muy posiblemente sea extensiva a otras superficies optoelectrónicas no sólo de naturaleza semiconductoras inorgánicas sino también orgánicas. En este sentido se hace necesaria la revisión de múltiples trabajos cuyos resultados fueron explicados por otras variables dejando de lado el impacto de la energía e intensidad luminosa. Por otro lado, este trabajo permitirá abrir líneas de investigación en diversos semiconductores sean tipo **p** o tipo **n** sobre todo en lo que se refiere al estudio de energías interfaciales entre los dispositivos fabricados con la tecnología MOS. Será posible hacer estudios sobre fotocatalisis de semiconductores en contacto con líquidos. Se abren posibilidades de estudiar el fotovoltaje de superficie en polímeros inorgánicos en presencia de soluciones iónicas aún en ausencia de luz .

## REFERENCIAS

1. Johnson R. E. Jr., and Dettre R. H., *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 610-621, (1966).
2. Adamson A. W., "Physical Chemistry of Surfaces", 5<sup>th</sup> ed. Wiley-Interscience, New York, 385-392 (1990).
3. Schwartz A.M., *J. Colloid Interface Sci.* **75** (2), 404-408 (1980).
4. Malcolm J. D., and Paynter H. M., *J. Colloid Interface Sci.* **82** (2), 269-270 (1981).
5. Sou Heng Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcer Dekker, New York, 1989.
6. Johnson R.E. Jr and Dettre R.H., *Surf. Colloid Sci.*, Vol. **2**, 85-145 (1969)
7. Hansen F.K. and Rodsrud G., *J. Colloid Interface Sci.*, **141** (1), 1-9 (1991).
8. Qamardeep Bhatia, J. K. Chen, and Jeffrey T., *J. Colloid Interface Sci.*, **106** (2), 353-359 (1985).
9. Wilkinson M.C. and Elliot T.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **48** (2), 187-208 (1974).
10. Zisman W.A., "Contact Angle, Wettability and Adhesion", Advances, in Chemistry Series, No. **43**, Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, (1-4), American Chemical Society, Washington D.C. (1964).
11. Eick J.D., Good R.J., Newmann A.W., *J. Colloid Interface Sci.* **53** (2), 235-237 (1975).
12. Busscher H.J., Van Pelt A.W., De Jong H.P. and Arenas J., *J. Colloid Interface Sci.*, **95** (1), 23-27 (1983).
13. "Surface and Colloid Science", Edited by Robert J. Good and Robert R. Stromberg, **11**, 1-29, (1979), Plenum-Press, New York and London.
14. Good R.J. and Koo M.N., *J. Colloid Interface Sci.* **71** (2), 283-292 (1979).
15. Walter Noll, "Chemistry and Technology of Silicons", Academic Press, New York (1968).
16. Zografi G. and Johnson B.A., *International Journal of Pharmaceutics*, **22**, 159-176 (1984).
17. Zisman W.A., Contact Angle Wettability and Adhesion, Advances in Chemistry Series No. **43**, Chap. 7, Contact Contact Angle Hysteresis I, Study of on Idealized Rough Surfaces, Rulon E. Johnson Jr., and Dettre R.H., 112-135, American Chemical Society, Washington D.C. (1964).
18. Meyers Drew, "Surface Interfaces and Colloids, Principles and Applications", VCH, 354 (1991).
19. Drelich J., and Miller J.D., *J. Colloid Interface Sci.* **164**, 252-259 (1994).
20. A. Menchaca A.Rocha, *J. Colloid Interface Sci.* **149** (2) (1992).
21. Fowkes F. W., Mac Carthy D.C. and Mostafa M.A., *J. Colloid Interface Sci.* **78** (1), 200-206 (1986).
22. Andrade J.D., "Surface and Interface Aspects of Biomedical Polymers" Vol. **1**, Surface Chemistry and Physics, (J.D. Andrade editor), Plenum Press (1985).
23. Nota: Contact Angle Hysteresis on Polymeric solids, *J. Colloid Interface Sci.* **38** (1), 290-293 (1982).
24. op. cit. 17, Chap. 8, Contact Angle Hysteresis II, Contacte Angle Measurements on Rough Surfaces, Robert H. Dettre and Rulon E. Johnson Jr., 136-143 (1964).
25. Ruckenstein E. and Gourisankar S.V., *J. Colloid Interface Sci.* **107** (2), 488-501 (1985).

26. Nota: A Study of the Primary Cause of Contact Angle Hysteresis on some polymeric solids, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, (1), 238-241 (1980).
27. Owen M.J., "Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymer", *Am. Chem. Soc.*, Vol. 1, 705-722 (1990).
28. Owen M.J., *Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 97-103 (1980).
29. Birdi K.S. and Jeppesen J., *Colloid and Polymer Sci.*, **256**, 261-265 (1978).
30. Tomozawa M., Takeshi T., *J. Am. Cer. Soc.* **62** (7-8), 370-373 (1979).
31. Wilhelm Eitel, "Silicate Science", Vol. 2, Glasses Enamel, Slags, Academic Press New York, 80-101 (1964).
32. Bilinski B., Wojcik W., *Appl. Surf. Sci.*, **47**, 99, (1991).
33. Lelah M.D. and Marmur A., *Cer. Bull.* **58** (11), 1121-1124 (1979).
34. Nota: Olsen D.A. and Osteras A.J. The Critical Surface Tension of Glass, *J. Phys. Chem.*, **68** (9), 2730-2732 (1964).
35. Eckert H., Yesinowski J.P., Silver L.A. and Stolper E.M., *J. Phys. Chem.* **92** (7), 2055-2064 (1988).
36. Perera G., Doremus R.H., Landford W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (6), 1269-1274 (1991).
37. Arkles B., Lydzinski D., Brinigar N. and Chao T., Chemically modified surfaces Vol.1, reprint from Silanes Surfaces and Interfaces, Edited by Donald E., Gordon and Creach Science Publishers, Petrarch Systems Inc. USA (1986).
38. Patai S., Rappoportm Z., "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Parts 1 and 2, John Wiley and Sons, great Britain (1991).
39. Cain J.B., Francis D.W., Venter R.D. and Newmann A.W., *J. Colloid Interface Sci.* **94** (1), 123-130 (1983).
40. Comuncations, Menescal R., West R. and Murray C., W., *Macromolecules*, **24** (1), 329-330 (1991).
41. Arkles B., "Look Waht yuo can make out of Silicons", reprint from CHEMTECH (13), American Chemical Society, 542-555 (1983).
42. Linch, "Handbook of Silicons", **217-234**, 244-247 (1989).
43. Kessaissia Z., Papirer E. and Bonnet Jean-Baptiste, *J. Colloid Interface Sci.* **82** (2), 526-533 (1981).
44. Seeger K., "Semiconductor Physics and Introduction", 3th ed., Springer Series in Solid State Sciences **40**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg-New York, Tokyo, ppl (1985).
45. Semiconductor Physics and Introduction, Vol. **21**, Hidrogenated Amorphous Silicon, D. Pankove J.I., Part D. Devices Aplications, Chap. 5, Daniel Kaplan, 181-187 (1985).
46. Simon J. and Angre J.J., "Molecular Semiconductor Photoelectrical Properties and Sollar Cells", Springer-Verlag Heidelberg, New York, Tokyo, Berlin (1984).
47. Seeger K., "Semiconductor Physics and Introduction", Chap. 1, 3th ed., Springer Series in Solid State Sciences **40**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg-New York, Tokyo (1985).
48. Goosen K.W., Haegel N.M., Nolte D.D., *Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **261** (1992).
49. Bockris J.O., Reddy A.K.M., "Modern Electrochemistry an Introduction to an Interdisciplinary Area", Plenum Press, New York, USA (1970).

50. Brukv., Garshin V., Kursnosova, "Producción de dispositivos semiconductores", Ed. MIR Moscú (1971).
51. Street R.A., "Hydrogenated Amorphous Silicon", pp12, Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press., Great Britain (1991).
52. Seeger K., "Semiconductor Physics and Introduction", 23-25, 3th edic., Springer Series in Solid State Science **40**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg-New York Tokyo (1985).
53. Street R.A., "Hydrogenated Amorphous Silicon", Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press., Great Britain, pp 4, Great Britain (1991).
54. McKelvy J.P., "Física del estado sólido y de semiconductores", 281-287, ed. Limusa, 2a. reimpresión, México (1987).
55. Mc Kelvy J. P., "Física del estado sólido y de semiconductores", 337-338, ed. Limusa, 2a. reimpresión, México (1987).
56. op. cit. pp 390.
57. op. cit. pp 375.
58. "Topics in Applied Physics", Vol. **39**, Amorphous Semiconductor. 73-81, 291-304, Editor M.H. Brodosky, Germany (1979).
59. Isomura M., Kinoshita T., *Appl. Surf. Sci.* **113/114**, 754-758 (1997).
60. Meyers Drew, "Surfaces Interfaces and Colloid Principles and Applications", VCH, 70-71, Germany (1991).
61. Brett C.M.A., Oliveira Brett A.M., "Electrochemistry, Principles, Methods and Applications", Oxford University Press, Great Britain (1994).
62. Meyers Drew, "Surfaces Interfaces and Colloids Principles and Applications", VCH., Cap.7, pp 124, Germany (1991).
63. op. cit. cap. 7, pp124-128.
64. Fowkes F.M., Macarthy D.C., *J. Coll. Interface Sci.*, **78** (1), 200-206 (1986).
65. Fowkes F.M., *J. Coll. Interface Sci.*, **78** (1), 202 (1980).
66. Meyers Drew. "Surface Interfaces and Colloids, Principles and Applications", VCH., pp 160, Germany (1991).
67. Payens A.J., *Philip. Res. Rep.* **10**, 425-481 (1955).
68. Oldham J.R., Mc Lean F.B., Boesch H.E. and Mc Garrity J.M., *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 986-999, 1989.
69. Mattox D.M., *Thin Solid Films*, **53**, 81-96 (1978).
70. Adamson A.W., "Physical Chemistry of Surface", 5<sup>th</sup> edic., Wiley Interscience Publication, Chap. V, 203-259 (1990).
71. Bennett S.L. and Williams E.M., *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 1103-1105 (1991).
72. Meyers Drew, "Surfaces Interfaces and Colloids Principles and Applications", VCH, 75, Germany (1991).
73. op. cit. pp 183-188.
74. Hensch H.K. and Manificier J.C., *Thin Films*, **89**, 3-11 (1982).
75. Maltby J.R., Reed C.E. and Scott C.G., *Surface Sci.*, **93**, 287-298 (1980).
76. Gatos H.C., *Surface Sci.*, **299/300**, 1-23 (1994).

77. Bockris J.O., Reddy A.K.M., "Modern Electrochemistry an Introduction to an Interdisciplinary Area", Plenum Press, New York, USA, 858-864 (1970).
78. Moore A.R., *Appl. Phys. Lett.*, **40**(5), 403-405, (1982).
79. Dhariwal S.R. and Deoraj B.M., *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 372-376 (1993).
80. Durán J.D. G., Zurita L., Guindo M.C., *Applied Surface Sci.*, **81**, 1-9 (1994).
81. Adamson A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 5<sup>th</sup> ed. Wiley Interscience Publication, Chap. V, 69-86 (1993).
82. Brockris J.O., Reddy A.K.M., "Modern Electrochemistry an Introduction to an Interdisciplinary Area", Plenum Press, New York, USA, 862-864 (1970).
83. Goodman A.M., *J. Appl. Phys.* Vol. **32**, N° 12, 2251-2252 (1961).
84. Seeger K., "Semiconductors Physics and Introduction", 5th edic., Springer Series in Solid Sci. **40**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg-New York.147-149, (1991).
85. Adamowicz B. and Szuber J., *Surface Sci.*, **247**, 94-99 (1991).
86. Fritzsche H., "Semiconductors and Semimetals", Hydrogenated Amorphous Silicon, Vol. **21**, Part A, Chap. 9, Preparation and Structure I, 309, Pankove, Academic Press, Orlando USA 1984.
87. Kuhlman W. and Henzler M., *Surface Sci.*, **99**, 45-58 (1980).
88. Szaro L., *Semicond. Sci. Technol.*, **6**, 875-880 (1991).
89. Manookian W.Z. and Wilson J.I.B., *Semicond. Sci. Technol.*, **2**, 649-653 (1987).
90. Kunts and Sanders A., *Semicond. Sci. Technol.*, **7**, 51-59 (1992).
91. Salter G.C. and Thomas R.E., *Solid State Electronics*, **20**, 95-104 (1977).
92. Thornton J.M.C. and Williams R.H., *Semic. Sci. Technol.* **4**, 847-851 (1989).
93. Subrahmanyam A. and Balasubramanian N., *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 324-327 (1992).
94. Munakata C., *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 206-210 (1990).
95. Shimizu H. and Munakata C., *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 842-846 (1990).
96. Adams C. and Williams R.H., *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 265-268 (1990).
97. Escher J.S. and Redfield D., *Applied Physics Letters*, **25** (12), 702-703 (1974).
98. Gámis F., Melchor I., Palma A., Cartujo P., *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 1102-1107 (1994).
99. Sugiyama K., Igarashi T., Moriki K., *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **29** (12), L2401-L2404 (1990).
100. Holly F.J., *Journal of Colloid and Interfaces Sci.* Vol. **61**. N°. 3, 435-437 (1977).
101. Gould G. and Irene E.A., *J. Electrochem. Soc: Solid-State. Sci. and Technol.*, **135** (6), 1535-1539 (1988).
102. Berta Oda, "Introducción al Análisis Gráfico de Datos Experimentales", Lab. De Física General, Fac. De Ciencias UNAM, PP141, Méx. (1994).
103. Runyon Richard P., "Estadística General", Addison-Wesley Iberoamericana, Cap.13, Méx. 1986.
104. Hahn P.O., Grundner M., Schnege A. and Jacob H., *Applied Surface Sci.* **39**, 436-456 (1989).
105. Carlson D.E., Magge C.W. and Triano A.R., *Journal Electrochemical Society: Solid-State and Technology*, **126** (4), 688-691 (1979).

106. Takahagi T., Nagai I., Ishitani A. and Kuroda H., *Japanese Journal Applied Physics*, **64** (7), 3516-3521 (1988).
107. Kaneko T., Suemitsu M. and Miyamoto N., *Japanese Journal of Applied Physics*, **28** (12), 2425-2429 (1986).
108. Suemitsu M., Kaneko T. and Miyamoto N., *Japanese Journal Applied Physics*, **28** (12), 2421-2424 (1989).
109. Olsen D.A., *J. Physc. Chemistry, Notes*, **68** (9), 2730 (1964).
110. Menewat A., Siriwardane R., *Journal of Coll. Interface Sci.* **101** (1), 118 (1984).
111. Eirich F.R., *J. Colloid Interface Sci.*, Vol **58** (2), 423-436 (1977).
112. Albert K., Peleiderer B., Bayer E. and Schnabel R., *Journal Coll. Interface Sci.*, **142** (1), 35-40 (1991).
113. Zettlemoyer A.C. and Hsing H.H., *Journal Coll. Interface Sci.* **58** (2), 263-274 (1977).
114. Kroninger F. Streckfuss N., *Journal Appl. Surface Sci.* **63**, 93-98 (1993).
115. Beyer M., Budde K. and Holzapfel W., *Appl. Surface Sci.* **63**, 88-92 (1993).
116. Stoneham A.M. and Tasker P.W., *Semic. Sci. Technol.* **1**, 93-96 (1986).
117. Drelich J. and Miller J.D., *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 152-259 (1994).
118. Wolfran E. and Faust R., in "Wetting, Spreading and Adhesion", (J.F. Padday, Ed.), Chap. **10**, Academic Press, London (1978).
119. Yamashita M. and Amemiya Y., *Japanese Journal of Applied Physics*, **18** (7), 1249-1252 (1979).
120. Leja J. and Poling G.W., Proc. Inst. Miner. Congr. pp325. Inst. of Mining and Metallurgy, London (1960).
121. Munakata C. and Shimizu H., *Semic. Sci. Technol.* **5**, 991-993 (1990).
122. Reiche Manfred, "TEM Investigations of the Oxidation Kinetics of Amorphous Silicon Films", "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and Si-SiO<sub>2</sub> Interface 2", Edited by Helms C.R. and Deal B.E., Plenum Press, New York, USA, 109-166 (1993).
123. Cho K.C., Park J.G., Kwak Y.S., "Effect of Metallic Impurities Upon Thin Gate Oxide Integrity and Related Bulk Properties in CZ Si", "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface 2" Edited by Helms C.R. and Deal B.E., Plenum Press. New York, 223-233 (1993).
124. William R. and Goodman A.M., *Appl. Phys. Lett.*, **25** (10), 531 (1974).
125. Malcolm E. and Schrader D.W., *Journal Coll. Interface Sci.* **1** (71), 541-565 (1979).
126. Morita M., Ohmi T., and Hasegawa E., *Journal, Appl. Phys.* **68** (3), 1272-1281 (1990).
127. Morita M. and Ohmi T., *Mat. Soc. Symp. Proc.* **259**, 19-29 (1992).
128. Verhaverbeke S., Alay J., Mertens P., Meuris M., Heyns M., Vandervorst W., Murrell M. and Sofield C., *Mat Res. Soc. Symp. Proc.*, **259**, 391-397 (1992).
129. Hirose M., Takakura M., Yasaka T. and Miyazaki S., "Native Oxide Growth and Hydrogen Bonding Features on Chemically Cleaned Silicon Surfaces", "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface 2", Edited by Helms C.R. and Deal B.E., Plenum Press, New York USA, 177-185 (1993).
130. Lier M., *Mat. Res. Soc. Symp. Poc.*, **529**, 3-18 (1992).

131. Higashi G.S. "Understanding the Surfaces Chemical and Structural Implications of HF Solution Cleaning of Silicon", "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interfaces 2", Edited by Helms C.R. and Deal B.E., Plenum Press, New York USA, 187-197 (1993).
132. Stockhsusen A., Kampen T.U. and Monch W., *Appl. Surface Sci.* **56-58**, 795-801 (1992).
133. Oki I., Biwa T., Kudo J., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **259**, 143-147 (1992).
134. Ohmi T., Tsuga T. and Takano J., "Dependence of Surface Microroughness on Type of Silicon Substrates", "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interfaces 2". Edited by Helms C.R. and Deal B.E., Plenum Press, New York USA, 257-267 (1993).
135. Aizenberg I.A., Moskvina I.R., *Appl. Surface Sci.* **39**, 473-478 (1989).
136. Garrido B., Gessinn F., Morante J.R., "Silicon Surface Analysis and Very Thin Silicon Oxide Characterization After HF/Ethanol Preoxidation Silicon Cleaning", "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and The Si-SiO<sub>2</sub> Interface 2", Edited by Helms C.R. and Deal B.E., Plenum Press, New York, USA, 215-22 (1993).
137. Morita M. and Ohmi T., "Pre-gate Oxide Silicon Surface Control", "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> interface 2", Edited by Helms C.R. and deal B.E., Plenum Presss, New York USA, 199-205 (1993).
138. Hahn P.O., Grundner M., Schneg A., *Appl. Surface Sci.* **39**, 436- 456 (1989).
139. Zhang X., He G. and Song J., *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 888-891 (1992).
140. Budziac C.J., Varga-Butler E.I. and Newmann A.W., *Journal Appl. Polym. Sci.*, **42** (7), 1959-1964 (1991).
141. Goodman A.M., *Journal Appl. Phys.* **32** (12), 2250 (1961).
142. Hack M. and Shur M., *J. Appl. Phys.* **55** (8), 2967-2971 (1983).
143. Vera-Graziano Ricardo, Muhl Stephen and Rivera-Torres Filiberto, *J. Coll. Interface sci.* **155**, 360-368 (1993).
144. Vera-Graziano Ricardo, Muhl Stephen, Rivera-Torres Filiberto, *J. Coll. Interface Sci.* **170**, 591-597 (1995).
145. Shimizu H. and Munakata C., *Semicond. sci. Technol.* **6**, 756-760 (1991).
146. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics, Processes and Devices*, Edited by John Mc Hardy and Frank Ludwing, Noyes Publications, New Jersey, USA, 67-69, (1992).
147. Conway, Bockris, With, *Modern Aspect of Electrochemistry*, Vol 16, De. By Bockris. J. O'M and Conway B.E., Plenum Press, New York,USA, Cap1, 37-38, (1983).
148. Apátiga L.M., Alba F., Castaño V.M., Vera-Graziano R., Saladaña E., *J. Mat. Sci.: Materials in Electronics*, **7**, 381-383, (1996).