



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MOLÉCULAS AUTOENSAMBLADAS EN SUPERFICIES DE ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERA CIVIL MECÁNICA

CONSTANZA CAROLINA SANTIBÁÑEZ REYES

PROFESORA GUÍA:
ISADORA BERLANGA MORA

PROFESOR CO-GUÍA:
ALI AKBARI FAKHRABADI

COMISIÓN:
MARCOS FLORES CARRASCO

SANTIAGO DE CHILE

2022

RESUMEN DE MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: Ingeniera Civil Mecánica
POR: Constanza Carolina Santibáñez Reyes
FECHA: 2022
PROFESOR GUÍA: Isadora Berlanga Mora

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MOLÉCULAS AUTOENSAMBLADAS EN SUPERFICIES DE ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO

Este trabajo de título está enmarcado en la preparación de moléculas autoensambladas (SAMs) sobre electrodos transparentes de óxido de indio y estaño para el posterior anclaje de moléculas más complejas en investigaciones futuras.

El objetivo general de este trabajo es la obtención de un método óptimo de SAMs sobre superficies de ITO, mientras que los objetivos específicos consisten, el estudio de distintas metodologías de preparación y la determinación de un protocolo de preparación de SAMs y su caracterización. Para ello, preparan las SAMs a partir de las moléculas 3-Aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES) y Ácido γ -Aminobutírico (GAB) sobre superficies de ITO basándose en metodologías descritas en artículos de revistas científicas y variando factores como métodos de limpieza y activación del ITO, temperatura y tiempo de reacción, concentración de las SAMs y disolventes utilizados.

Posteriormente, se evalúa la calidad de la SAM obtenida mediante las técnicas de caracterización de ángulo de contacto, AFM y XPS, permitiendo la determinación de la energía libre superficial y tensión superficial, morfología y rugosidad, y composición química de la superficie, aportando información para evaluar la calidad de la SAM formada sobre el ITO.

A partir del análisis de resultados, se concluye que los protocolos y por lo tanto SAMs mejor formadas son aquellas a las que se preparan en etanol al 05% v/v y calentando a 60°C para las moléculas APTMS y APTES. Sin embargo, cuando se emplea tolueno como disolvente a pesar de tener buenos valores de energía superficial y por lo tanto indicar buenas propiedades de adhesión, los análisis obtenidos por AFM muestran una rugosidad que indica que la funcionalización no es homogénea, no siendo preferible como una opción para trabajos posteriores. La SAM de GAB, por otra parte, demostró tener mejores propiedades de energía libre superficial en comparación al APTES cuando se utiliza agua como solvente.

*Yo jamás retrocederé a mi palabra,
ese es mi camino Ninja*

Uzumaki Naruto

Agradecimientos

Esperaría haber tenido más tiempo para agradecer a cada una de las personas que ha contribuido a mi formación, tanto personal como profesional, y que me ha ayudado a transitar el camino por el que hoy voy a descubrir el mundo en esta nueva etapa de mi vida. Lamentablemente, quienes me conocen, saben que vivo “al límite” en las fechas, por lo que es probable que en estos párrafos no logre expresar todo lo que quisiera pues el tiempo está en mi contra.

Por supuesto, quisiera partir agradeciendo a mi familia: mi mamá, abuela, hermanos, a la Lulú y mi hijo Luchito, quienes siempre me han animado, apoyado y regaloneado cuando más lo he necesitado. Les amo demasiado y de verdad creo que nunca podré terminar de expresar lo mucho que les agradezco por siempre estar ahí, por aconsejarme, acompañarme, por los momentos chistosos y por los no tanto. Son maravillosos. Sepan que son lo más importante de mi vida.

Quisiera también agradecer a mis amigas de la vida Vicky, Cata y Dani, quienes conocí al inicio de la carrera y hasta hoy seguimos hablando a diario, copuchando y dándonos tremendo ánimo. Estoy muy feliz de poder, hasta el día de hoy, contar con ustedes y espero que sigamos siendo amigas para seguir quejándonos juntas de la vida hasta bien viejitas.

Por supuesto, quiero también dar gracias al Suelto que ha estado en las buenas y en las malas conmigo, cuando he estado feliz o cuando siento que el mundo se me viene encima. Muchas gracias por tu cariño, tu consideración y las comidas ricas o los chistes fomes que siempre me sacan una sonrisa. También gracias a tu mami que ha sido muy cariñosa conmigo.

No puedo dejar fuera de los agradecimientos a mi gente bonita del cuarto y al Chayanne, sin duda marcaron muchos de los momentos que recordaré con gran cariño y felicidad cada vez que piense en la universidad. Gracias chiquilles por su amistad, los buenos momentos, las oncecitas y las canciones de Chayanne. Los quiero mucho.

Finalmente, y una de las personas más importantes a quien quiero agradecer, es a Isadora, pues ha sido una profesora guía muy preocupada y cercana. Gracias por enseñarme, guiarme y estar siempre apoyando mis avances, estoy muy contenta de habernos conocido y de haber tenido la oportunidad de trabajar contigo.

Tabla de contenido

1.	Introducción	1
1.1.	Objetivos.....	2
1.1.1.	Objetivo general.....	2
1.1.2.	Objetivos específicos	2
2.	Antecedentes y marco teórico	3
2.1.	Historia y orígenes de la nanotecnología	3
2.1.1.	El concepto de nanotecnología	5
2.1.2.	Nuevas tecnologías	6
2.1.3.	Áreas de aplicación de la nanotecnología.....	7
2.2.	Nanomateriales	9
2.2.1.	Monocapas autoensambladas (SAMs).....	10
2.2.2.	Óxido de indio dopado de estaño.....	13
2.2.3.	SAMs en ITO.....	14
2.3.	Caracterización de los nanomateriales.....	15
2.3.1.	Ángulo de contacto	15
2.3.2.	Energía libre superficial.....	20
2.3.3.	Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM).....	23
2.3.4.	Espectroscopía de rayos X (XPS).....	25
3.	Metodología	26
3.1.	Metodología de preparación de SAMs	26
3.2.	Caracterización de muestras	28
3.2.1.	Ángulo de contacto y energía libre superficial	28
3.2.2.	XPS	29
4.	Resultados y análisis	31
4.1.	ITO limpio y activado.....	31
4.1.1.	Ángulo de contacto	31
4.1.2.	Energía libre superficial.....	32
4.1.3.	XPS	36
4.1.4.	AFM.....	39
4.1.5.	Conclusión blanco ITO.....	40
4.1.6.	Experimentos de funcionalización con SAMs.....	41
4.2.	ITO - APTES en etanol calentado	41
4.2.1.	Ángulo de contacto y energía libre superficial	41

4.2.2.	XPS	46
4.2.3.	AFM.....	52
4.2.4.	Análisis general de resultados.....	52
4.3.	ITO-APTES en etanol calentado y etanol sonicado	53
4.3.1.	Ángulo de contacto y energía libre superficial	53
4.3.2.	Análisis de resultados	57
4.4.	ITO-APTES en otros solventes.....	57
4.4.1.	Ángulo de contacto y energía libre superficial	58
4.4.2.	AFM.....	62
4.4.3.	Análisis general de resultados.....	63
4.5.	ITO-APTES e ITO-GAB en agua calentada.....	63
4.5.1.	Ángulo de contacto y energía libre superficial	63
4.5.2.	Análisis de resultados	66
4.6.	ITO-APTES e ITO-APTMS en etanol calentado	67
4.6.1.	Ángulo de contacto y energía libre superficial	67
4.6.2.	XPS	70
4.6.3.	Análisis general de resultados.....	74
4.7.	Síntesis de resultados	75
5.	Conclusiones	79
5.1.	Trabajo propuesto	80
6.	Bibliografía.....	81
Anexo A:	Protocolos de preparación	85
A.1.	Protocolo 1 de limpieza y activación	85
A.2.	Protocolo 2 de limpieza y activación	87
A.3.	Funcionalización con SAMs	87
Anexo B:	Protocolos de caracterización	95
B.1.	Medición de ángulo de contacto.....	95

Índice de tablas

Tabla 2.1.- Energía libre superficial polar, dispersa y total del agua y diiodometano [38]...	21
Tabla 2.2.- Energía libre superficial polar, dispersa y total del agua y diiodometano [38]...	23
Tabla 3.1.- Características de sustrato ITO entregadas por proveedor Ossila.....	26
Tabla 3.2.- Resumen de protocolos de funcionalización con SAMs.....	27
Tabla 4.1.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} \leq 1hr$	31
Tabla 4.2.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO-APTES EtOH+ Δ	41
Tabla 4.3.- Enlaces identificados en el espectro Sn3d de ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.....	47
Tabla 4.4.- Enlaces identificados en el espectro In3d de ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.....	48
Tabla 4.5.- Enlaces identificados en el espectro C1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.....	49
Tabla 4.6.- Enlaces identificados en el espectro O1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.....	50
Tabla 4.7.- Enlaces identificados en el espectro N1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.....	51
Tabla 4.8.- Rugosidad RMS y promedio de muestras ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.....	52
Tabla 4.9.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO-APTES EtOH+ Δ y EtOH sonificado.....	53
Tabla 4.10.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO-APTES EtOH+ Δ , Tol+ Δ y H ₂ O+ Δ	58
Tabla 4.11.- Rugosidad AFM de muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno y agua.....	62
Tabla 4.12.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO-APTES e ITO-GAB H ₂ O+ Δ	63
Tabla 4.13.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO-APTES e ITO-APTMS EtOH+ Δ	67
Tabla 4.14.- Enlaces identificados en el espectro C1s de ITO APTMS EtOH+ Δ 0,5% v/v... ..	72
Tabla 4.15.- Enlaces identificados en el espectro N1s de ITO APTMS EtOH+ Δ 0,5% v/v... ..	73
Tabla 4.16.- Enlaces identificados en el espectro O1s de ITO APTMS EtOH+ Δ 0,5% v/v... ..	74
Tabla 4.17.- Resultados generales de energía libre superficial calculada por método de media armónica.....	75

Tabla 4.18.- Resultados generales de energía libre superficial calculada por método de media geométrica.	76
Tabla 4.19.- Resultados generales de energía libre superficial calculada por método de media geométrica.	77

Índice de figuras

Figura 2.1.- Tamaños y comparaciones de tamaño en la naturaleza [2].	3
Figura 2.2.(a) Copa del Rey Licurgo [5]. (b) Restos de decoraciones en vasijas del Imperio Fatimí (izquierda) y en Mesopotamia (derecha) [4].	4
Figura 2.3.- Científicos pioneros en nanotecnología. a) Richard Feynman, portada de la revista Engineering and Science de Caltech en 1960 [6]. (b) Norio Taniguchi, profesor de la Universidad de Tokio. (c) Kim Eric Drexler, actual miembro del Future of Humanity Institute de la Universidad de Oxford [9].	6
Figura 2.4.- (a) Fotografía de Heinrich Rohrer. (b) Fotografía de Gerd Binnig. (c) Imagen tomada por microscopio STM de átomos de Xenón depositados sobre una superficie de Niquel (110), por manipulación con STM, formando las siglas IBM. [10]	7
Figura 2.5.- Gráfico de ley de Moore con los transistores desarrollados desde el año 1970 al 2000 [13] [14].	8
Figura 2.6.- Fullerenos, nanotubo de carbono y grafeno como ejemplos de nanomateriales 0-D, 1-D y 2-D respectivamente. [16]	9
Figura 2.7.- Esquema de funcionalización de superficies de acero inoxidable 316 con SAMs de Octadeciltrimetoxisilano (OTMS) para protección ante la corrosión. Primero la superficie se cubre con una capa de SiO ₂ mediante hidrólisis con tetraetoxisilano (TEOS), anclando luego el OTMS y finalizando con una exposición a lámpara de UV-Ozono [12]. ...	11
Figura 2.8.- Esquemas de estructura y funcionamiento general de OLEDs fabricados utilizando SAMs sobre ITO. [23]	12
Figura 2.9.- Estructura de una SAM.	13
Figura 2.10.- Uso de SAMs sobre ITO en estudios bioquímicos. a) SAM de 3-aminopropiltriethoxisilano sobre ITO para detección de triptófano [27]. b) SAM de 3-aminopropiltriethoxisilano para detección e inmovilización de ADN [28].	14
Figura 2.11.- Comportamiento de fuerzas de cohesión en la interfaz entre dos fases.	16
Figura 2.12.- Equilibrio de tensiones superficiales en punto triple.	17
Figura 2.13.- Esquema de equipo para captura de imagen y análisis de gota para determinación de ángulo de contacto (modificada) [30].	18
Figura 2.14.- Gota sésil con ajuste de Young-Laplace	19
Figura 2.15.- Gota sésil con ajuste de sección cónica (Elipse tangente 1).	19

Figura 2.16.- Esquema de funcionamiento AFM [30].	24
Figura 3.1.- Estructura molecular de las SAMs estudiadas.	26
Figura 3.2.- Esquema general de metodología de funcionalización de ITO.	27
Figura 3.3.- Equipo Drop Shape Analyzer-DSA25E (KRÜSS Scientific).	28
Figura 3.4.- XPS Laboratorio de Superficies y Nanomateriales DFI [47].	29
Figura 4.1.- Ángulo de contacto de muestras ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} \leq 1hr$	32
Figura 4.2.- Energía libre superficial calculada por método de media armónica para muestras ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} \leq 1hr$.	33
Figura 4.3.- Energía libre superficial calculada por método de media geométrica para muestras ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} \leq 1hr$.	34
Figura 4.4.- Energía libre superficial calculada por método ácido-base para muestras ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} \leq 1hr$	35
Figura 4.5.- Espectro XPS general de ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$.	37
Figura 4.6.- Espectros C1s e In3d de ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$.	38
Figura 4.7.- Espectros N1s y O1s de ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$.	39
Figura 4.8.- Espectro SnO2 de ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$.	39
Figura 4.9.- AFM ITO Blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$.	40
Figura 4.10.- Ángulo de contacto de muestras ITO-APTES EtOH+ Δ .	42
Figura 4.11.- Energía libre superficial por método de media armónica para muestras ITO-APTES EtOH+ Δ .	43
Figura 4.12.- Energía libre superficial por método de media geométrica para muestras ITO-APTES EtOH+ Δ .	44
Figura 4.13.- Energía libre superficial por método ácido-base para muestras ITO-APTES EtOH+ Δ .	45
Figura 4.14.- Espectro XPS general de ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.	46
Figura 4.15.- Espectro Sn3d de ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.	47
Figura 4.16.- Espectro In3d de ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.	48
Figura 4.17.- Espectro C1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.	49
Figura 4.18.- Espectro O1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.	50
Figura 4.19.- Espectro N1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.	51
Figura 4.20.- Imágenes AFM ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.	52
Figura 4.21.- Ángulo de contacto de muestras ITO-APTES EtOH+ Δ y EtOH sonicado.	54
Figura 4.22.- Energía libre sup. por método de media armónica de muestras ITO-APTES EtOH+ Δ y EtOH sonicado.	55
Figura 4.23.- Energía libre sup. por método de media geométrica de muestras ITO-APTES EtOH+ Δ y EtOH sonicado.	56

Figura 4.24.- Energía libre sup. por método ácido-base de muestras ITO-APTES EtOH+ Δ y EtOH sonicado.....	57
Figura 4.25.- Ángulo de contacto de muestras ITO-APTES calentado etanol, tolueno y agua.....	58
Figura 4.26.- Energía libre superficial por método de media armónica de muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno y agua.....	59
Figura 4.27.- Energía libre superficial por método de media geométrica de muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno y agua.....	60
Figura 4.28.- Energía libre superficial por método ácido-base de muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno y agua.....	61
Figura 4.29.- AFM muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno y agua.....	62
Figura 4.30.- Ángulo de contacto de muestras ITO-APTES e ITO-GAB H ₂ O+ Δ	64
Figura 4.31.- Energía libre superficial por método de media armónica de muestras ITO-APTES e ITO-GAB H ₂ O+ Δ	65
Figura 4.32.- Energía libre superficial por método de media geométrica de muestras ITO-APTES e ITO-GAB H ₂ O+ Δ	65
Figura 4.33.- Energía libre superficial por método ácido-base de muestras ITO-APTES e ITO-GAB H ₂ O+ Δ	66
Figura 4.34.- Ángulo de contacto de muestras ITO-APTES e ITO-APTMS EtOH+ Δ	68
Figura 4.35.- Energía libre superficial por método de media armónica de muestras ITO-APTES e ITO-APTMS EtOH+ Δ	68
Figura 4.36.- Energía libre superficial por método de media armónica de muestras ITO-APTES e ITO-APTMS EtOH+ Δ	69
Figura 4.37.- Energía libre superficial por método ácido-base de muestras ITO-APTES e ITO-APTMS EtOH+ Δ	70
Figura 4.38.- Espectro XPS general de ITO APTMS EtOH+ Δ 0,5% v/v.....	71
Figura 4.39.- Espectro C1s de ITO APTMS EtOH+ Δ 0,5% v/v.....	71
Figura 4.40.- Espectro N1s de ITO APTMS EtOH+ Δ 0,5% v/v.....	72
Figura 4.41.- Espectro O1s de ITO APTMS EtOH+ Δ 0,5% v/v.....	73
Figura 4.42.- Energía libre superficial por método de media geométrica de todas las muestras evaluadas.....	75
Figura 4.43.- Energía libre superficial por método de media geométrica de todas las muestras evaluadas.....	76
Figura 4.44.- Energía libre superficial por método ácido-base de todas las muestras evaluadas.....	77
Figura A.1.- Nuevas SAMs propuestas.....	80
Figura B.1.- Interfaz de programa KRÜSS ADVANCE para Sessile drop (KRÜSS Scientific).....	96

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años, el diseño y construcción de nanomateriales ha sido uno de los objetivos principales de diversos grupos de investigación. Dentro de este contexto, uno de los métodos de funcionalización que ha sido de amplio interés en este campo, por su facilidad de preparación y amplias aplicaciones son las monocapas autoensambladas (SAMs en inglés, self assembled monolayers) en diversas superficies. Estas están compuestas de moléculas altamente ordenadas con un empaquetamiento compacto sobre una superficie sólida lo cual le otorga nuevas propiedades superficiales las cuales afectan a la mojabilidad, adhesión, fricción, corrosión entre otras del material.

Existe una gran variedad de superficies que pueden ser funcionalizadas con SAMs y que por lo general son metálicas, tales como Au, Cu o Ag entre otros. Recientemente el óxido de indio y estaño (ITO, en inglés indium tin oxide) ha sido utilizado para el crecimiento de moléculas ordenadas que requieran de sus propiedades conductoras como electrodo en sensores o en catalizadores electroquímicos en nanomateriales.

La motivación de esta tesis consiste en la obtención de nanomateriales basados en la preparación de SAMs sobre superficies de ITO, empleando como punto de partida distintas fuentes bibliográficas tales como artículos científicos y tesis sobre esta área de la nanotecnología. En concreto las SAMs a estudiar se prepararán a partir de las moléculas 3-Aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES) o Ácido γ -Aminobutírico (GAB). Todas ellas presentan la misma longitud de cadena y el mismo grupo terminal amino ($-\text{NH}_2$), lo que las diferencia es en el grupo de anclaje a la superficie de ITO. El grupo funcional amino constituye un centro reactivo para el posterior anclaje de moléculas y modificación química. En este sentido, las SAMs cuyo grupo funcional terminal es $-\text{NH}_2$, es comúnmente utilizado para promover procesos de síntesis en superficies debido a la reactividad y polaridad que la caracteriza. Las SAMs que resultan de esta reacción, son sumamente reactivas y pueden tratarse posteriormente con ácidos o aldehídos, para formar moléculas más complejas basadas en enlaces la obtención de amidas.

Una aplicación importante en el área de la química y las SAMs es su utilización como plantilla para la fabricación de películas orgánicas multimoleculares como por ejemplo polímeros, los cuales pueden ser preparados mediante la técnica de crecimiento capa a capa (en inglés, *layer by layer*). La principal diferencia entre la modificación polimérica de electrodos y los recubrimientos basados en SAMs es que en estos últimos se debería conservar la orientación de los grupos funcionales que se van incorporando en dicha película. Es de suma importancia que la formación de la SAM resulte lo más homogénea posible para el posterior crecimiento de moléculas ordenadas, con el fin de obtener las propiedades finales deseadas.

Las labores que se llevan a cabo en este trabajo de título, además de funcionalizar la superficie de ITO, incluye también la caracterización de tales superficies con técnicas de ángulo de contacto, AFM y XPS. Estas técnicas darán como resultado la energía superficial, tensión superficial, hidrofobicidad, rugosidad, composición química y morfología de la superficie, cuya interpretación y comparación con estudios similares encontrados en la literatura permitirán evaluar la calidad de las SAMs obtenidas y establecer un protocolo óptimo de preparación de las superficies para ser utilizados en investigaciones posteriores.

Finalmente, se destaca que este estudio es realizado dentro del Laboratorio de Nanomateriales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, cuya persona responsable y también profesora guía de este trabajo es Isadora Berlanga Mora. Adicionalmente, este estudio se enmarca dentro de los proyectos FONDECYT iniciación N°1190841 y VID (UI 003/2018).

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

- Funcionalización de superficies de óxido de indio y estaño (ITO) por medio de SAMs

1.1.2. Objetivos específicos

- Estudiar mediante distintas metodologías, extraídas a partir de una revisión bibliográfica de investigaciones de otros autores, la preparación de SAMs en superficies de ITO.
- Evaluar la calidad de la superficie resultante mediante caracterizaciones por ángulo de contacto y energía libre superficial, XPS, AFM.
- Determinar la SAM y su respectivo protocolo de preparación que presenta mejor funcionalización sobre superficies de ITO para el posterior crecimiento de moléculas más complejas con distintas funcionalidades.

Capítulo 2

Antecedentes y marco teórico

2.1. Historia y orígenes de la nanotecnología

El creciente avance tecnológico que ha alcanzado la humanidad durante el último siglo ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales que puedan adaptarse a las nuevas necesidades del mundo actual. En particular, dentro de esta sociedad en continuo crecimiento ha sido posible evolucionar desde gigantescas y costosas máquinas la fabricación de dispositivos compactos y accesibles como computadores portátiles, teléfonos celulares, entre otras herramientas tecnológicas. Esta evolución ha sido posible gracias al desarrollo de la nanotecnología.

Antes de profundizar en su historia es necesario definir conceptualmente y de manera amplia la nanotecnología. El prefijo “nano” proviene del latín “nanus” de significado “enano”. En ciencia y tecnología “nano” quiere decir 10^{-9} . Un nanómetro (nm) es, por tanto, 10^{-9} metros [1], lo que equivale a un tamaño de decenas de miles de veces más pequeño que el diámetro de un cabello humano como se puede apreciar en la Figura 2.1.

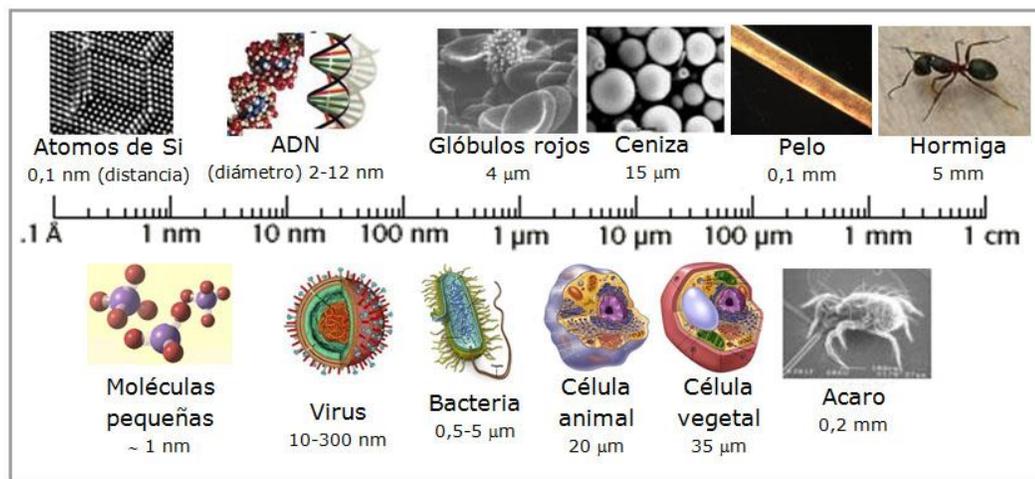


Figura 2.1.- Tamaños y comparaciones de tamaño en la naturaleza [2].

Dicho esto, en principio, podríamos considerar en primera instancia una adaptación de la definición de nanotecnología establecida por la *National Science Foundation* (EE.UU.) que afirma que un objeto “nano” es aquel que posee en alguna de sus tres dimensiones físicas una escala comprendida entre 1 y 100 nanómetros producido a través del control de la materia a escala nanométrica (atómica), y el uso de las nuevas propiedades en esa escala [3].

Para entender la historia y desarrollo de esta ciencia es necesario preguntarse en qué momento se inicia el estudio de la nanotecnología, es decir ¿Cuándo los seres humanos comenzamos a aprovechar las ventajas de los materiales en dimensiones nanométricas? Se sabe que en el siglo IV a.C. los vidrieros romanos fabricaban cristales que contenían metales de dimensiones nanométricas. Un ejemplo de esto es la copa que representa la muerte del Rey Licurgo, la cual está hecha de vidrio de sosa y cal con nanopartículas de oro y plata. Debido a estas nanopartículas, el color de la copa varía de verde a rojo intenso cuando se introduce una fuente luminosa en su interior como se ve en la Figura 2.2.a [4].



Figura 2.2.(a) Copa del Rey Licurgo [5]. (b) Restos de decoraciones en vasijas del Impero Fatimí (izquierda) y en Mesopotamia (derecha) [4].

No se conoce a ciencia cierta el proceso utilizado para la manufactura de estos objetos y es posible que los fabricantes del vidrio no supieran que el oro desempeñaba algún rol, ya que las cantidades necesarias para causar el efecto del color son minúsculas; el mismo puede haber sido aportado por las impurezas de oro contenidas en alguna pieza de plata que se pueda haber añadido (la mayoría de la plata romana contiene pequeñas proporciones de oro), o de trazas de oro dejado por accidente en el lugar de trabajo de los artesanos.

Otro ejemplo de utilización de la nanotecnología es la presencia de partículas de cobre en decorados de vasijas en la antigua Mesopotamia y el Imperio Fatimí (Egipto, S. XII) que, similar como ocurre con la copa del Rey Licurgo, cambian de color según la luz y ángulo al que estén expuestos Figura 2.2.b) [5].

Llegados a este punto, una discusión que se plantea y que merece especial mención es que la nanotecnología requiere observar y/o manipular átomos y moléculas a escala nanométrica, pudiéndose observar sus estructuras incluso a nivel atómico. En los ejemplos anteriores, no se tenía un control sobre la manipulación de las nanopartículas, por lo que esto según la definición

anterior no se consideraría nanotecnología. Por ello, con el fin de hacer una explicación más comprensible, planteamos la necesidad de abordar una cuestión que consideramos tiene mayor trascendencia: comprender en qué momento surge el concepto de nanotecnología.

2.1.1. El concepto de nanotecnología

Este concepto surge por primera vez en 1959 a partir de una conferencia realizada por el premio Nobel de Física Richard Feynman titulada '*There's Plenty of Room at the Bottom*', en la cual plantea las posibilidades de desarrollar tecnologías computacionales y de almacenamiento de información a escala atómica.

Feynman empezó su charla afirmando que ninguna ley física prohíbe que se puedan hacer cosas como miniaturizar las computadoras y escribir la información contenida en los 24 volúmenes de la Enciclopedia Británica en la cabeza de un alfiler; '*toda la información que la especie humana ha grabado en libros podría llevarse en un folleto en sus manos*', anticipó [6].

En la charla aludida, Feynman mencionó que era posible construir maquinaria con átomos y moléculas. Sin embargo, en ese entonces no se tenían las herramientas para el trabajo que sugería. Ninguna de las técnicas de manufactura existentes hasta entonces, a pesar de que permitían fabricar dispositivos muy pequeños, podían operarse en la nanoescala. Las limitaciones contemplaban más allá de no poder manipular los átomos o moléculas a voluntad, ya que tampoco era posible observarlos.

Años más tarde en 1974, Norio Taniguchi profesor de *Tokyo University of Science*, introduce el término Nanotecnología por primera vez en la *International Conference on Precision Engineering* (ICPE), el cual decía que '*la nanotecnología consiste en el procedimiento de separación, consolidación y deformación de materiales átomo por átomo o molécula por molécula*' [7]. Su definición se refiere a la tecnología necesaria para poder fabricar objetos o dispositivos con una precisión del orden de 1 nm. A partir de entonces la nanotecnología empezó a crecer con fuerza y condujo a los científicos a trabajar en este tema.

En el año 1986 las ideas de Feynman y Taniguchi se concretaron algo más, cuando E. Drexler publicó el libro titulado "*Engines of Creation*" en el que describe cómo será viable construir desde ordenadores hasta maquinaria pesada, ensamblando estructuras molécula a molécula, ladrillo a ladrillo, mediante nanorobots ensambladores que funcionarán de un modo parecido a como lo hacen los ribosomas y otros agregados moleculares en las células del cuerpo humano [8].

Este conjunto de ideas, elaboradas y desarrolladas dentro de este periodo han sido el punto de arranque de todos los estudios y aplicaciones de lo que hoy en día conocemos como

nanotecnología, generando cada vez más interés en el mundo científico y explorando nuevos conocimientos dentro de esta área.

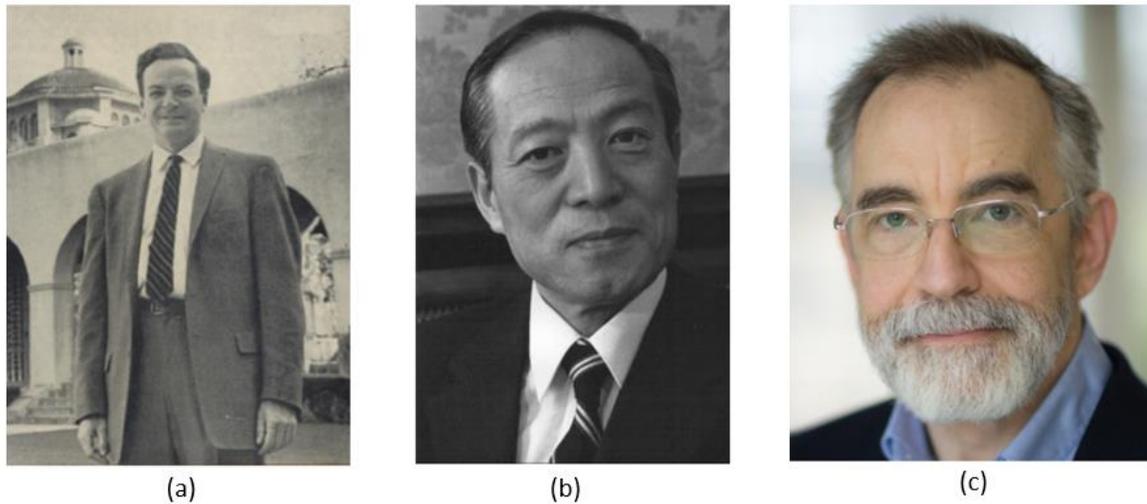


Figura 2.3.- Científicos pioneros en nanotecnología. a) Richard Feynman, portada de la revista *Engineering and Science* de Caltech en 1960 [6]. (b) Norio Taniguchi, profesor de la Universidad de Tokio. (c) Kim Eric Drexler, actual miembro del Future of Humanity Institute de la Universidad de Oxford [9].

Ampliando la definición ya mencionada de nanotecnología por la NNI (National Nanotechnology Initiative) e incluyendo las ideas descritas por los autores anteriores, podemos decir que la nanotecnología es *la investigación y desarrollo de tecnologías a niveles atómicos, moleculares o macromoleculares a la escala de 1-100 nanómetros para lograr un entendimiento fundamental de fenómenos y propiedades de materiales a la nanoescala. Esto con el fin de modelar, crear, caracterizar, manipular y usar estructuras, dispositivos y sistemas que tengan propiedades y funciones novedosas e innovadoras. La investigación y desarrollo de la nanotecnología incluye la integración de estructuras nanométricas en componentes, sistemas y arquitecturas de mayor tamaño* [3]. Por otro lado, la nanociencia es la disciplina dedicada a obtener los conocimientos científicos necesarios para mover, manipular, obtener imágenes y estudiar propiedades de materiales en los que al menos una dimensión tiene un rango menor que 100 nm, es decir, para la nanotecnología.

2.1.2. Nuevas tecnologías

Si bien Feynman, Taniguchi y Drexler contribuyeron a formar las bases de la nanotecnología, no fue hasta los años 90 que esta disciplina tuvo un auge considerable gracias a la creación del microscopio de efecto túnel STM (en inglés, *scanning electron microscopy*) en manos de Binnig y Rohrer (Figura 2.4. a) y b)) en los laboratorios de IBM, invención que les otorgó el premio Nobel de Física en 1986. La importancia de este descubrimiento reside en que, a diferencia de la tecnología disponible hasta ese momento, este microscopio permitió por primera vez la observación y manipulación directa de los átomos y moléculas, es decir, elementos en la

escala nanométrica. El premio Nobel fue compartido con Ernst Ruska por el descubrimiento del microscopio electrónico, otra herramienta esencial para la caracterización de nanomateriales.

Los microscopios electrónicos actuales de alta resolución son capaces de tomar imágenes con resolución atómica, además, presentan detectores que determinan la composición química y/o estado de oxidación de los átomos.

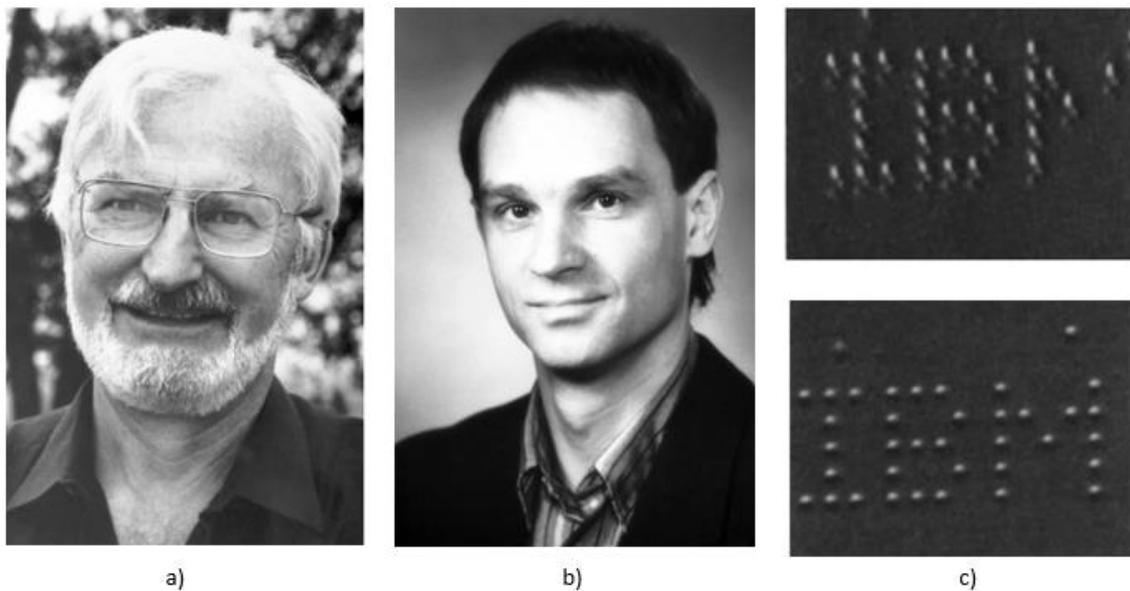


Figura 2.4.- (a) Fotografía de Heinrich Rohrer. (b) Fotografía de Gerd Binnig. (c) Imagen tomada por microscopio STM de átomos de Xenón depositados sobre una superficie de Niquel (110), por manipulación con STM, formando las siglas IBM. [10]

Más adelante, la llegada del microscopio de fuerzas atómicas AFM (en inglés, *atomic force microscopy*) incentivó aún más las investigaciones dentro del campo de la nanotecnología al ser capaz de no solo observar muestras, sino también de caracterizar sus propiedades. A diferencia del STM, cuyo funcionamiento se basa en la utilización del “efecto túnel” aplicando una diferencia de voltaje entre la punta del microscopio y la superficie a estudiar sin entrar en contacto con ella, el AFM posee una punta que entra en contacto directo con la muestra mediante la interacción de fuerzas entre la punta y la superficie. Estas técnicas, entre otras, son comúnmente utilizadas para la caracterización de nanomateriales.

2.1.3. Áreas de aplicación de la nanotecnología

Como ya se ha mencionado con anterioridad, la nanotecnología es campo de estudio de diversas disciplinas, siendo algunas de ellas la física, medicina, ingeniería, química, entre otros. Esta diversidad de disciplinas se debe a su amplio rango de potenciales usos que van desde el almacenamiento de grandes cantidades de información en áreas muy pequeñas, como sucede con las tecnologías MRAM y PRAM, a la detección de metales pesados en el agua como el Cadmio

[11] y recubrimientos para la protección de materiales como el acero inoxidable [12] utilizando finas capas de moléculas autoensambladas sobre estos materiales.

Una de las áreas de aplicación de mayor interés es la industria electrónica, mediante la fabricación de transistores cada vez más pequeños, rápidos, eficientes lo cual fue predicho por la llamada Ley de Moore hace varias décadas: en 1965 Gordon Moore de la empresa Intel afirma que el número de transistores por centímetro cuadrado se duplicaría cada 18 meses por las siguientes 2 décadas [13]. De esta forma, los transistores actuales superan la cantidad de 410 millones por microprocesador y, con el desarrollo de investigaciones en el campo de la nanoescala, se espera que sigan aumentando al mismo tiempo que disminuyen su tamaño.

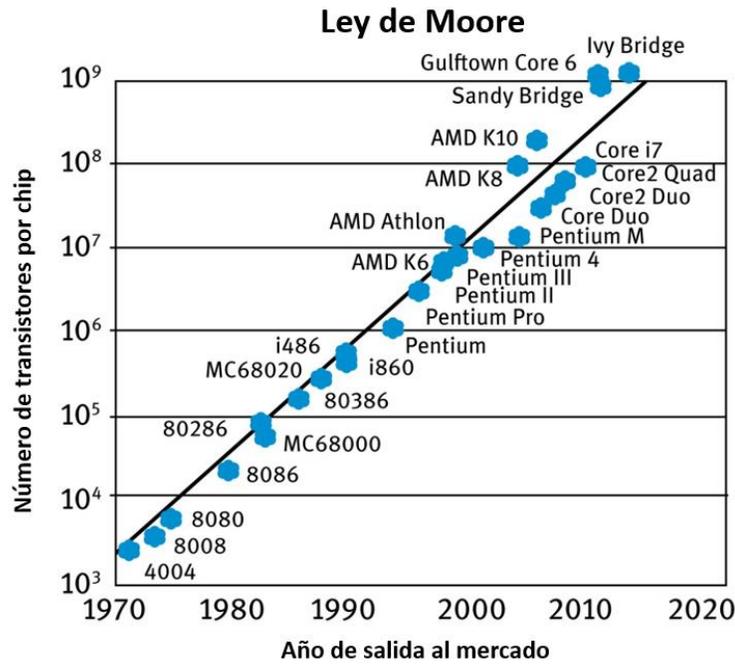


Figura 2.5.- Gráfico de ley de Moore con los transistores desarrollados desde el año 1970 al 2000 [13] [14].

Sin embargo, a pesar de que la Ley de Moore se ha cumplido para el tamaño de los transistores en las últimas décadas, actualmente los avances en materia de transistores se han visto frenados por limitaciones propias de los materiales y costos cada vez más elevados de investigación y fabricación. Por esta razón, empresas como Intel, Samsung y Micron, entre otras, se han visto afectadas y han apuntado hacia el desarrollo de nuevas tecnologías bajo las propuestas y proyecciones del *Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS), un informe anual del desarrollo tecnológico llevado a cabo por expertos en el área de los principales países productores de estas tecnologías. Cabe mencionar que desde el 2015 la ITRS es promovida por el *Institute of Electrical and Electronics Engineers* (IEEE), cambiando su nombre a *International Roadmap for Devices and Systems* (IRDS) [14].

2.2. Nanomateriales

Como consecuencia del desarrollo de la nanotecnología y gracias a los avances tecnológicos durante los años 80, surge el estudio y creación de nuevos materiales nanoestructurados con propiedades únicas y novedosas que han sido ampliamente incorporados a diversos sectores de la industria, como lo es la electrónica, medicina, ingeniería, industria textil, entre otros. Es por esto que se hace necesario comprender el concepto de **nanomaterial**, el cual puede ser definido como *materiales que contienen partículas o constituyentes de escalas nanométricas, o aquellos materiales producidos a partir de nanotecnología con dimensiones entre los 1 a 100 nm y que presentan propiedades distintas a las que presentan los materiales a mayor escala* [15].

Gran parte de las propiedades de los nanomateriales dependen de cómo están ordenados los átomos que lo conforman y el movimiento de los electrones dentro de ellos. Esto último se encuentra limitado por las dimensiones del material, las cuales pueden ser cerodimensional (0-D), unidimensional (1-D) o bidimensional (2-D).

Como ejemplos de nanomateriales 0D tenemos los fullerenos, puntos cuánticos y las nanopartículas, donde el movimiento de los electrones está restringido en todas direcciones. Por otra parte, dentro de los nanomateriales 1D, tenemos los nanotubos de carbono, los cuales tienen 2 dimensiones en la nanoescala y la otra dimensión a lo largo del tubo cuyo tamaño puede llegar a ser de varias micras. Por último, los nanomateriales 2D son usualmente películas delgadas, recubrimientos o capas, como por ejemplo el grafeno o las monocapas autoensambladas, siendo estos materiales aquellos que tienen una sola dimensión en la nanoescala y permite el movimiento de los electrones a través de las otras 2 dimensiones.

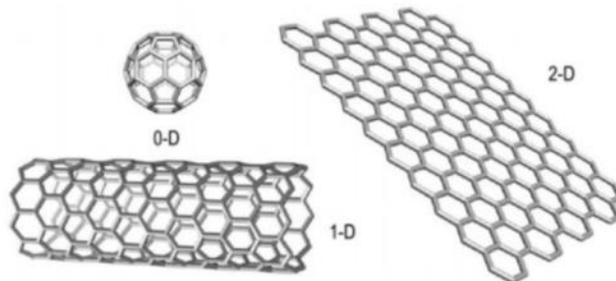


Figura 2.6.- Fullerenos, nanotubo de carbono y grafeno como ejemplos de nanomateriales 0-D, 1-D y 2-D respectivamente. [16]

Si bien los estudios recientes indican que existe un gran potencial de aplicaciones de los materiales nanoestructurados, aún su preparación es una ciencia emergente. Dentro de las formas utilizadas para fabricar los nanomateriales es posible encontrar las aproximaciones bottom-up y

top-down, las cuales se diferencian tanto en las técnicas químicas y físicas usadas para la construcción del material como la estructura base desde la cual se parte la aproximación.

El método *bottom-up* se refiere a una construcción ascendente, es decir, ‘de abajo hacia arriba’, fabricando el nanomaterial a partir de los bloques de construcción básicos que requiere principalmente del uso de reacciones químicas y procesos de autoensamblaje para depositar los átomos o nanopartículas deseadas en la estructura que se desea trabajar con un control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción [17].

Por otro lado, el método *top-down* trabaja de manera inversa a *bottom-up*, es decir, de manera descendente. Este método consiste en reducir continuamente un material de gran volumen hasta llegar a escalas nanométricas, utilizando para este fin procesos y métodos físicos como por ejemplo técnicas litográficas las cuales utilizan principalmente radiación UV para reducir el tamaño del material. Sin embargo, a pesar de su alta reproducibilidad, este tipo de técnicas son costosas y presentan limitaciones físicas debido a la radiación.

Dentro de las ventajas de la aproximación *bottom-up* en comparación con su contraparte *top-down* se encuentra la posibilidad de crear estructuras más complejas con menos defectos con una composición química más homogénea ya que son autorreparables, además los métodos de autoensamblaje de moléculas ocurren de forma espontánea sin necesitar directa intervención humana.

2.2.1. Monocapas autoensambladas (SAMs)

Las monocapas autoensambladas o SAMs (en inglés, Self Assembled Monolayers) se definen como ensamblajes orgánicos de moléculas altamente ordenadas con un empaquetamiento compacto que son depositadas en una superficie sólida y se anclan a ella mediante interacciones moleculares, dando como resultado una modificación de sus propiedades de adhesión, fricción, mojabilidad, entre otras [18].

La característica de estos ensamblajes al ser altamente ordenados tiene relación con un proceso de autoorganización de las moléculas que conforman la SAM al depositarse sobre una superficie [19], el cual implica una serie de interacciones espontáneas y que, por lo tanto, reducen la energía libre del sistema en que se encuentran dando paso a la formación de estructuras cristalinas o semi-cristalinas. El bajo costo energético que significa este proceso lo convierte en una de las formas más comunes de la naturaleza para la construcción de macroestructuras como sucede con algunas membranas biológicas a nivel celular.

Dentro de los métodos para modificación de superficies, las SAMs son hoy en día una de las opciones más empleadas por su facilidad de preparación, reproducibilidad y porque entregan una superficie con buenas características de estabilidad y ordenamiento molecular [19]. Cabe

mencionar que, si bien múltiples moléculas o sustancias pueden modificar una superficie al entrar en contacto con ella, incluyendo aquellas que son parte del ambiente, solo algunas de ellas con estructuras específicas pueden formar SAMs.

Los primeros registros de formación de SAMs se remontan a 1946, cuando Bigelow, Pickett y Zisman [20] realizaron experimentos con alquilaminas y ácidos monocarboxílicos sobre superficies de platino y pyrex, demostrando la formación de una lámina delgada que modificaba estas superficies otorgándoles características hidrofóbicas. Estudios posteriores de Nuzzo y Allara [21] funcionalizando superficies de oro por medio de adsorción de disulfuros causaron gran interés en el uso de SAMs para modificar superficies considerando su simpleza y facilidad de preparación sin requerir de condiciones complejas.

En la actualidad existen varias áreas de estudio y aplicaciones donde las SAMs han tomado un rol importante. Algunas de ellas son el área bioquímica, donde se han reportado diversos estudios sobre el uso de SAMs para reconocimiento e inmovilización molecular [18], también en el área de recubrimiento de materiales en la cual se ha observado el efecto del uso de recubrimiento de materiales en medios corrosivos [12].

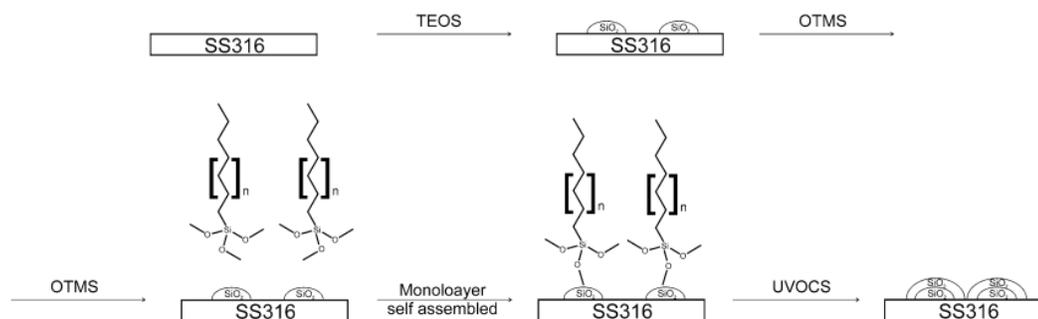


Figura 2.7.- Esquema de funcionalización de superficies de acero inoxidable 316 con SAMs de Octadeciltrimetoxisilano (OTMS) para protección ante la corrosión. Primero la superficie se cubre con una capa de SiO_2 mediante hidrólisis con tetraetoxisilicato (TEOS), anclando luego el OTMS y finalizando con una exposición a lámpara de UV-Ozono [12].

Otra área de interés es la tecnología OLED [22] [23] utilizada ampliamente en pantallas de televisores y computadores, que utilizan SAMs como base sobre la que se construye una estructura de diodo orgánico que es capaz de producir luz ante ciertos estímulos eléctricos.

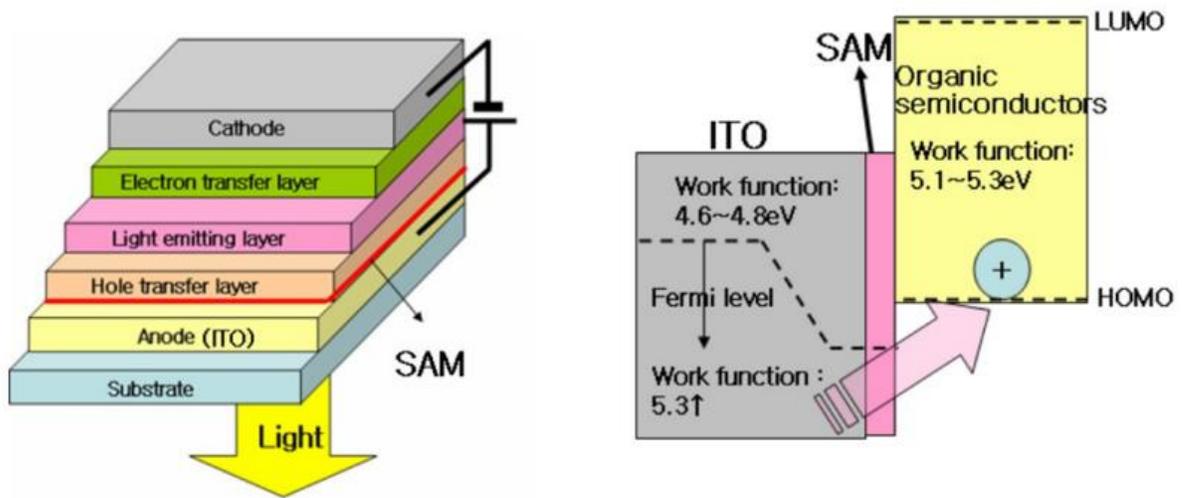


Figura 2.8.- Esquemas de estructura y funcionamiento general de OLEDs fabricados utilizando SAMs sobre ITO. [23]

2.2.1.1. Estructura de las SAMs

La estructura general de las SAMs consiste en un grupo terminal, un grupo espaciador y uno de anclaje como se observa en la Figura 2.9. Cada uno de estos grupos tiene un rol fundamental dentro de la forma en que se estructura la SAM, los cuales son descritos a continuación:

- Grupo de anclaje: tiene una alta afinidad por el sustrato y estabiliza la superficie. En muchos casos, dicho grupo tiene tal afinidad por la superficie que desplaza el material orgánico adsorbido espontáneamente.
- Espaciador: cadena hidrocarbonada, provee un espesor definido, actúa como una barrera física y altera la conductividad electrónica. Determina el ordenamiento y empaquetamiento de la estructura, así como las fuerzas laterales entre las mismas moléculas.
- Grupo funcional terminal: Este grupo contiene una función química (por ejemplo -NH_2 , -OH , -COOH) de las que dependerán las propiedades superficiales. En los casos en que se desee construir otras estructuras sobre esta superficie modificada, es necesario considerar la afinidad del grupo terminal de la SAM con las moléculas que conformarán la nueva estructura.

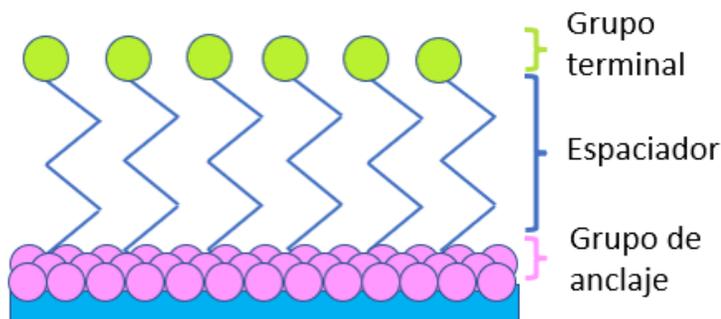


Figura 2.9.- Estructura de una SAM.

2.2.1.2. Cómo se preparan las SAMs

Existen dos metodologías generales de preparación de SAMs, estas son por deposición en fase líquida y deposición en fase gaseosa. La fase líquida, como indica su nombre, utiliza un medio líquido como disolvente para las SAMs el cual entra en contacto directo con la superficie a funcionalizar o también llamada sustrato. Por otra parte, la fase gaseosa, a pesar de que implica una preparación más compleja, es preferida por algunos investigadores dado que el sustrato es expuesto directamente a la SAM en forma de vapor sin ningún disolvente como intermediario [24].

Dentro de la metodología de fase líquida, que es con la cual se trabajará durante este estudio, hay varios factores que afectan a la adhesión de las SAMs en los sustratos y que pueden ser controlados para obtener diferentes resultados. Estos factores son la temperatura de la reacción, disolvente utilizado, pureza y concentración del adsorbente, tiempo de reacción y características de la atmósfera circundante.

Además de estos factores, la correcta funcionalización del sustrato se verá beneficiada si se realiza un procedimiento de limpieza previa de la superficie: la primera consiste en remover impurezas por medio de detergentes y disolventes utilizando el baño de ultrasonidos. Dependiendo de la superficie a funcionalizar, como por ejemplo el SiO_2 o el ITO, es necesaria una activación previa a la funcionalización, la cual implica la oxidación superficial del sustrato para mejorar la afinidad con las moléculas de SAMs. Esto último que puede ser logrado con técnicas como química con agua regia (solución HNO_3 y HCl) [22], soluciones piraña (solución H_2SO_4 y H_2O_2) [25], lámpara de ozono y oxígeno-plasma.

2.2.2. Óxido de indio dopado de estaño

El ITO (óxido de indio dopado con estaño) es un óxido conductor transparente del tipo n, altamente degenerado, con band-GAP ancho y con una alta densidad de portadores libres, lo que implica una alta transmitancia para luz visible de hasta 95% y baja resistividad eléctrica ($1.5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{-cm}$) [26]. Este material pertenece a la familia de los óxidos conductores transparentes,

Otras aplicaciones investigadas por diversos autores muestran el uso de SAMs en ITO para fabricación de dispositivos OLED, como se muestra en la Figura 2.8, dispositivos optoelectrónicos y sensores electroquímicos [26].

2.3. Caracterización de los nanomateriales

Hoy en día existen variadas técnicas para la caracterización de nanomateriales, incluyendo con esto su composición, morfología de la estructura, propiedades mecánicas, eléctricas, entre otras. En esta sección se explicarán aquellas que son de interés para este trabajo de tesis, las cuales incluyen ángulo de contacto, energía libre superficial, AFM y XPS.

2.3.1. Ángulo de contacto

Antes de abordar la caracterización por ángulo de contacto como tal, es necesario sentar las bases del estudio de superficies relacionado a adhesión y mojabilidad.

Una **interfase** puede ser descrita como la frontera entre dos fases, idealmente homogéneas, que se encuentran en contacto. Esta región implica una transición continua entre las moléculas de ambas fases, teniendo un espesor determinado (usualmente menor a $0,1 \mu\text{m}$) dentro de la cual existe interacción entre ambas fases [29]. Sin embargo, para el estudio de fenómenos como ángulo de contacto, se considerará que una superficie es una frontera sin espesor entre dos fases, siendo esta bidimensional y descrita en términos de área.

Dentro de cada fase existen fuerzas de cohesión internas (p.ej. fuerzas de Van der Waals, dispersión de London, fuerzas electrostáticas) que mantienen a las moléculas unidas y se mantienen en equilibrio [30]. Al existir una interfase, existe una asimetría en las fuerzas de las moléculas de ambos lados como se muestra en la Figura 2.9, dando paso a un exceso de energía que naturalmente tratará de ser disminuida por el sistema por medio de la disminución del área de contacto, es decir, la superficie.

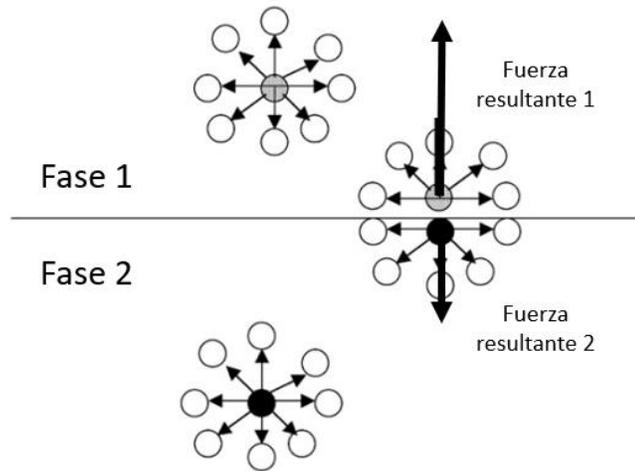


Figura 2.11.- Comportamiento de fuerzas de cohesión en la interfaz entre dos fases.

En el caso de los líquidos, es posible observar que las gotas tienden a tomar una forma esférica. Teniendo en cuenta que para un volumen dado la forma geométrica que entrega una menor superficie es la esfera, lo que el líquido hace al tomar esta geometría es reducir el exceso de energía anteriormente descrito tomando la forma más conveniente para lograrlo.

A partir del fenómeno descrito es que surge la definición de energía libre superficial, la cual es la energía necesaria [N/m] para vencer las fuerzas intermoleculares de la interfase y crear una nueva unidad de superficie. Por otro lado, la tensión superficial γ es el trabajo requerido para crear una nueva unidad de superficie de manera reversible e isotérmica, siendo sus unidades usuales mJ/m^2 .

2.3.1.1. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es aquel ángulo que se forma al depositar una gota de algún líquido sobre una superficie sólida cuando el sistema se encuentra en equilibrio. Este ángulo depende de las tensiones superficiales entre las fases sólida, líquida y gaseosa como se observa en la Figura 2.10.

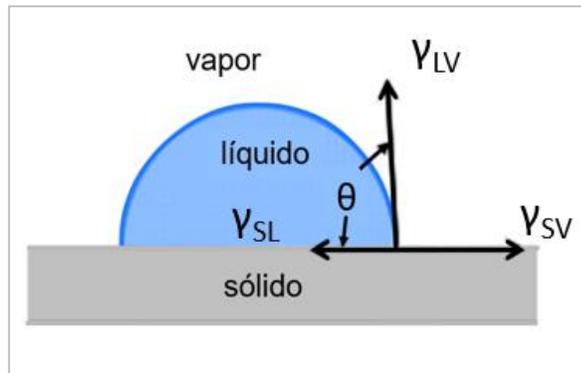


Figura 2.12.- Equilibrio de tensiones superficiales en punto triple.

La relación más simple descrita entre las tensiones superficiales y el ángulo de contacto en equilibrio es descrita mediante la ecuación de Young [31], la cual aparece por primera vez en 1805.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (2.1)$$

Considerado esta relación y los estudios el científico A. Dupré en el año 1869 [32], nace la ecuación de Young-Dupré (Ecuación 2.2) que permite determinar el trabajo de adhesión W_a . Este concepto se define como el trabajo termodinámico reversible necesario para separar la interfase desde su estado de equilibrio entre las dos fases que la conforman a una separación de distancia infinita [29]. Por lo tanto, cuando existe una gran atracción entre las moléculas de ambas fases en la región de la interfase, la energía de adhesión será mayor.

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos(\theta)) \quad (2.2)$$

Es importante aclarar que ambas ecuaciones suponen una superficie ideal completamente lisa, químicamente homogénea y no porosa, por lo que algunos científicos como Wenzel [33] y Cassie [34] han indagado en relaciones que permitan incluir aspectos como rugosidad o no homogeneidad de superficies. Por otra parte, estas irregularidades superficiales dan origen a la observación de los ángulos de contacto de avance y retroceso, o también llamados ángulos de contacto dinámicos, los cuales se dan en un equilibrio metaestable al remover o agregar un pequeño volumen a la gota estudiada. Esto no se realizará dentro de este trabajo por lo que no se profundizará en este tema.

2.3.1.2. Relevancia del ángulo de contacto en sólidos

Conocer el ángulo de contacto de un líquido conocido sobre una superficie permitirá conocer información sobre la energía libre superficial del sólido y características de adhesión según las Ecuaciones 2.1 y 2.2 respectivamente. En el caso de la energía libre superficial, no es directo resolver la ecuación de Young para obtenerla, por lo que se han desarrollado varias teorías y métodos de cálculo a partir de datos conocidos como el ángulo de contacto y las

tensiones superficiales de líquidos. Esto puede ser consultado en detalle en la sección 3.3.2. Energía libre superficial.

Otra característica que se puede extraer de los resultados de ángulo de contacto es la mojabilidad del líquido en el sólido estudiado: mientras menor es el ángulo de contacto será mayor la mojabilidad. Por otro lado, si el líquido utilizado es agua, una superficie puede ser descrita como hidrofóbica o hidrofílica. Si el ángulo es pequeño (usualmente menor a 90°) se habla de una superficie hidrofílica, de lo contrario se tiene una superficie hidrofóbica, incluso estudios recientes indican la existencia de superficies super hidrofóbicas cuyos ángulos de contacto son cercanos a 180° [30].

2.3.1.3. Medida de ángulo de contacto por método de gota sésil

El método de la gota sésil es uno de los más utilizados para medición de ángulo de contacto. Este consiste en depositar una gota sobre una superficie plana, captando a continuación su imagen con una cámara y obteniendo el ángulo de contacto de la gota manualmente (goniometría) o por medio de un procesamiento computacional de la imagen. Un esquema del equipo completo usado en este método se muestra en la Figura 2.11.

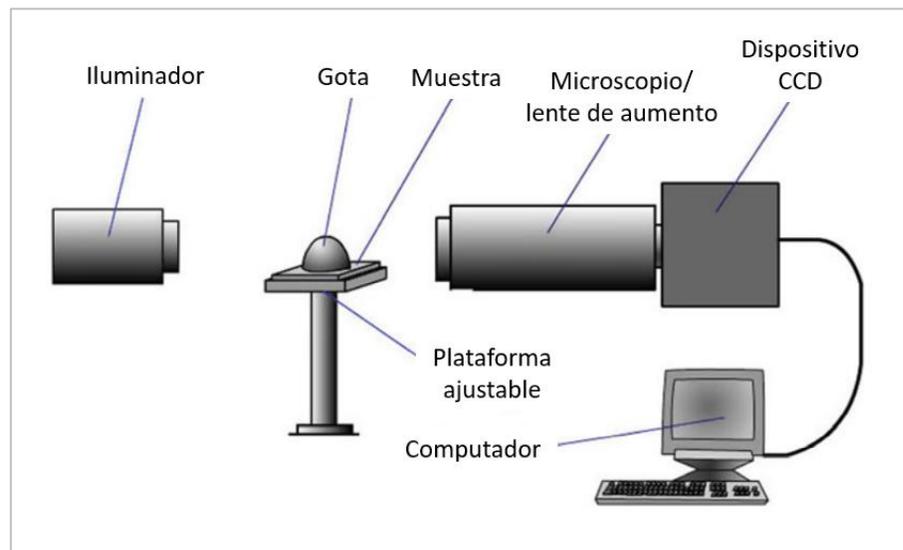


Figura 2.13.- Esquema de equipo para captura de imagen y análisis de gota para determinación de ángulo de contacto (modificada) [30].

Dentro equipo utilizado se tiene un iluminador permite tener un mejor contraste de la gota para su observación por medio del microscopio y la cámara CCD conectados al computador. También se cuenta usualmente con una plataforma ajustable para acomodar la muestra frente al microscopio y dispositivo CCD o cámara para la captación de su imagen.

Análisis de forma de gota (*Drop shape análisis o DSA*)

Actualmente muchos equipos incluyen un software para el procesamiento de las muestras de ángulo de contacto y su determinación de forma computacional. Esto usualmente se realiza en dos pasos: primero se aplica un filtro de escala de grises a la imagen capturada de la gota para resaltar el contorno de esta, luego se realiza un ajuste matemático según la elección del usuario que describa este contorno. Determinando la línea base de la gota, manual o con detección automática del programa, el computador realiza un cálculo del ángulo entre la línea base y la función de ajuste del contorno de gota.

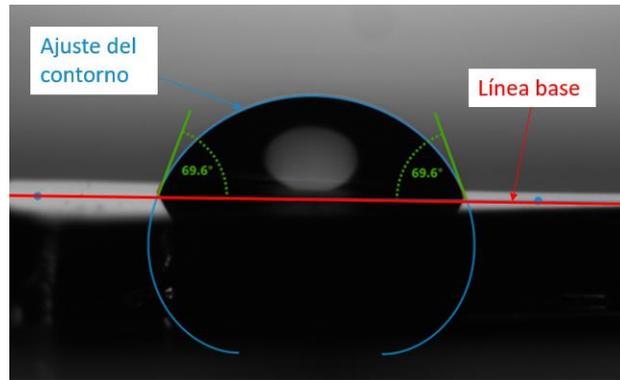


Figura 2.14.- Gota sésil con ajuste de Young-Laplace

El ajuste utilizado en este trabajo de título, y también uno de los más conocidos, es el de Young-Laplace (Figura 2.12) descrito por Rottenberg, Bourvka y Neumann en 1982 [35], el cual considera una gota axisimétrica y que no hay presencia de fuerzas externas a excepción de la gravedad. Otros métodos utilizados actualmente son ajuste polinómico y de sección cónica, el cual se observa en la Figura 2.13 y que muestra una geometría elíptica no simétrica.

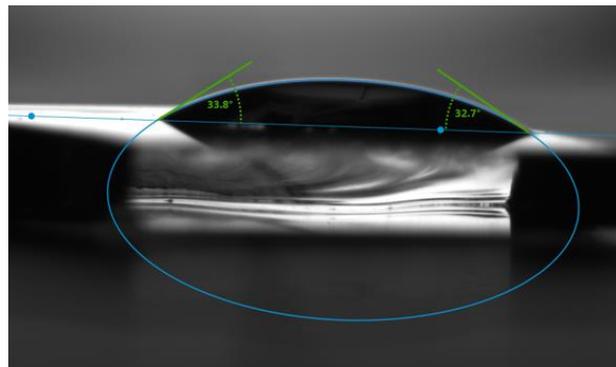


Figura 2.15.- Gota sésil con ajuste de sección cónica (Elipse tangente 1).

2.3.2. Energía libre superficial

La energía libre superficial o SFE (en inglés *surface free energy*) es la energía necesaria [N/m] para vencer las fuerzas intermoleculares de la interfase y crear una nueva unidad de superficie. Esta energía permite comprender y caracterizar fenómenos superficiales como adsorción, mojabilidad, adhesión, fricción, aspectos relacionados a lubricación e incluso biocompatibilidad con otras sustancias [30]. Es por esto que varios científicos han indagado en formas de calcular la SFE, destacando entre ellos 3 métodos comúnmente usados para estudios superficiales y que se detallan en este apartado.

Antes de pasar a la explicación de los métodos de cálculo, se debe mencionar una simplificación importante a partir de la ecuación de Young (Ecuación 2.1) que permitirá comprenderlos de mejor forma.

Considerando aspectos termodinámicos de la ecuación de Young, es posible describir la Ecuación 2.1 de la siguiente manera:

$$\gamma_L \cos(\theta) = \gamma_{S,0} - \gamma_{SL} - \pi_S \quad (2.3)$$

Donde $\gamma_{S,0}$ y γ_L corresponden a la tensión superficial del sólido puro, lo que sería la energía libre superficial del mismo, y del líquido respectivamente, y π_S es la presión superficial debido a la adsorción en el sólido. Usualmente, en superficies sólidas de baja energía, este último término se considera despreciable, por lo que se obtiene la Ecuación 2.4 [29].

$$\gamma_L \cos(\theta) = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2.4)$$

Esta última ecuación será abordada en los puntos siguientes de las 3 metodologías: método de media geométrica, media armónica y ácido-base que se exponen a continuación.

2.3.2.1. Método de la media geométrica (Fowkes, Owens y Wendt)

En 1962, Frederick Fowkes plantea que la energía superficial sería el resultado de una suma entre una componente relacionada a fuerzas de dispersión γ^d y otra a enlaces de hidrógeno γ^p (componente polar) [36], teniéndose

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.5)$$

Según Fowkes, la componente dispersa estaría relacionada a las fuerzas de dispersión de London que ocurren entre las partículas de la superficie y sería la única componente interactuando al momento de ocurrir adhesión entre dos fases. Este supuesto, sumado a las contribuciones de Good y Girifalco [37] quienes estudiaron algunos años antes la utilización de

media geométrica en las tensiones superficiales de líquidos y sólidos, da origen a la Ecuación 2.6 [38].

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (2.6)$$

En trabajos posteriores, Owens y Wendt [39] proponen nuevos supuestos a la teoría de Fowkes, considerando otras interacciones intermoleculares que conforman la componente polar de la energía superficial e incluyendo la contribución de esta componente en el trabajo de adhesión entre dos fases según se observa en la Ecuación 2.7.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2.7)$$

Finalmente, al combinar las ecuaciones 2.4 y 2.7 queda lo que hoy se conoce como el método de media geométrica para el cálculo de la energía libre superficial.

$$\gamma_L(1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2.8)$$

Para resolver esta ecuación se debe tener en cuenta que la energía superficial del sólido será la suma de sus componentes polar y dispersa según la Ecuación 2.5, por lo que se tienen 2 incógnitas y se deberán realizar un sistema de ecuaciones utilizando dos líquidos distintos con los valores de sus componentes conocidos. El par de líquidos a elegir debe cumplir con la condición de que uno de ellos sea de naturaleza polar y el otro apolar, como sucede con el agua y el diyodometano respectivamente [38].

Dentro de la Tabla 2.1 se muestran algunos valores de energía libre superficial para líquidos comúnmente usados con el fin de utilizar este método.

Tabla 2.1.- Energía libre superficial polar, dispersa y total del agua y diyodometano [40].

	Agua	Diyodometano
γ^p_L	51,0	2,3
γ^d_L	21,8	48,5
γ_L	72,8	50,8

2.3.2.2. Método de la media armónica (Wu)

Basándose en la ecuación propuesta por Owens y Wendt, Wu [41] plantea el uso de media armónica en vez de media geométrica para la relación entre las componentes polar y dispersa de las energías del sólido y líquido, concluyendo en la Ecuación 2.9.

$$\gamma_L(1 + \cos(\theta)) = 4\left(\frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} + \frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d}\right) \quad (2.9)$$

Tal como en el caso anterior, un par de líquidos bajo las mismas condiciones mencionadas, uno de naturaleza polar y el otro apolar, deben ser utilizados para obtener la energía libre superficial del sólido.

2.3.2.3. Método ácido-base (Van Oss, Chaudhury y Good)

Al igual que planteó Fowkes, este modelo se basa en que la energía libre superficial es la suma de sus componentes relacionados a interacciones en la superficie. En el método ácido-base se consideran 2 principales componentes: uno apolar proveniente de interacciones de Lifshitz-van der Waals y una componente polar constituida a su vez por una componente ácida y otra básica [42].

La componente ácida da cuenta de qué tan propensa es la superficie para interactuar con líquidos donantes de pares de electrones, es decir, bases de Lewis. Por el contrario, la componente básica tendrá que ver con la interacción con líquidos que aceptan pares de electrones o ácidos de Lewis [43]. Ambas conforman la componente ácido-base polar γ^{AB} , que se define

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (2.10)$$

El trabajo de adhesión de la parte polar de la energía superficial considerando el uso de media geométrica al igual que en la teoría de Fowkes y una contribución simétrica de ambas componentes ácida γ^+ y base γ^- es

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad (2.11)$$

Añadiendo la contribución de la parte dispersa o de Lifshitz-van Der Waals γ^{LW} análogamente a lo realizado en la Ecuación 2.7 y 2.8, se tiene la aproximación ácido-base para el cálculo de energía superficial en sólidos (Ecuación 2.9).

$$\gamma_L(1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad (2.12)$$

A diferencia de los métodos anteriores, el método ácido-base requiere de información de los ángulos de contacto y energía superficial (y sus componentes) de 3 líquidos, siendo por lo menos uno de ellos de naturaleza dispersa.

Tabla 2.2.- Energía libre superficial polar, dispersa y total del agua y diiodometano [40].

	Agua	Glicerol	Diyodometano
γ^+_{L}	25,5	3,92	0
γ^-_{L}	25,5	57,4	0
γ^{LW}	21,8	34,0	50,8
γ_{L}	72,8	64,0	50,8

2.3.3. Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM, en inglés *atomic force microscope*) es una técnica que entrega información sobre la topografía de la superficie de una muestra, así como otras propiedades mecánicas, eléctricas e incluso magnéticas a escalas nanométricas.

En comparación a otras técnicas e instrumentos, el AFM presenta la ventaja de ser una técnica no destructiva y ser versátil en cuanto a que no requiere condiciones como el vacío para realizar mediciones, además de que puede construir imágenes tridimensionales en alta definición de las superficies estudiadas.

2.3.3.1. Principios de funcionamiento

El AFM funciona con un cantiléver con una punta microscópica en su extremo, la cual va recorriendo la superficie de la muestra obteniendo una imagen topográfica de la misma debido a la interacción de fuerzas entre la punta y la muestra.

En el extremo superior del cantiléver, se refleja un láser, por el lado opuesto al que se encuentra ubicada la punta, hacia un fotodetector que transmite la información de la superficie hacia un computador (Figura 2.14). Finalmente, la imagen de la superficie se genera a través de la interpretación de un *software* del computador conectado al equipo al que llegan señales emitidas por un fotodetector que recibe el haz desviado del láser mencionado anteriormente. El análisis de estas imágenes permite, a través de métodos matemáticos y procesamiento de imágenes, determinar la rugosidad de la muestra estudiada además de obtener características de su morfología a nivel superficial.

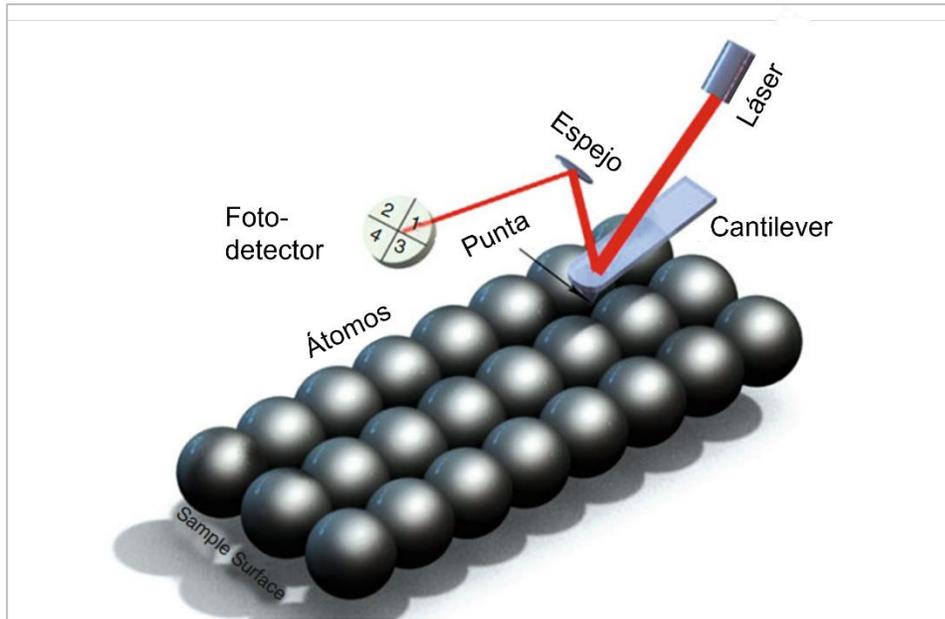


Figura 2.16.- Esquema de funcionamiento AFM [30].

Existen tres modos de trabajo en el AFM: modo contacto, no contacto e intermitente. El primero, tal como describe su nombre, implica un contacto directo de la punta y la superficie de la muestra. Cuando la deflexión, y por lo tanto la fuerza que ejerce la punta sobre la muestra alcanza cierto límite, se detiene el acercamiento y a continuación se comienza a mover la punta en el plano de la muestra, manteniendo una deflexión constante. Esta punta se acerca o aleja convenientemente de la muestra mediante un sistema de retroalimentación a partir de materiales piezoeléctricos. La desventaja de este modo es que el contacto con la superficie puede dañar el material, por lo que ante materiales que corren riesgo de ser perforados o rayados es preferible utilizar otros modos.

En el modo de no contacto la punta se mantiene oscilando a una frecuencia constante cercana a la de resonancia, con amplitudes que no sobrepasan los 10 nm de distancia de la muestra. Las fuerzas que interactúan en este modo son las fuerzas de atracción de Van der Waals, las que requieren que se mantenga la punta suficientemente cerca de la muestra para poder detectarlas. Por último, al igual que en modo de contacto, se utiliza un material piezoeléctrico para la detección de fuerzas y regulación de la oscilación [30].

Por último, el modo intermitente es una combinación de los modos de contacto y no contacto en el que las fuerzas que interactúan son las de repulsión y de atracción al mismo tiempo. En este caso, la punta oscila a una frecuencia constante con una amplitud mayor que en el modo de no contacto. En este trabajo de tesis se utilizará este modo al ofrecer las ventajas de los anteriores y un resultado más preciso sin necesidad de que la punta entre en contacto con la superficie y dañe el material.

2.3.4. Espectroscopía de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X o XPS (en inglés, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica que permite conocer la composición química de la superficie de un material. Esta tiene sus fundamentos en el efecto fotoeléctrico, el cual consiste a grandes rasgos en la emisión de electrones por parte de un material conductor cuando una radiación electromagnética como la luz incide sobre él. La Ecuación 2.12 describe esta relación, siendo E_B la energía de enlace al nivel de Fermi, $h\nu$ la energía de la fuente de rayos X, KE la energía cinética del electrón que sale de la superficie y ϕ_{sp} la función de trabajo del espectrómetro [44].

$$E_B = h\nu - KE - \phi_{sp} \quad (2.12)$$

Estas partículas dispersadas, así como la energía de la radiación emergente, serán características para cada elemento, permitiendo que la medición de esta energía entregue información para identificarlos en sus distintos estados de oxidación. El equipo de XPS permite obtener información sobre la energía cinética de los fotoelectrones salientes de la superficie y su cantidad, caracterizando de esta forma la capa superficial del material dentro de los 10 nm de profundidad.

El equipo de XPS entregará un espectro formado por picos distribuidos en un ancho de banda determinado, implicando la presencia de determinados elementos y enlaces. La información de la composición química del material se determina a través de un software que permite el análisis detallado de estos picos y la interpretación de estos según el material que se esté estudiando. Por último, esta técnica requiere una cámara de ultra alto vacío (UHV), una fuente emisora de radiación de Rayos X y un detector de electrones.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Metodología de preparación de SAMs

Dentro de la metodología de este trabajo se realiza la funcionalización y caracterización de superficies utilizando las SAMs 3-aminopropiltriétoxissilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano y ácido γ -aminobutírico presentadas en la Figura 3.1 y obtenidas del proveedor Sigma-Aldrich. Como se puede observar, estas moléculas tienen en común su grupo terminal NH_2 y el largo de cadena alquílica.

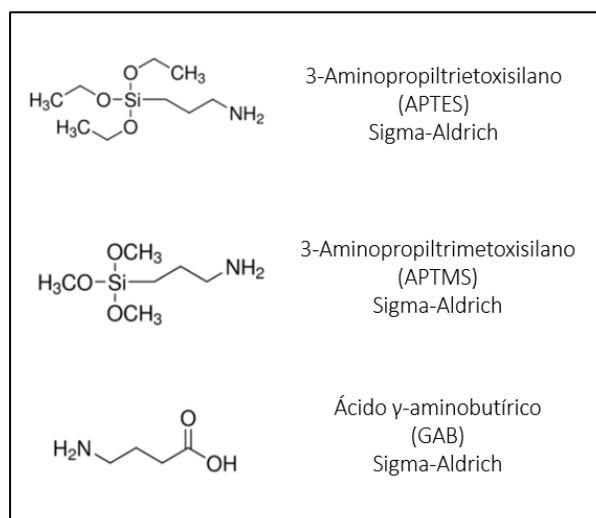


Figura 3.1.- Estructura molecular de las SAMs estudiadas.

Por otra parte, las superficies utilizadas corresponden a vidrio recubierto con óxido de indio y estaño del proveedor Ossila cuyas características principales se resumen en la tabla siguiente.

Tabla 3.1.- Características de sustrato ITO entregadas por proveedor Ossila



Características del sustrato	
Tamaño de la pieza	20 x 15 mm
Grosor de la capa de ITO	100 nm
Resistividad ITO	14 - 16 Ω/m^2
Rugosidad ITO (AFM)	1,8 nm RMS

Para la obtención de las SAMs sobre superficies de ITO se siguió una metodología que consta principalmente de dos etapas, siendo la primera de limpieza y activación, y la segunda de funcionalización de la superficie como se observa en la Figura 3.2.

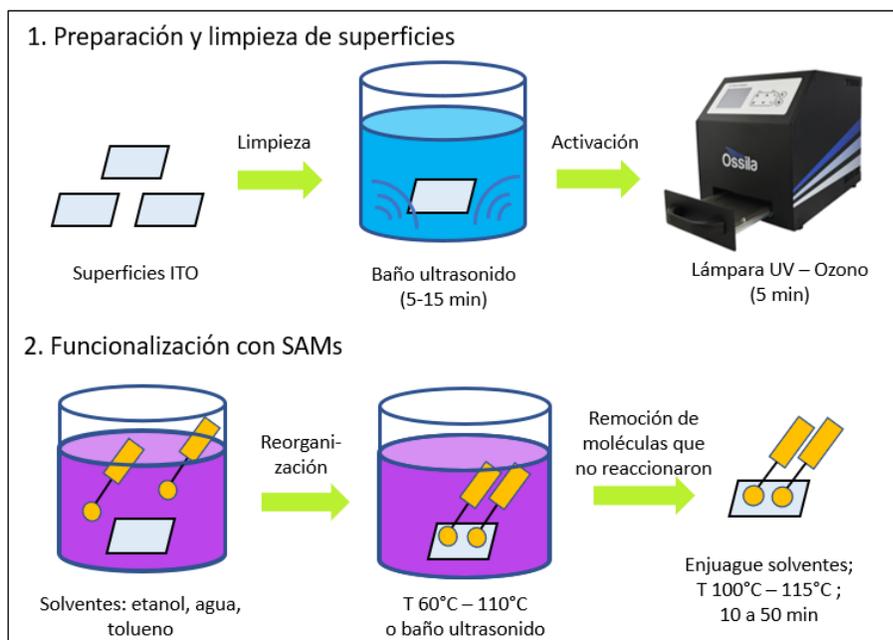


Figura 3.2.- Esquema general de metodología de funcionalización de ITO.

La Tabla 3.2 Muestra un resumen de los protocolos utilizados para funcionalización con SAMs.

Tabla 3.2.- Resumen de protocolos de funcionalización con SAMs.

Solvente; Concentración SAM	Condiciones de funcionalización	Remoción de moléculas no reactivas	Ref.
Etanol; 0,5% v/v (Prot.1) y 1% v/v (Prot.2) APTES	60°C por 15 min.	Enjuague etanol	[27]
Tolueno; 0,5% v/v APTES	110°C por 2 horas en atmósfera N ₂	Enjuague etanol. Horno de secado a 100°C por 10 min.	[45]
Etanol; 0,5% v/v APTES	Baño ultrasonido por 30 min.	Enjuague CHCl ₃ , agua, etanol. Horno de secado a 115°C por 50 min.	[46]
Agua; 0,5% v/v APTES	95°C por 15 min.	Enjuague agua. Horno de secado a 100°C por 20 min.	[47]

El detalle de los procedimientos y protocolos de limpieza y funcionalización se encuentran en el Apéndice A.

3.2. Caracterización de muestras

Una vez finalizada la preparación de las muestras, estas son llevadas a los laboratorios equipos correspondientes para su caracterización por ángulo de contacto, XPS y AFM.

Idealmente estas caracterizaciones deben ser realizadas lo antes posible luego de haber terminado la preparación de las muestras para evitar posible contaminación por interacción con el ambiente. Otra opción es sellar las muestras y dejarlas en ambiente de semi-vacío para una mejor preservación hasta que se tenga la oportunidad de someterlas a los estudios correspondientes.

3.2.1. Ángulo de contacto y energía libre superficial

Las mediciones de ángulo de contacto se llevan a cabo con el equipo *Drop Shape Analyzer-DSA25E* de KRÜSS *Scientific* dentro del *Laboratory for Material-Oriented Tribology* dirigido por el Dr. Andreas Rosenkranz, el cual se encuentra en las instalaciones de la FCFM de la Universidad de Chile.



Figura 3.3.- Equipo Drop Shape Analyzer-DSA25E (KRÜSS Scientific).

Los detalles de los protocolos para medición de ángulo de contacto se encuentran en las secciones B.1.1, B.1.2 y B.1.3 del Apéndice B.

3.2.2. XPS

El equipo utilizado para esta caracterización corresponde al Physical Electronics 1257 System, propiedad del Laboratorio de superficies y nanomateriales (LSN) dirigido por el Dr. Víctor Fuenzalida del Departamento de Física de la FCFM de la Universidad de Chile.

Las mediciones de XPS se realizan a temperatura ambiente, usando el equipo anteriormente mencionado junto a un analizador hemisférico y radiación no-monocromática (Al-K α 1486,6 eV), operando a 200 W con presiones entre 10^{-5} y 10^{-6} Pa. Los escaneos de superficie se configuran a con una energía de paso de 44,75 eV y tamaño de paso 200 meV.

El espectro se calibra a partir del pico C1s, cuya energía de ligadura es 285,0 eV. Para detectar todos los elementos presentes en las superficies, se realiza un espectro general de las muestras previo a las mediciones de espectros específicos para los elementos y enlaces de interés. Los espectros, finalmente, son ajustados a una función Gausiana-Lorentziana y un trazado de línea base Shirley o Lineal utilizando el programa CASA XPS.

Desde finales de mayo de 2021, este equipo se encuentra averiado y sin posibilidad de uso, por lo cual sólo fue posible obtener resultados para muestras previas a esta fecha.

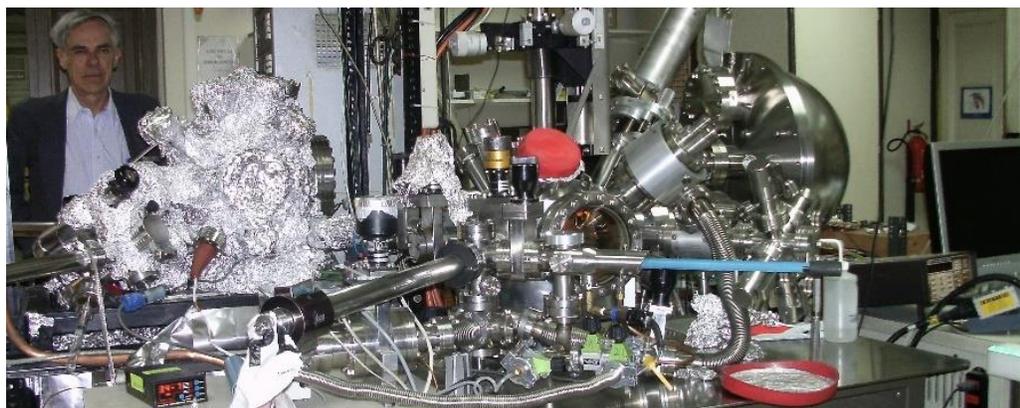


Figura 3.4.- XPS Laboratorio de Superficies y Nanomateriales DFI [47].

3.2.3 AFM

La morfología de las muestras preparadas se caracterizó en dos microscopios de fuerzas atómicas, Asylum Research que pertenece a la empresa Oxford Instruments, modelo Jupiter XR y NT-MDT NTEGRA PRIMA SPM. Las medidas fueron tomadas a temperatura ambiente en modo intermitente con un cantiléver con una constante de fuerza de 2.8 N/m, y una frecuencia de 75 kHz. (FMG01 NT-MDT). Por último, las imágenes se analizan utilizando el programa WSxM [48].

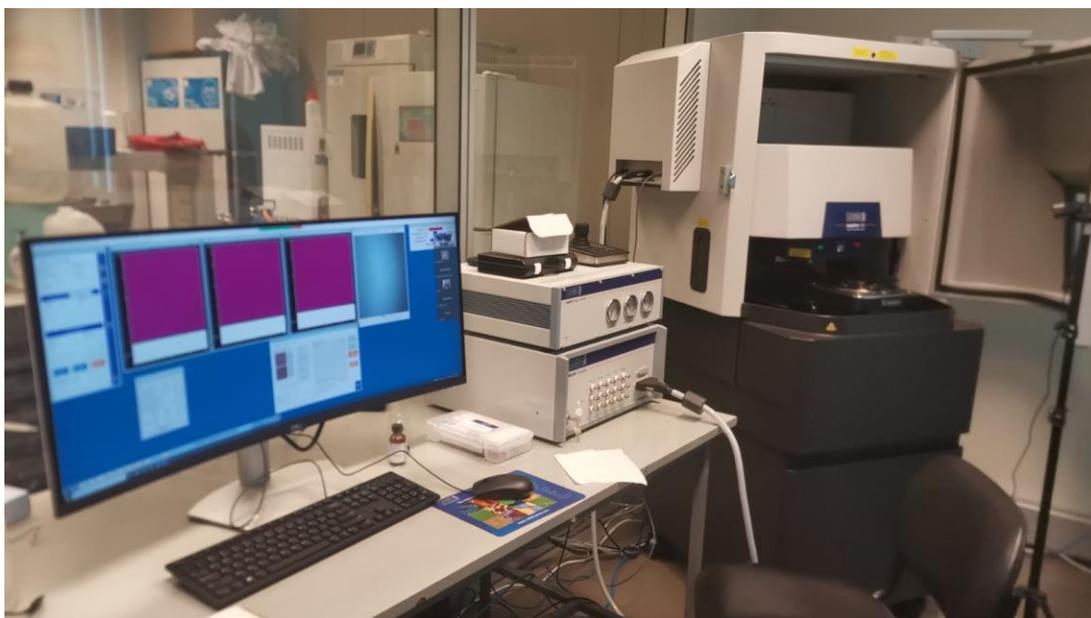


Figura 3.5.- AFM ubicado en el laboratorio de Polímeros y Nanomateriales del DIQBM.

Capítulo 4

Resultados y análisis

4.1. ITO limpio y activado

Las primeras muestras analizadas corresponden a superficies de ITO lavadas y activadas (ITO blanco) según el protocolo de limpieza indicado en el anexo A.2.1. que se basa en baño de ultrasonido usando acetona, agua desionizada e isopropanol por 10, 5 y 10 minutos respectivamente, finalizando con un secado con flujo de nitrógeno y llevadas a lámpara de UV-Ozono por 5 minutos para su activación.

Las muestras estudiadas en esta instancia se diferencian en el tiempo transcurrido entre la activación de la superficie y la caracterización de la superficie por ángulo de contacto (AC).

El tiempo transcurrido evaluado en estas muestras es de menos de 1 hora ($\leq 1hr$) y 2 o más horas ($\geq 2hr$) desde la activación en lámpara de UV-Ozono.

4.1.1. Ángulo de contacto

La Tabla 4.1 muestra la cantidad de mediciones de ángulo de contacto realizadas para las muestras de ITO blanco según el tiempo transcurrido tras su activación para cada uno de los 3 líquidos estudiados.

Tabla 4.1.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} \leq 1hr$

Muestra	Agua	Diyodom.	Glicerol
Blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$	22	22	22
Blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$	3	3	3

Los resultados de ángulo de contacto para la muestra Blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ son de 24.87° , $30,25^\circ$ y $20,64^\circ$ para agua, diyodometano y glicerol, respectivamente. Por otra parte, la muestra Blanco $\Delta t_{act} \geq 1hr$ obtiene ángulos de 13.66° , 29.05° y 14.79° para los líquidos en el mismo orden. Estos resultados se grafican en la Figura 4.1.

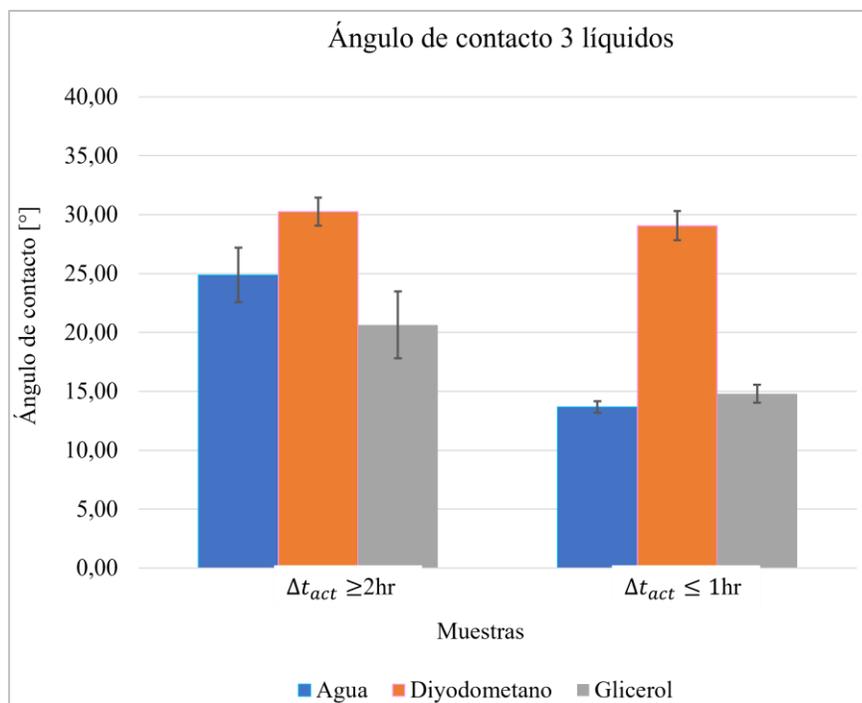


Figura 4.1.- Ángulo de contacto de muestras ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} \leq 1hr$

Se observa que el diiodometano, en ambas muestras, tiene un ángulo de contacto mayor que el agua y glicerol, además de ser similares entre sí. Esto se debe a la naturaleza apolar del líquido en contacto con la superficie de la muestra, la cual ha visto incrementada su polaridad por los grupos -OH luego de la activación por UV-Ozono.

Mientras más tiempo transcurre entre la activación de las muestras, la cantidad de -OH presente va disminuyendo por causa de la contaminación en el ambiente, razón por la cual la polaridad de la superficie va también disminuyendo y con ello su afinidad con líquidos polares. Esto se ve manifestado al comparar los valores de ángulo de contacto de agua y glicerol entre Blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y Blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$, siendo este último el que exhibe menores AC para estos líquidos y por lo tanto mejores características hidrofílicas.

4.1.2. Energía libre superficial

A partir los ángulos de contacto utilizando agua y diiodometano, se obtiene la energía libre superficial de las muestras por método de media armónica (Figura 4.2), entregando valores totales de 73.37 mJ/m² para la superficie Blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y 77.52 mJ/m² para Blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$.

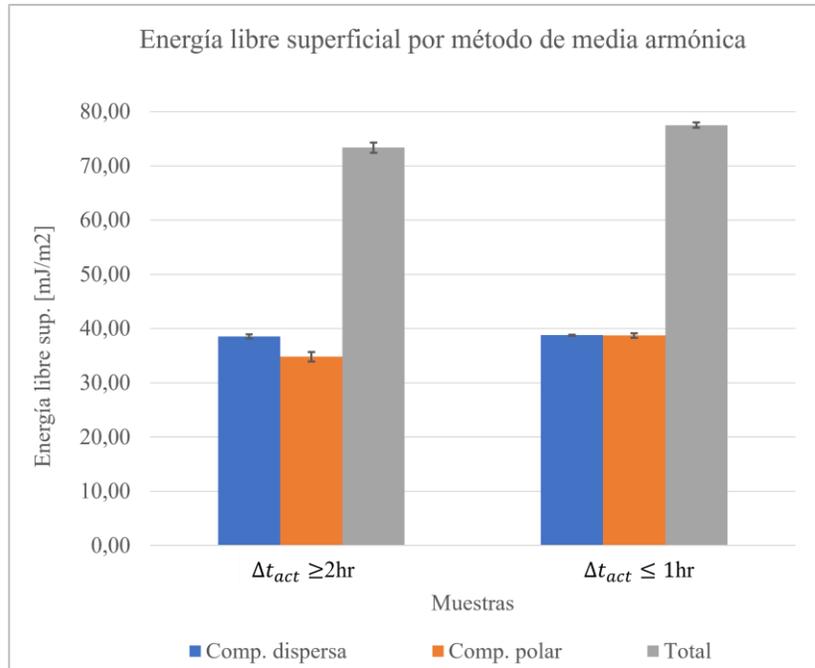


Figura 4.2.- Energía libre superficial calculada por método de media armónica para muestras ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} \leq 1hr$

En cuanto a las componentes polar y dispersa de la energía libre superficial, en aquellas muestras cuyo tiempo transcurrido desde la activación es mayor ($\Delta t_{act} \geq 2hr$) se tiene que la componente polar, con un valor de 34.82 mJ/m^2 , es menor que la componente dispersa cuyo resultado es de 38.55 mJ/m^2 . Ahora bien, al revisar la energía libre superficial de las muestras Blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$, se observa que ambas componentes manifiestan valores muy similares entre ellas, teniendo una diferencia de 0.06 mJ/m^2 entre los valores 38.79 mJ/m^2 y 38.73 mJ/m^2 de las partes dispersa y polar respectivamente.

Analizando lo descrito en el párrafo anterior, es posible notar que la componente dispersa mantiene un valor semejante para ambas muestras, sin embargo, la componente polar es menor en el caso en que el tiempo desde la activación es mayor.

Esta tendencia a la disminución de la energía libre superficial de la muestra al aumentar el tiempo desde el procedimiento de limpieza y activación ha sido descrita previamente por Zhong Y. [49] al estudiar el ángulo de contacto de muestras activadas con un tratamiento de oxígeno plasma en un intervalo de 50 hrs. La causa de este comportamiento se atribuye principalmente a la re-contaminación de la superficie por hidrocarburos en el ambiente y a la reorganización y difusión de los grupos hidrofílicos (-OH) provenientes de la activación.

Por otra parte, se realiza también un cálculo de energía libre superficial por medio del método de media geométrica, cuyos resultados se grafican en la Figura 4.3.

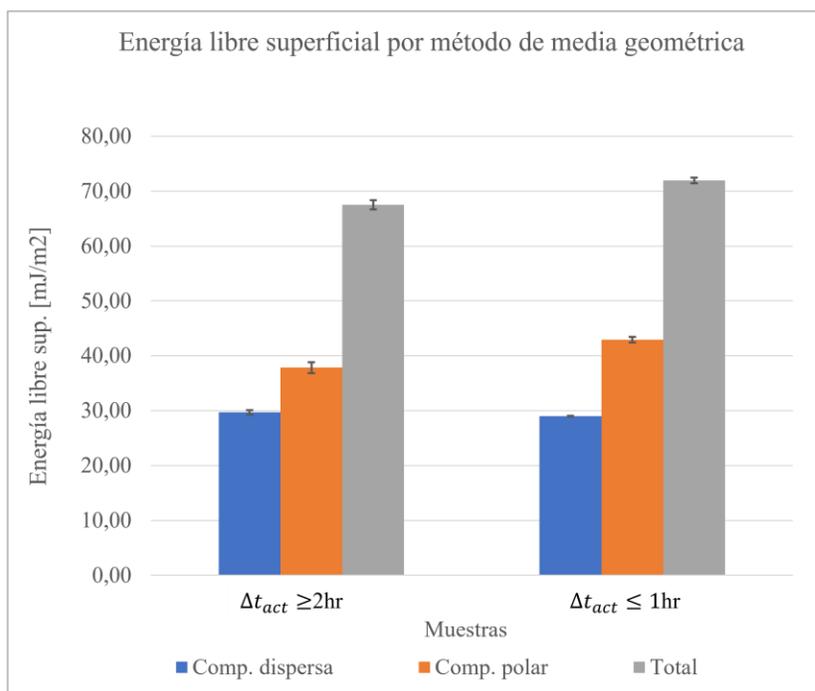


Figura 4.3.- Energía libre superficial calculada por método de media geométrica para muestras ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} \leq 1hr$

Al igual que sucede en el método de media armónica, los resultados de energía libre superficial total para la muestra $\Delta t_{act} \leq 1hr$ son mayores en comparación a su contraparte con valores de 71.93 mJ/m^2 y 67.52 mJ/m^2 para cada una. Otro punto en común con lo obtenido con el método anterior es la poca variación de los valores de las componentes dispersas (29.69 mJ/m^2 para las muestras con $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y 29.01 mJ/m^2 para $\Delta t_{act} \leq 1hr$). Se puede afirmar entonces que la diferencia de energía superficial total entre muestras se basa principalmente en la desigualdad entre resultados de la componente polar, los cuales corresponden a 37.83 mJ/m^2 para $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y 42.92 mJ/m^2 para $\Delta t_{act} \leq 1hr$ y que se condicen con la relación establecida de mayor polaridad ante mayor presencia de grupos -OH.

Finalmente, se usa el método ácido-base para comparar con los resultados obtenidos usando los otros dos métodos considerando que éste utiliza datos de 3 líquidos para realizar el cálculo de energía libre superficial.

Los valores resultantes de energía libre superficial total son 56.96 mJ/m^2 para $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y 56.29 mJ/m^2 para $\Delta t_{act} \leq 1hr$, mientras que los valores para el par de componentes de Lifshitz-van der Waals γ_s^{LW} (LW) y ácido-base γ_s^{AB} (AB) son 39.5 mJ/m^2 y 17.46 mJ/m^2 para $\Delta t_{act} \geq 2hr$, y 40.69 mJ/m^2 junto a 17.16 mJ/m^2 para $\Delta t_{act} \leq 1hr$ respectivamente. Cabe mencionar que según la Ecuación 2.10, la componente γ_s^{AB} está conformada por las componentes γ_s^+ y γ_s^- , las cuales son, en orden, 43.98 mJ/m^2 y 1.75 mJ/m^2 para $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y 43.02 mJ/m^2 junto a 1.03 mJ/m^2 para $\Delta t_{act} \leq 1hr$.

Recordando lo descrito en la sección 2.3.2.3 con respecto a la relación de las componentes LW y AB con las componentes dispersa y polar de los métodos que utilizan 2 líquidos, se observa que la tendencia de poca variabilidad de la componente dispersa (LW en este caso) entre muestras se mantiene, pero esto también ocurre para la componente AB o polar, resultando en valores muy parecidos para cada componente y en la energía libre superficial total. Esto se aprecia de mejor manera en la Figura 4.4.

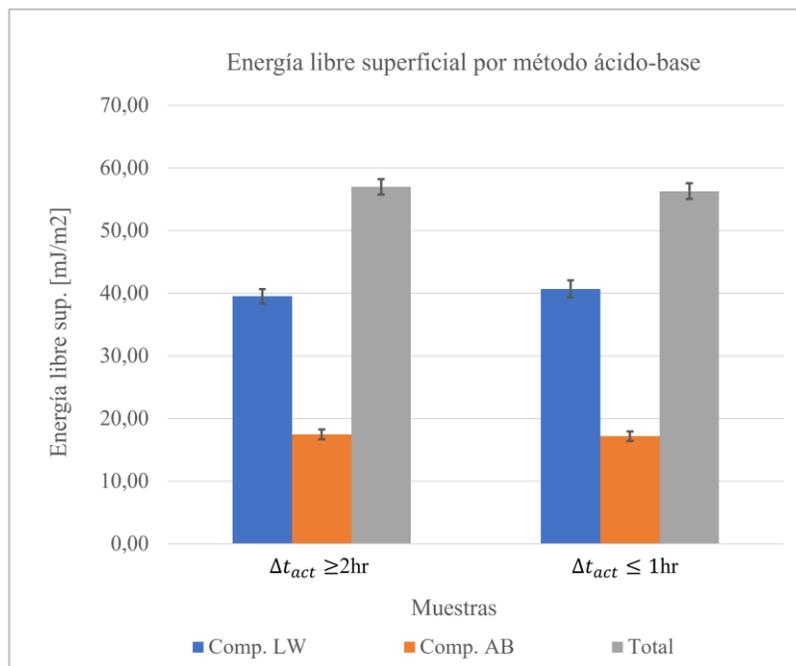


Figura 4.4.- Energía libre superficial calculada por método ácido-base para muestras ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} \leq 1hr$

Con respecto a la diferencia de valores entregados por este método en comparación a los demás, se ha visto que también ha sucedido en estudios previos. En específico, Kui-Xiang et al. menciona en su investigación de tratamientos en superficies de ITO para la mejora de desempeño de dispositivos OLEDs que mientras más altos son los resultados de energía libre superficial total, pareciera que existe mayor diferencia con los obtenidos por medio de método de media geométrica [40]. Esto sirve como antecedente a revisar en los análisis de las próximas muestras.

Otro aspecto destacado por el autor es la similitud del comportamiento de la componente γ_s^- con la componente polar del método de media geométrica [40]. Puesto que en este caso ambas muestras estudiadas exhiben valores similares para estas componentes en cada método, no se puede afirmar o desestimar que lo mencionado por el autor ocurre en este estudio, por lo que se analizará también en las demás muestras más adelante.

Por último, cabe mencionar este método presenta mayor desviación estándar asociado a la medición de ángulo de contacto de glicerol, por lo que los resultados tienen mayor margen de error que aquellos que solo consideran agua y diyodometano para sus cálculos.

4.1.2.1. Selección de muestras ITO blanco

Los resultados obtenidos de energía libre superficial para los métodos de media geométrica y armónica indican que la muestra para la cual ha transcurrido menor tiempo entre la activación y medición de ángulo de contacto ($\Delta t_{act} \leq 1\text{hr}$) presenta mejores resultados con valores de 71.93 mJ/m^2 (media geométrica) y 77.52 mJ/m^2 (media armónica), considerando que a mayor energía libre superficial del sustrato se tienen mejores propiedades de adhesión.

A partir de estos antecedentes se determina que el tiempo transcurrido desde la activación a la funcionalización con SAMs debe ser el menor posible con el fin de lograr un mejor resultado de adhesión de las moléculas. Se decide por lo tanto que las caracterizaciones por XPS y AFM, así como las posteriores funcionalizaciones con SAMs se harán exclusivamente con ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1\text{hr}$.

4.1.3. XPS

Con el fin de obtener información sobre la composición química de las superficies de ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1\text{hr}$ se realiza un estudio con XPS con especial enfoque en los espectros C1s, In3d, N1s, O1s y Sn3d correspondientes a los principales elementos y estados de oxidación reportados para el ITO [50] [51].

4.1.3.1. Espectro general

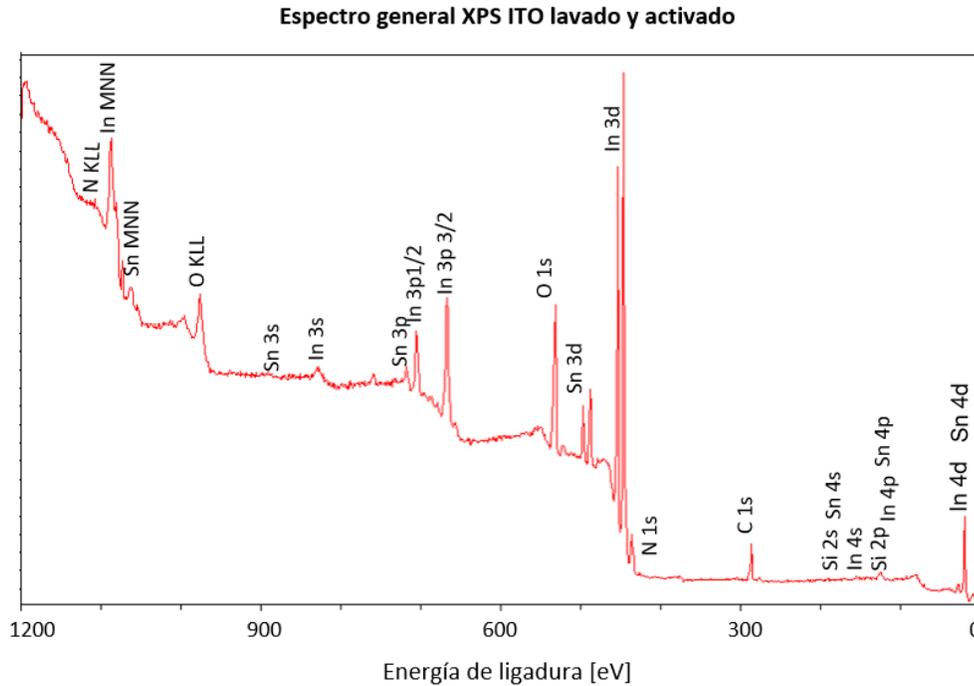


Figura 4.5.- Espectro XPS general de ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1$ hr.

El espectro general de la Figura 4.5 comprueba la presencia de los elementos de interés, sin embargo, a pesar de que se identifica el N1s dentro del espectro, este tiene baja resolución, lo que podría ser mejorado incrementando la resolución del estudio por XPS en una instancia futura.

Los picos de interés correspondientes a C1s, In3d, N1s, O1s y Sn3d tienen una energía de ligadura de 284.6, 444.4, 399.8, 531.8 y 486.4 eV respectivamente. A continuación, se presenta un espectro detallado de cada uno con la identificación de los enlaces que los componen.

4.1.3.2. Espectros específicos

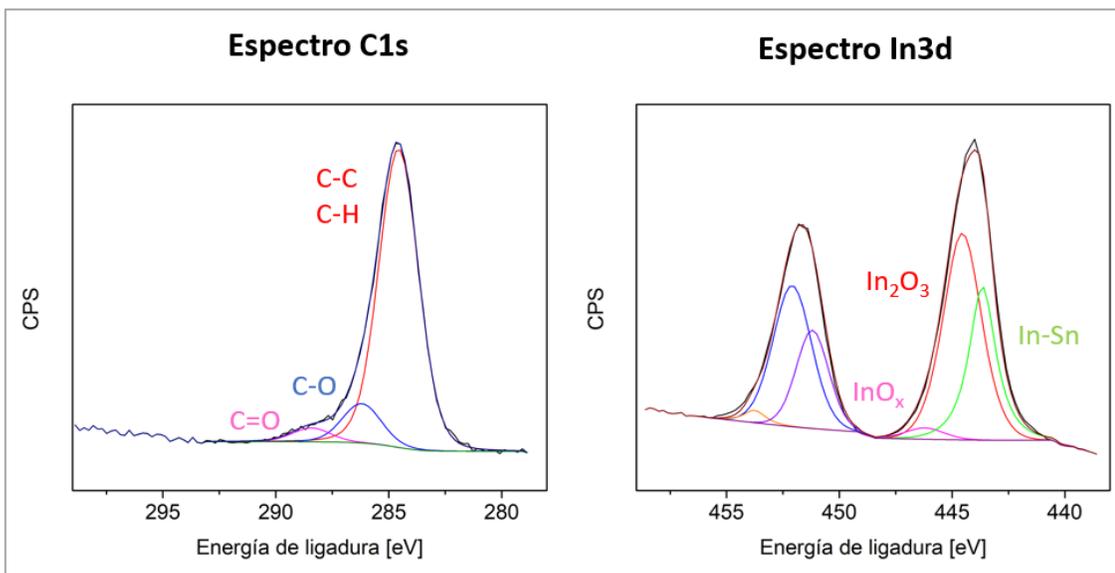


Figura 4.6.- Espectros C1s e In3d de ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1$ hr.

Dentro del espectro del C1s, se identifican 3 picos con energía de ligadura 288.43, 286.2 y 284.56 eV asociados a enlaces C=O, C-O y C-C [52, 51, 53] como se ve en el gráfico izquierdo de la Figura 4.6, y que ocupan un porcentaje de área de curva de 85.13%, 11.02% y 3.85% en el mismo orden. En general, la presencia de estos enlaces se debe a contaminación orgánica ambiental sobre la superficie.

Por otro lado, la imagen derecha de la Figura 4.6 permite apreciar la curva In3d en la que se observan 3 picos dobles correspondientes a In_2O_3 con 444.55 eV y 36.49% del área total, In-Sn con 443.65 eV y 21.48% de área e InO_x con 446.21 eV y 1.94% de área. Estos enlaces son propios del ITO, al ser óxidos de indio y enlaces metal-metal de indio y estaño [50].

Continuando con los demás espectros de la Figura 4.7, se tiene para la curva N1s un único pico identificado como enlace C-N en 399.38 eV y que al igual que los picos del espectro C1s, su presencia se debe a contaminación orgánica ambiental [54]. Esta contaminación vuelve a aparecer en el espectro O1s con un 14.37% del área total de la curva en forma de C-O y C=O en 532.5 eV junto a enlaces In-OH y O-metal en 531.4 eV y 529.8 eV [50] [52] (34.15% y 51.47% de área de la curva respectivamente). Teniendo en cuenta que el ITO contempla óxido de indio y óxido de estaño, es esperable la presencia de enlaces O-metal y de In-OH. En especial, este último podría deberse también a la activación de la superficie.

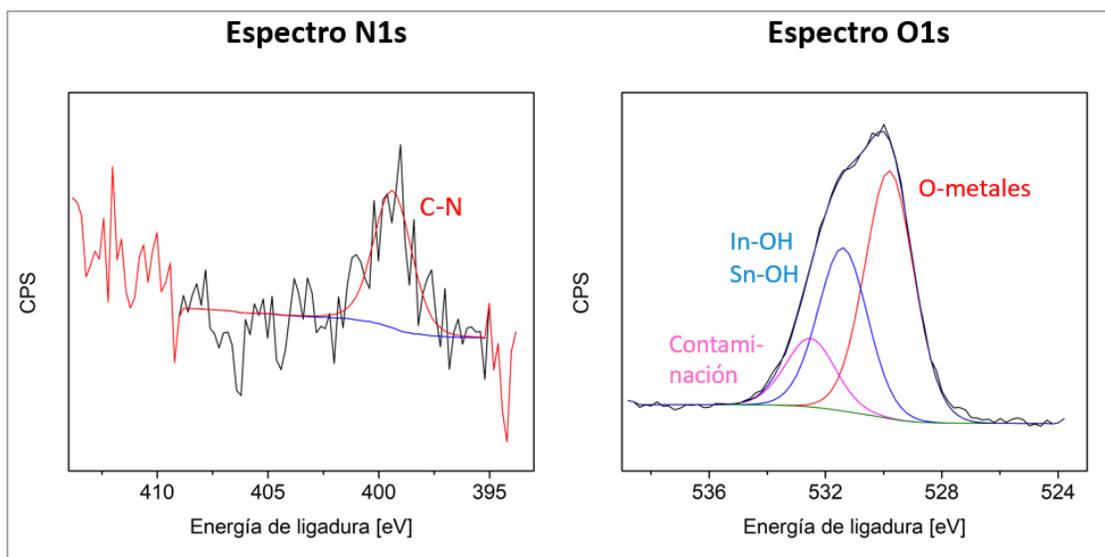


Figura 4.7.- Espectros N1s y O1s de ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1$ hr.

La curva Sn3d de la Figura 4.8 muestra 3 picos dobles de SnO_x , SnO_2 e In-Sn en 487.8 eV, 486.4 eV y 485.5 eV [50] con 4.78%, 38.34% y 21.29% de área total. Al mirar la imagen, es posible notar similitud con los enlaces identificados en el espectro In3d, existiendo óxidos de estaño y el mismo enlace In-Sn atribuido a la composición propia del ITO.

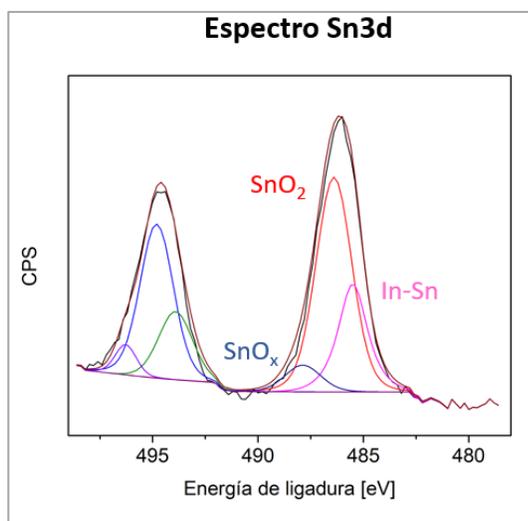


Figura 4.8.- Espectro SnO2 de ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1$ hr.

4.1.4. AFM

Los resultados de la caracterización por AFM, cuya imagen se muestra en la Figura 4.9, de las muestras de ITO blanco entregan valores de 2,7 nm y 2 nm de rugosidad RMS (R_{RMS}) y promedio (R_a), respectivamente.

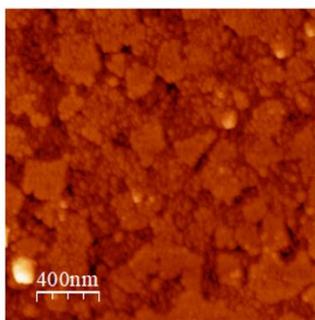


Figura 4.9.- AFM ITO Blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$.

Estos valores se asemejan a los reportados por Zhong Y. y Minh T. para ITO lavado y activado con tratamientos similares a los de este trabajo, los cuales son $R_{RMS} = 2,8$ nm y $R_a = 2,2$ nm en la investigación de Zhong Y. [49] y $R_{RMS} = 2,2$ nm en el trabajo de Minh T. [50].

4.1.5. Conclusión blanco ITO

Se evalúan muestras de ITO blanco lavadas y activadas por el protocolo de limpieza descrito en el anexo A.2.1 que incluye baño de ultrasonido usando acetona, agua desionizada e isopropanol por 10, 5 y 10 minutos, finalizando con un secado con flujo de nitrógeno y activación con lámpara de UV-Ozono por 5 minutos. Posterior a esto, se hace una diferenciación de dos tipos de muestras: aquellas en que el tiempo transcurrido desde la activación es de menos de 1 hora ($\Delta t_{act} \leq 1hr$) y aquellas en que han transcurrido 2 o más horas ($\Delta t_{act} \geq 2hr$). Ambas son caracterizadas por ángulo de contacto y energía libre superficial en primera instancia.

Considerando los resultados de ángulo de contacto que permiten obtener la energía libre superficial por los métodos de media armónica y geométrica, se tiene que el ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$ es aquel que posee mejores características para la adhesión de SAMs al tener una energía libre superficial más alta que su contraparte (71.93 mJ/m² según media geométrica y 77.52 mJ/m² según media armónica). Los cálculos mediante método ácido-base, por otra parte, arrojaron resultados muy similares para ambas muestras evaluadas, por lo que no permite dilucidar cuál de las dos ofrece mejores características para funcionalización con SAMs.

A partir de las conclusiones anteriores, se decide utilizar ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$ para las posteriores funcionalizaciones con SAMs y se aplican estudios de XPS y AFM para tener más información de composición química y morfología de la muestra. La caracterización por XPS permite hacer un análisis de los picos más importantes correspondientes a C1s, In3d, N1s, O1s y Sn3d, identificando en ellos los enlaces descritos por la literatura para superficies de ITO. El AFM a su vez corrobora resultados publicados por otros autores.

4.1.6. Experimentos de funcionalización con SAMs

Los siguientes experimentos consisten en la funcionalización con SAMs de superficies de ITO blanco $\Delta t_{act} \leq 1\text{hr}$. Se usan como base funcionalizaciones con APTES mediante metodologías que contemplan uso de etanol a 60°C, tolueno a 110°C, agua a 95°C y etanol en baño de ultrasonido, las que serán comparadas entre sí para determinar aquella que entrega mejores resultados para la adhesión de moléculas y de homogeneidad de la monocapa autoensamblada. Posteriormente se incluirán funcionalizaciones con SAMs de APTMS y GAB con el fin de observar su comportamiento los experimentos realizados con APTES.

4.2. ITO - APTES en etanol calentado

Las primeras funcionalizaciones de ITO con SAMs se realizan utilizando APTES con un protocolo de preparación que usa etanol como solvente a 60°C por 15 minutos y un secado con flujo de N₂ (véase Apéndice A, sección A.3.2 y A.3.3 para más detalles).

Se decide realizar dicho protocolo con dos concentraciones de APTES distintas correspondientes a 1% v/v y 0.5% v/v de la SAM en etanol con la finalidad de estudiar diferencias en la funcionalización de las superficies de ITO y elegir la concentración que entregue mejores resultados para energía libre superficial.

4.2.1. Ángulo de contacto y energía libre superficial

En la siguiente tabla se entrega información de la cantidad de mediciones de ángulo de contacto hechas para cada muestra.

Tabla 4.2.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO-APTES EtOH+Δ.

Muestra	Agua	Diyodom.	Glicerol
ITO - APTES EtOH+Δ 1% v/v	5	5	5
ITO- APTES EtOH+Δ 0.5% v/v	5	5	5

Los resultados de ángulo de contacto para el agua, diyodometano y glicerol de la muestra 1% v/v APTES son 47.95°, 39.32° y 48.88°, mientras que para la muestra 0.5% v/v APTES los valores obtenidos para los 3 líquidos son 45.20°, 37.69° y 42.04° en el mismo orden. La Figura 4.10 muestra estos valores graficados para facilitar su visualización, junto a los resultados del ITO Blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$ expuestos en la sección 4.1 como referencia.

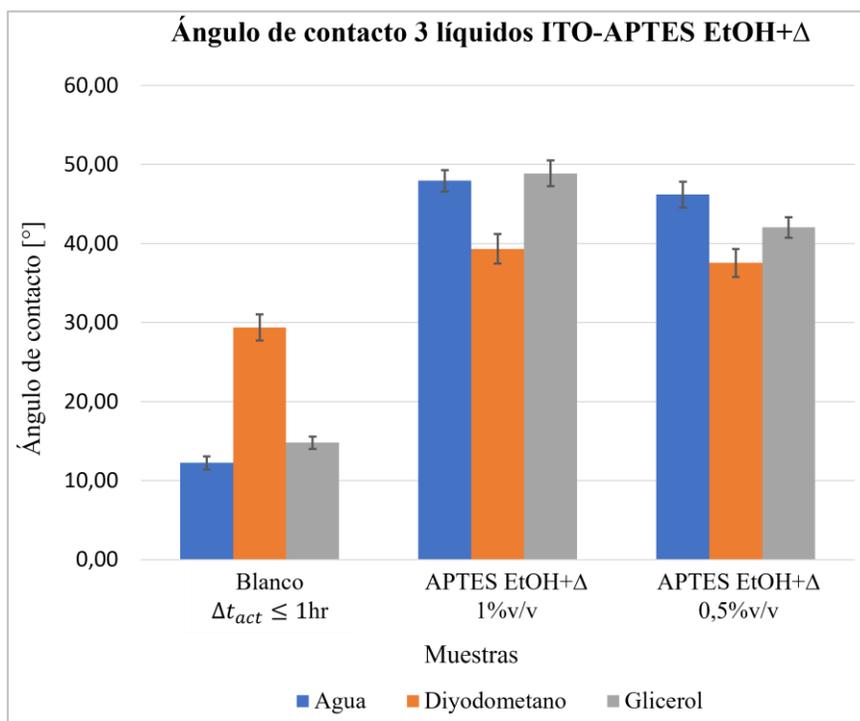


Figura 4.10.- Ángulo de contacto de muestras ITO-APTES EtOH+Δ.

En la gráfica se aprecia de mejor forma que existe poca variación de los ángulos de contacto de agua y diyodometano entre las muestras funcionalizadas con APTES, mientras que los valores del glicerol son los que sufren mayor cambio.

Por otra parte, al comparar estos valores con los obtenidos para el ITO blanco, es inmediato percibir que existe una gran diferencia, en especial para los líquidos polares. Esto se puede interpretar como disminución de la polaridad de la superficie por causa de las SAMs o contaminación, aumentando a la vez su hidrofobicidad.

Los cálculos de energía libre superficial comienzan utilizando el método de media armónica, entregando resultados para las muestras APTES 1% v/v y 0.5% v/v de 35.64 mJ/m² y 35.88 mJ/m² para componente polar, 25.17 mJ/m² y 26.57 mJ/m² para componente dispersa, y finalmente 60.81 mJ/m² y 62.45 mJ/m² para energía libre superficial total, respectivamente.

Las energías calculadas para las muestras de APTES con diferentes concentraciones resultan ser muy similares, siendo la diferencia más grande entre ellas de apenas 1.64 mJ/m² en

energía libre superficial total. En primera instancia, a partir de esta observación, esto indicaría que las características de la superficie son indiferentes a funcionalización con concentraciones de APTES de 1% v/v o 0.5% v/v. Sin embargo, es necesario realizar más caracterizaciones para afirmar tal idea.

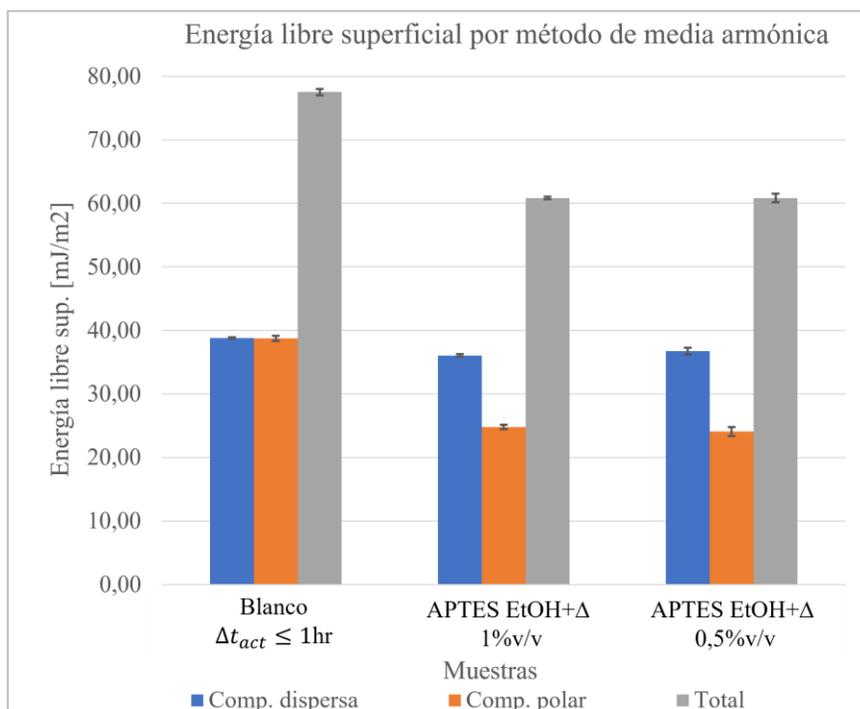


Figura 4.11.- Energía libre superficial por método de media armónica para muestras ITO-APTES EtOH+ Δ .

Ahora bien, si se realiza una comparación de las energías superficiales de las muestras con APTES y el ITO blanco, es posible notar que la energía libre superficial total disminuye significativamente de 77.52 mJ/m² a 60.81 mJ/m² y 62.45 mJ/m². Principalmente, es la componente polar la que se ve más afectada, pasando de 38.73 mJ/m² en el ITO blanco a 25.17 mJ/m² y 26.57 mJ/m² en las superficies con APTES 1% v/v y 0.5% v/v respectivamente.

Como se comentó con anterioridad al analizar los ángulos de contacto para las superficies de ITO funcionalizadas con APTES, se presume una disminución de la polaridad de la superficie, lo cual se manifiesta precisamente en menores valores de la componente polar de la energía libre superficial de ésta. Otro punto a destacar es el hecho de que nuevamente se observa poca variación de la componente dispersa entre las tres muestras, lo que podría significar que ella prácticamente no se ve afectada por las SAMs, sin embargo, es necesario realizar más estudios para evaluar el comportamiento de esta componente con otras metodologías de funcionalización.

Una tendencia similar de los resultados descritos por utilización de método de media armónica se observa al realizar los cálculos con método de media geométrica, a partir del cual resultan valores de 29.43 mJ/m², 24.62 mJ/m² y 54.05 mJ/m² para componente polar, dispersa y

energía superficial total de la muestra de APTES 1%v/v, y 29.27 mJ/m², 26.60 mJ/m² y 55.87 mJ/m² para las componentes en el mismo orden de la muestra de APTES 0.5%v/v.

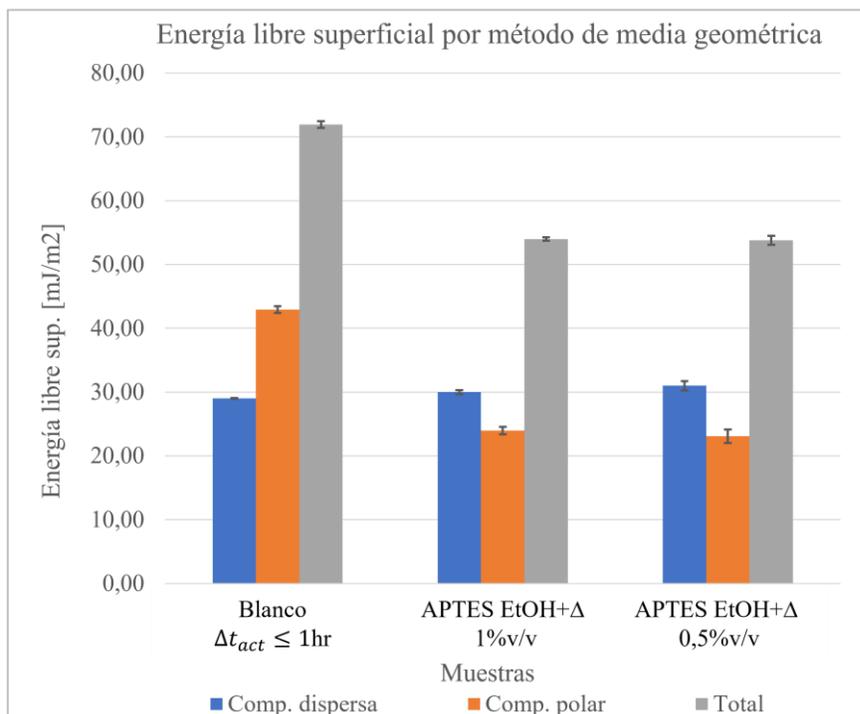


Figura 4.12.- Energía libre superficial por método de media geométrica para muestras ITO-APTES EtOH+ Δ .

Al igual que los métodos anteriores, el método ácido-base muestra la misma tendencia de similitud entre los resultados de energía libre superficial total de ambas muestras, con valores de 38.67 mJ/m² y 41.86 mJ/m² para las concentraciones de 1%v/v y 0.5%v/v APTES respectivamente.

Las componentes de Lifshitz van der Waals γ_s^{LW} y ácido-base γ_s^{AB} , por otra parte, son 30.1 mJ/m² y 8.57 mJ/m² para ITO 1%v/v APTES y, para la otra muestra, 28.43 mJ/m² y 13.43 mJ/m². Las componentes ácida γ_s^+ y base equivalen γ_s^- a 40.39 mJ/m² y 0.49 mJ/m² en la muestra 1%v/v APTES y 40.7 mJ/m² junto a 1.13 mJ/m² para la muestra de menor concentración de la SAM.

En relación con lo planteado por Kui-Xiang Ma sobre la similitud del comportamiento de γ_s^- y la componente polar del método de media geométrica [40], se observa una disminución de ambas componentes en las muestras funcionalizadas con APTES 1%v/v en comparación al ITO blanco estudiado previamente. Las energías superficiales calculadas pasan de 42.92 mJ/m² del ITO blanco a 24.62 mJ/m² del ITO APTES 1%v/v en la componente polar del método de media geométrica, y de 1.03 mJ/m² a 0.49 mJ/m² para la componente básica del método ácido-base. Sin embargo, esto no sucede con el APTES 0.5%v/v, el cual si bien tiene menor componente polar que el ITO blanco (26.6 mJ/m²), tiene mayor componente básica γ_s^- , con un valor de 1.13 mJ/m².

En cuanto a lo comentado por el mismo autor con respecto a la disminución en la diferencia entre resultados de energía libre superficial total de los métodos ácido-base y media armónica al disminuir los valores de estos, no se cumple para estas muestras. En el caso de ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$ y $\Delta t_{act} < 1hr$, se observan diferencias de 10.56 mJ/m^2 y 15.64 mJ/m^2 entre las energías totales calculadas por ambos métodos, mientras que en las muestras ITO 1%v/v y 0.5%v/v APTES estas diferencias no disminuyen, entregando valores de 15.38 mJ/m^2 y 14.01 mJ/m^2 . Cabe recordar que los valores totales de energía superficial para las muestras con APTES son aproximadamente 15 mJ/m^2 menores que aquellos calculados para ITO blanco, siendo estos últimos del orden de 70 mJ/m^2 y 56 mJ/m^2 en método de media geométrica y ácido-base, mientras que las muestras con SAMs alcanzan valores del orden de 55 mJ/m^2 y 40 mJ/m^2 .

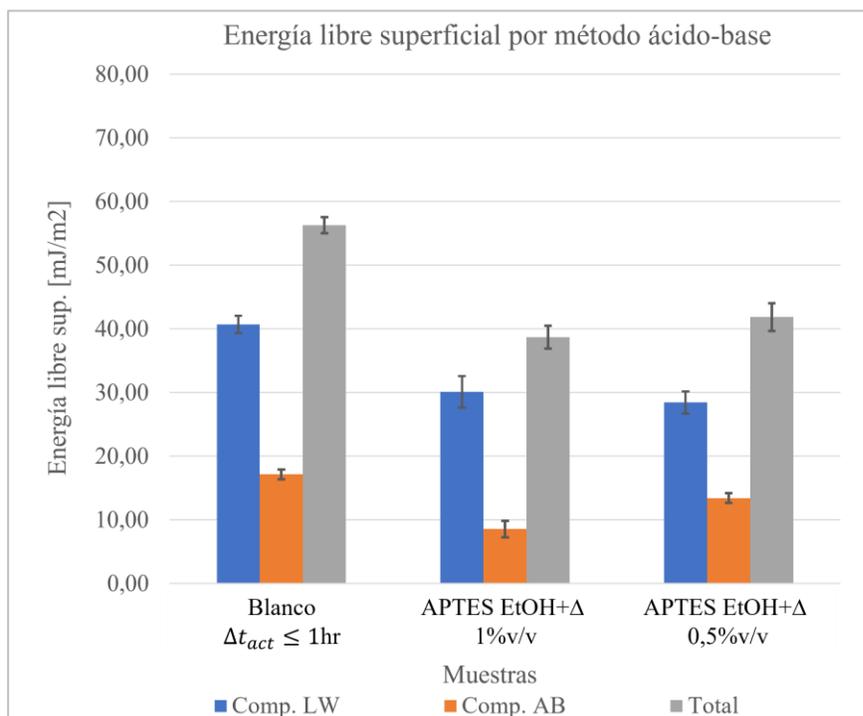


Figura 4.13.- Energía libre superficial por método ácido-base para muestras ITO-APTES EtOH+Δ.

4.2.1.1. Selección de muestras ITO APTES por protocolo de etanol calentado

Como se puede apreciar en las Figuras 4.11 a 4.13, todos los métodos empleados para el cálculo de energía libre superficial de las muestras preparadas con concentraciones de 1%v/v y 0.5%v/v de APTES en protocolo de etanol calentado a 60°C indican que aquella con menor concentración de la SAM entrega valores más altos con resultados de 55.87 mJ/m^2 , 62.45 mJ/m^2 y 41.86 mJ/m^2 para los métodos de media armónica, geométrica y ácido-base, en comparación a los resultados de 54.05 mJ/m^2 , 60.81 mJ/m^2 y 38.67 mJ/m^2 para la muestra 1%v/v APTES.

Dado lo anterior, se determina utilizar la concentración de 0,5% v/v de APTES para esta y los futuros protocolos de funcionalización con la SAM, con el fin de compararlos en base a una misma concentración de APTES. Las caracterizaciones por XPS y AFM serán realizadas únicamente a las muestras de 0.5%v/v APTES por entregar mejores cualidades de energía libre superficial y, por lo tanto, de adhesión, lo cual es de interés dentro de este estudio.

4.2.2. XPS

Para corroborar la presencia de las moléculas de SAMs sobre la superficie resultante, se realiza un análisis por XPS. En específico se analizan los espectros correspondientes a O1s, C1s, N1s, Sn3d y In3d y se comparan con aquellos resultantes del estudio del ITO blanco mostrado anteriormente en la sección 4.2.1.

4.2.2.1. Espectro general

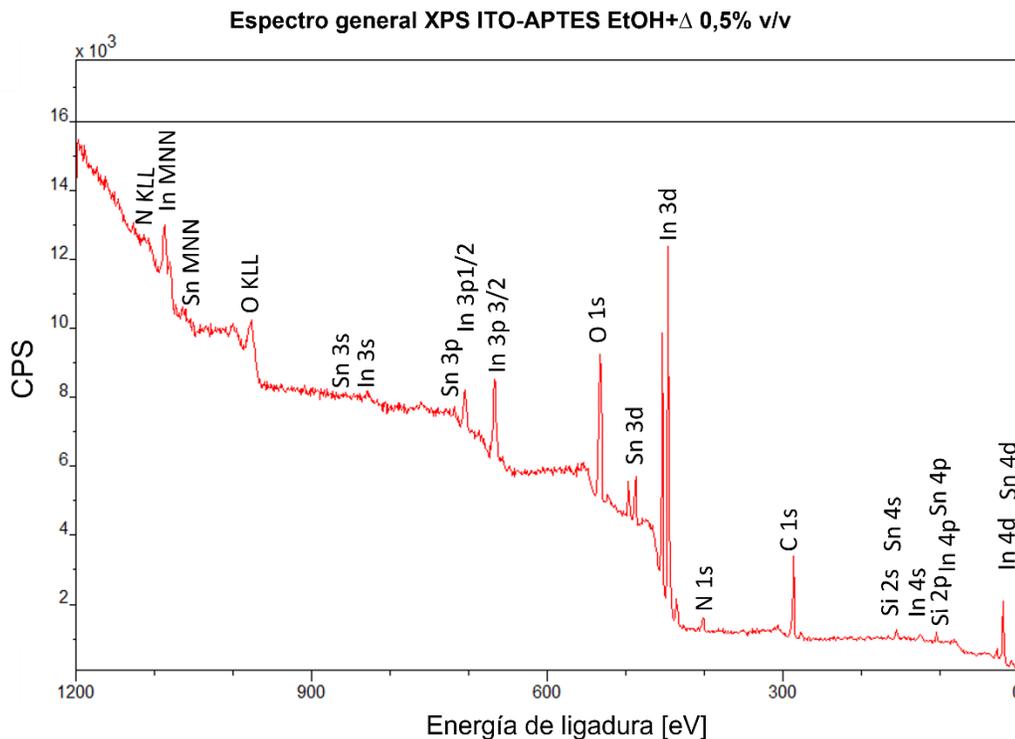


Figura 4.14.- Espectro XPS general de ITO APTES EtOH+Δ 0,5% v/v.

Nuevamente, es posible identificar los picos de interés correspondientes a C1s, In3d, N1s, O1s y Sn3d, los que tienen una energía de ligadura de 284.6, 444.4, 399.8, 531.8 y 486.4 eV respectivamente. Cabe destacar que en esta ocasión, a diferencia del espectro general del ITO blanco de la Figura 4.5, el pico N1s es mucho más notorio.

4.2.2.2. Espectros específicos

Se comienza analizando el espectro Sn3d, el cual, como se ve en la Figura 4.15, no muestra grandes diferencias en comparación al ITO blanco (ITO limpio y activado), encontrándose en él los mismos enlaces cuya naturaleza ha sido explicada en la sección 4.1.3.2. Los picos identificados corresponden a SnO₂, SnO_x y In-Sn con energías de ligadura en 486.34 eV, 488.11 eV y 485.5 eV, y áreas abarcadas de 33.43%, 5.19% y 21.29% del total de área de la curva Sn3d.

La Tabla 4.3 muestra los resultados comparativos entre ITO blanco y funcionalizado con APTES de las energías de ligadura y porcentajes de área de los enlaces identificados en este espectro.

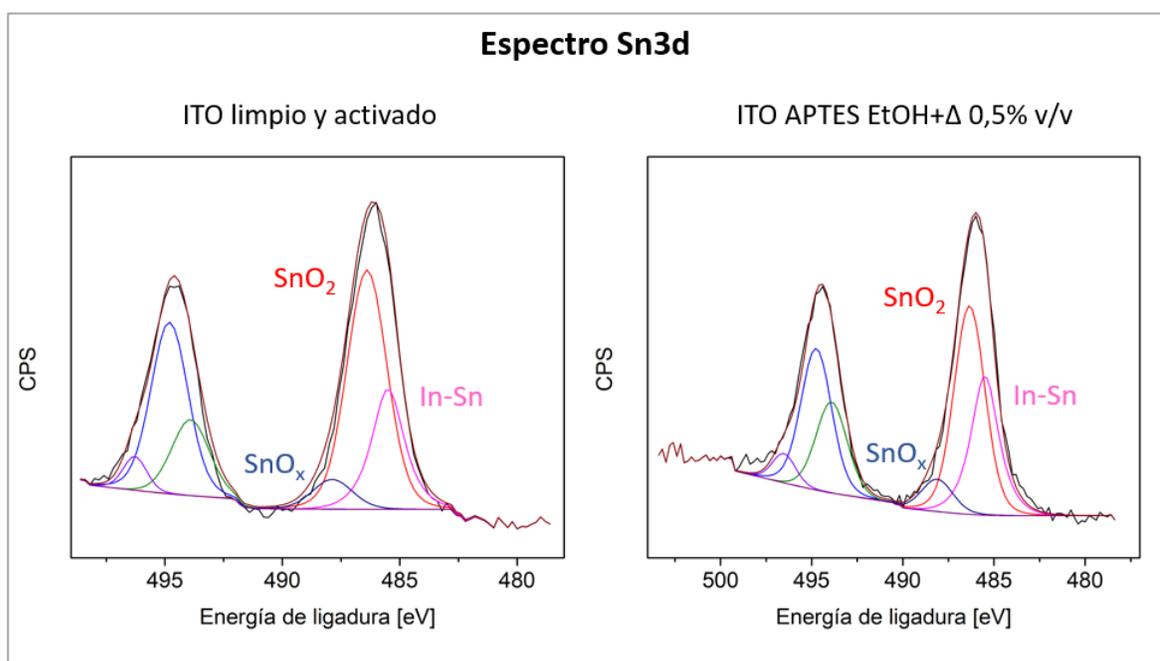


Figura 4.15.- Espectro Sn3d de ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ 0,5% v/v.

Tabla 4.3.- Enlaces identificados en el espectro Sn3d de ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ 0,5% v/v.

Curva	E. Ligadura ITO Blanco [eV]	E. Ligadura ITO APTES [eV]	%Área blanco	%Área APTES	Tipo de Enlace	Referencia Enlace
Sn3d	485.5	485.5	16.8	21.29	In-Sn	485.5 [51]
Sn3d	486.4	486.34	38.34	33.43	SnO ₂	486.5 [50] 486.7 [51]
Sn3d	487.87	488.11	4.78	5.19	SnO _x	487.8 [51]

Parecido a lo visto para el Sn3d, el espectro In3d tampoco muestra diferencias significativas en las energías de ligadura de los picos identificados ni en las áreas abarcadas por los mismos. Se observan nuevamente los picos In₂O₃, InO_x e In-Sn en 444.4 eV, 446.1 eV y 443.59 eV con áreas de 32.18%, 3.59% y 24.24%.

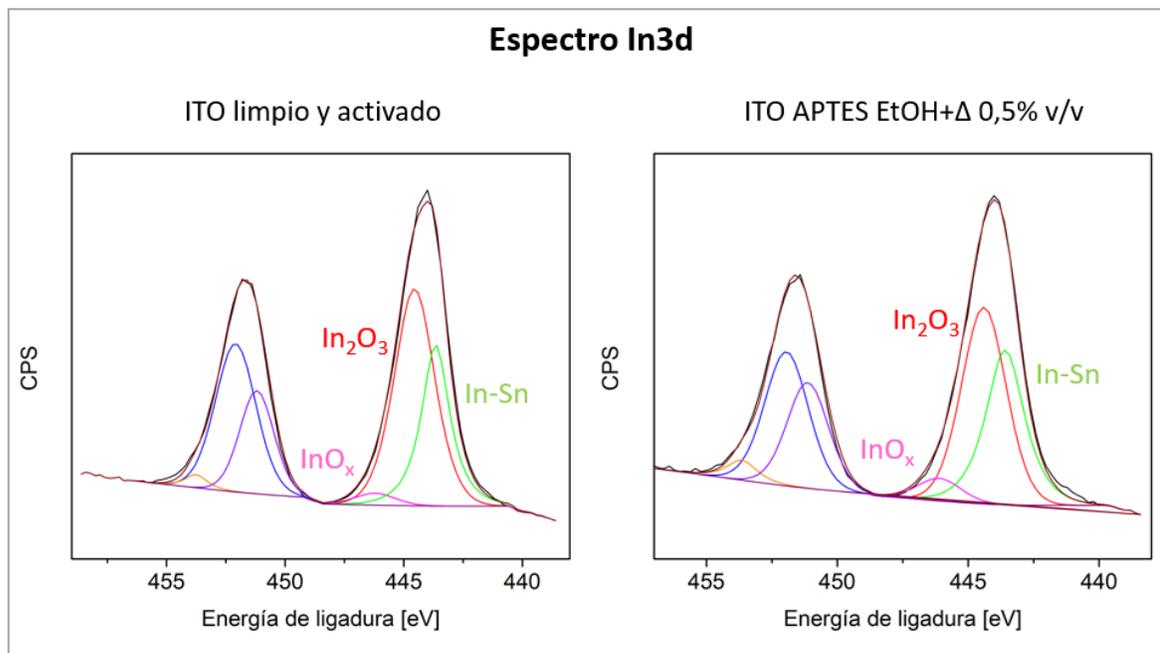


Figura 4.16.- Espectro In3d de ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ 0,5% v/v.

Tabla 4.4.- Enlaces identificados en el espectro In3d de ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ 0,5% v/v.

Curva	E. Ligadura ITO Blanco [eV]	E. Ligadura ITO APTES [eV]	% Área blanco	% Área APTES	Tipo de Enlace	Referencia Enlace
In3d	443.65	443.59	21.48	24.14	In-Sn	443.6 [51]
In3d	444.55	444.40	36.49	32.18	In ₂ O ₃	444.3 [50] 444.8 [51]
In3d	446.21	446.10	1.94	3.59	InO _x	446.3 [51]

El espectro C1s, por otra parte, muestra incluso más similitud entre los resultados para ambas muestras, existiendo apenas diferencias en las áreas abarcadas y energías de ligadura de los enlaces C-C/C-H, C-O y C=O. Los resultados para estos picos son, en orden, de 284.61 eV (84.24% área), 286.13 eV (12.56% área) y 288.06 eV (3.20%).

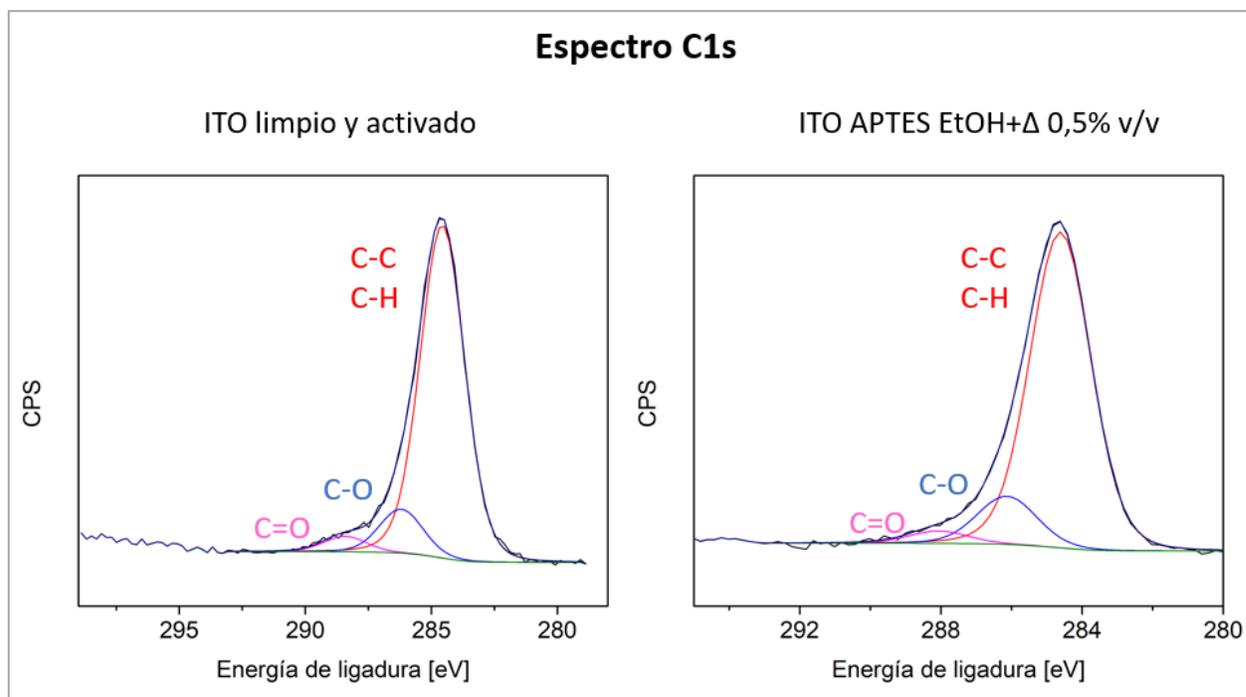


Figura 4.17.- Espectro C1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ 0,5% v/v.

La siguiente tabla resume los resultados para ambas muestras con el fin de comparar lo obtenido.

Tabla 4.5.- Enlaces identificados en el espectro C1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ 0,5% v/v.

Curva	E. Ligadura ITO Blanco [eV]	E. Ligadura ITO APTES [eV]	%Área blanco	%Área APTES	Tipo de Enlace	Ref. Enlace
C1s	284.56	284.61	85.13	84.24	C-C / C-H	[52] [53] [54]
C1s	286.20	286.13	11.02	12.56	C-O	[52] [53] [54]
C1s	288.43	288.06	3.85	3.20	C=O	[52] [53] [54]

En el caso del O1s, es inmediato notar que, a pesar de que están presentes los mismos enlaces en ambas muestras, el área abarcada por los enlaces InOH/SnOH (531.13 eV) se ha incrementado de 34.15% en el ITO blanco a 49.62% en aquel funcionalizado con APTES,

mientras que los enlaces correspondientes a óxidos de indio y estaño u O-metales (529.19 eV) y a contaminación del ambiente (532.5 eV) han decaído a 44.83% y 5.55% de área total respectivamente.

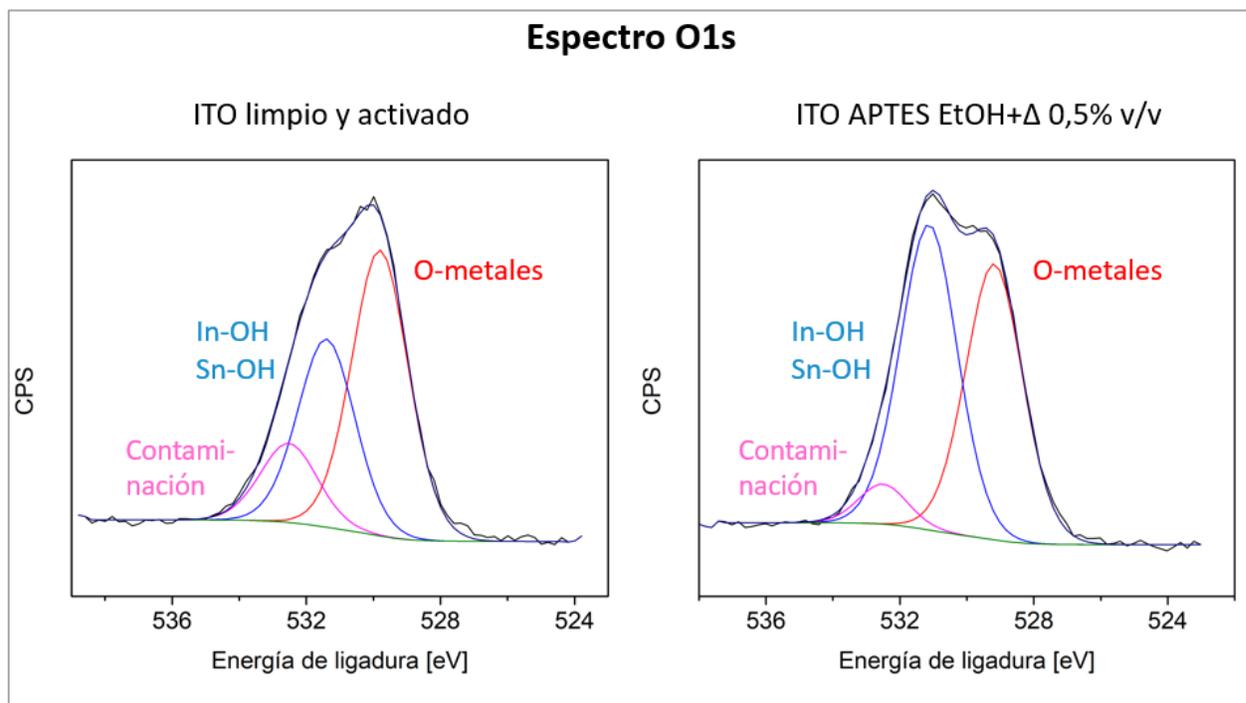


Figura 4.18.- Espectro O1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ 0,5%v/v.

Si bien es esperable dentro de los resultados que la contaminación por enlaces oxígeno-carbono disminuya al ser desplazada por la SAM que pasa a adherirse a la superficie de ITO activada, es de extrañar que el área de la curva In-OH/Sn-OH sea mayor a la de O-metales, ya que se esperaría que el grupo de anclaje del APTES se enlazara a los grupos OH de la superficie, bajando la disponibilidad de este en la muestra. En esta situación, sería recomendable realizar nuevos estudios de XPS en las muestras de ITO APTES en etanol calentado para corroborar la información obtenida para este espectro.

Tabla 4.6.- Enlaces identificados en el espectro O1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ 0,5%v/v.

Curva	E. Ligadura ITO Blanco [eV]	E. Ligadura ITO APTES [eV]	% Área blanco	% Área APTES	Tipo de Enlace	Referencia Enlace
O1s	529.8	529.19	51.47	44.83	O-metal	529.9 [50] 530.2 [52]
O1s	531.4	531.13	34.15	49.62	In-OH	531.2 [50] 531.7 [52]
O1s	532.5	532.5	14.37	5.55	C-O y C=O (Contamin.)	532.5 [50] 532.7 [52]

Finalmente, el análisis de la curva del N1s de la Figura 4.19 permite identificar rápidamente un nuevo pico correspondiente a energía de ligadura 398.12 eV, adicional al pico ya existente de C-N en 399.7 eV dentro del espectro N1s del ITO blanco.

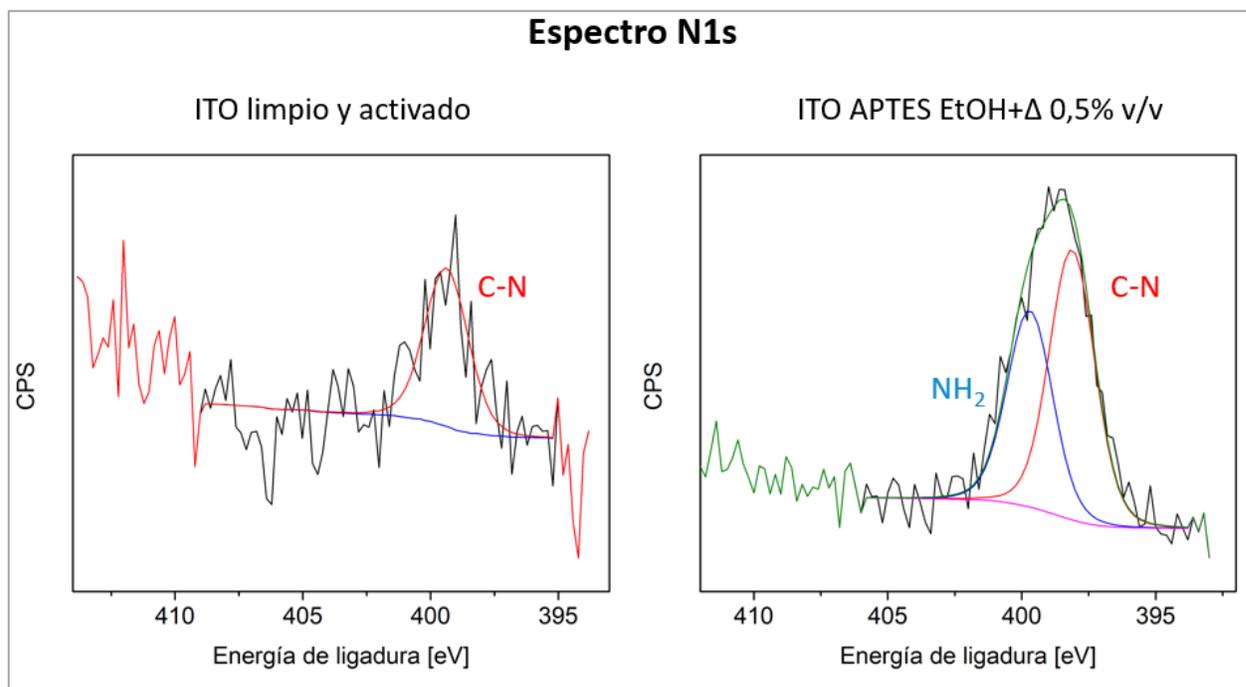


Figura 4.19.- Espectro N1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ 0,5% v/v.

El nuevo pico encontrado pertenece al enlace NH_2 , el cual es el grupo funcional del APTES, lo que permite comprobar la presencia de la SAM en la superficie funcionalizada. La distribución de áreas entre este nuevo enlace y el C-N relacionado con contaminación del ambiente es 42.11% y 57.89%, predominando el grupo amino.

Tabla 4.7.- Enlaces identificados en el espectro N1s de ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ 0,5% v/v.

Curva	E. Ligadura ITO Blanco [eV]	E. Ligadura ITO APTES [eV]	% Área blanco	% Área APTES	Tipo de Enlace	Referencia Enlace
N1s	399.38	399.7	100	42.11	C-N	400 [54]
N1s	-	398.12	0	57.89	N-H	398.7 [55]

4.2.2.3. Análisis final resultados XPS

Los espectros correspondientes a C1s, O1s, In3d y Sn3d, con energías de ligadura 284.6, 444.4 eV, 399.8 eV, 531.8 eV y 486.4 eV muestran los mismos estados de oxidación para las muestras ITO blanco e ITO APTES con leves diferencias en el porcentaje de área de la curva abarcado por cada uno de ellos sin que ello implique un cambio significativo en la composición química de la superficie.

Sin embargo, en el análisis del espectro del N1s para la muestra de ITO-APTES se observa la presencia de -NH₂ en 398.12 eV el cual prueba la presencia de APTES en la superficie estudiada.

4.2.3. AFM

Al igual que se hizo con las caracterizaciones anteriores, se compara morfología de la superficie de ITO-APTES con los obtenidos previamente para el ITO blanco observándose un aumento en la rugosidad tanto en R_{RMS} como en R_a con resultados de 3.25 nm y 2.65 nm, como se muestra en la Tabla 4.8.

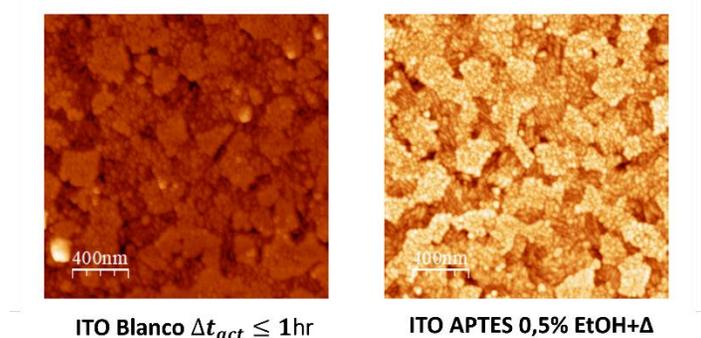


Figura 4.20.- Imágenes AFM ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.

Tabla 4.8.- Rugosidad RMS y promedio de muestras ITO blanco e ITO APTES EtOH+ Δ 0,5% v/v.

Muestra	Rugosidad RMS [nm]	Rugosidad promedio [nm]
ITO blanco	2,7	2,0
ITO APTES 0,5% v/v	3,25	2,65

4.2.4. Análisis general de resultados

Las caracterizaciones por ángulo de contacto y energía libre superficial indican que la funcionalización con APTES mediante etanol calentado para el ITO blanco disminuye la energía

libre superficial y la hidrofiliidad de la superficie, disminuyendo de 77.52 mJ/m² a 60.81 mJ/m² y 62.45 mJ/m² (método media geométrica, 1%v/v y 0.5%v/v respectivamente), 71.93 mJ/m² a 54.05 mJ/m² y 55.87 mJ/m² (método media geométrica) y de 56.29 mJ/m² a 38.67 mJ/m² y 41.86 mJ/m² (método ácido-base).

Por otra parte, las caracterizaciones de para la muestra de ITO 0.5%v/v es aquella que muestra mejores propiedades de adhesión con energía superficial total de 55.87 mJ/m², 62.45 mJ/m² y 41.86 mJ/m² para los métodos de media armónica, geométrica y ácido-base. Adicionalmente, esta muestra posee mejor hidrofiliidad con un ángulo de contacto de 45.2° para el agua en comparación con los 47.95° de la muestra preparada con 1%v/v APTES.

El principal factor de diferencia de la energía libre superficial total entre ambas superficies funcionalizadas con SAMs de APTES tiene relación con la componente polar (o ácido-base en el caso del método con el mismo nombre), dado que la componente apolar o de Lifshitz van der Waals muestra apenas diferencia entre ambas muestras según lo analizado en la sección 4.2.1.

4.3. ITO-APTES en etanol calentado y etanol sonicado

Dentro de los demás protocolos seleccionados para SAMs en ITO se encuentran dos de ellos que utilizan etanol como solvente, siendo el primero el protocolo que utiliza etanol calentado descrito en la sección 4.2. El segundo, por otro lado, involucra el uso de baño de ultrasonido para la funcionalización de las muestras por 30 minutos a temperatura ambiente, enjuague con etanol, cloroformo y agua, secado con flujo de nitrógeno y finalmente exposición a horno de secado a 115°C (véase sección A.3.5. del Apéndice A).

Teniendo ambos protocolos con etanol como solvente, se realiza una comparación de caracterización mediante ángulo de contacto y energía libre superficial entre ambos.

4.3.1. Ángulo de contacto y energía libre superficial

Tabla 4.9.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO-APTES EtOH+Δ y EtOH sonicado.

Muestra	Agua	Diyodom.	Glicerol
ITO- APTES EtOH+Δ 0,5% v/v	5	5	5
ITO- APTES EtOH Sonic. 0,5% v/v	3	3	3

La caracterización por ángulo de contacto del ITO APTES por etanol sonicado entrega valores de 67.44°, 38.08° y 62.53° para el agua, diyodometano y glicerol como se ve en la Figura

4.21. Se aprecia un gran incremento en los ángulos del agua y glicerol en comparación al ITO APTES de protocolo etanol calentado (45.2° para el agua, 42.04° para el glicerol), y más aún al compararlo con ITO blanco (13.66° y 14.79° para agua y glicerol), lo cual indica que la superficie se ha vuelto menos polar e hidrofóbica. El ángulo de diyodometano, en cambio, se percibe con poca variación entre las muestras con SAMs, teniéndose 37.69° para la superficie que utiliza etanol calentado (desde ahora abreviado como ITO APTES EtOH+ Δ) y 38.08° para aquella que utiliza baño de ultrasonido (APTES ITO EtOH sonificado).

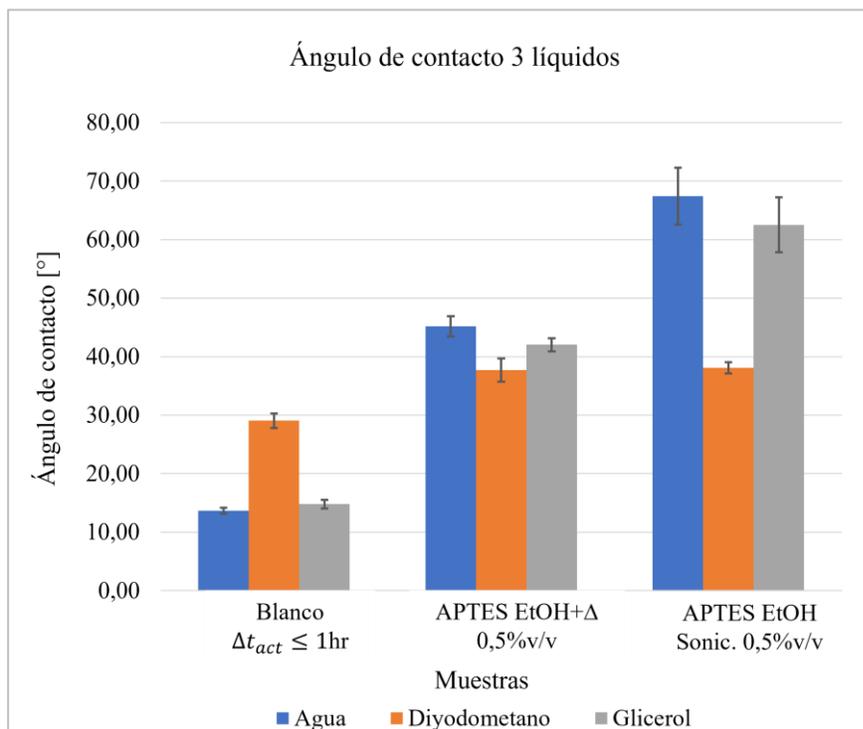


Figura 4.21.- Ángulo de contacto de muestras ITO-APTES EtOH+ Δ y EtOH sonificado.

La obtención de la energía libre superficial se parte usando el método de media armónica. Los resultados para el ITO APTES EtOH sonificado arrojan valores de 36.15 mJ/m^2 para la componente dispersa, 15.09 mJ/m^2 para la componente polar y 51.25 mJ/m^2 para la energía total.

La componente dispersa, al igual que se ha observado en los casos anteriores, no varía significativamente sus valores, considerando que para el ITO APTES EtOH+ Δ el valor de esta componente es 35.88 mJ/m^2 . La componente polar, sin embargo, denota una baja en sus valores, pasando de 26.57 mJ/m^2 en el ITO APTES EtOH+ Δ a los 15.09 mJ/m^2 mencionados, así como la energía libre superficial total que decae de 62.45 mJ/m^2 en la muestra de etanol calentado a 51.25 en la preparada en baño de ultrasonido.

La baja de componente polar se condice con el aumento de hidrofobicidad descrito en los resultados de ángulo de contacto, ya que, si la superficie tiene menor componente polar de

energía libre superficial, el área de contacto de las gotas de líquidos polares como el agua tenderá a ser menor y, por lo tanto, los ángulos más altos.

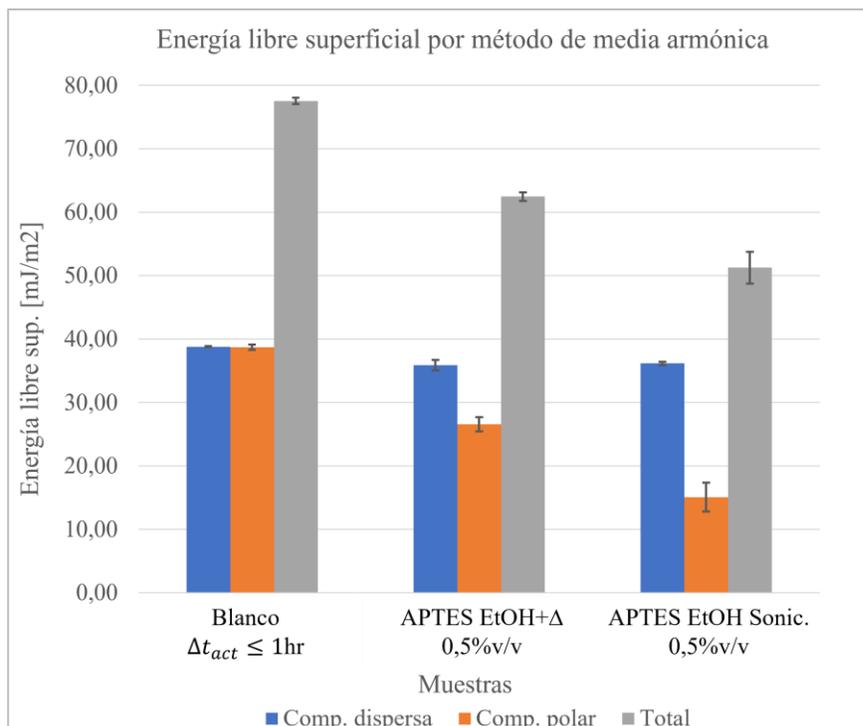


Figura 4.22.- Energía libre sup. por método de media armónica de muestras ITO-APTES EtOH+ Δ y EtOH sonicado.

El cálculo por media geométrica, por otro lado, da resultados de 33.79 mJ/m², 10.99 mJ/m² y 44.78 mJ/m² para las componentes dispersa, polar y total de energía libre superficial de la muestra con APTES EtOH Sonicado.

Como se ve en la Figura 4.23, las diferencias para la componente polar y energía superficial total entre ambas muestras de ITO APTES son más grandes que lo visto en los resultados del método de media armónica, decayendo de 26.6 mJ/m² para componente polar del ITO APTES EtOH+ Δ a 10.99 en el protocolo de baño de ultrasonido, y de 55.87 mJ/m² a 44.78 mJ/m² para energía superficial total para ambas muestras. La componente dispersa del ITO APTES EtOH sonicado, por su parte, muestra un leve incremento de 4.53 mJ/m² en comparación al ITO APTES EtOH+ Δ .

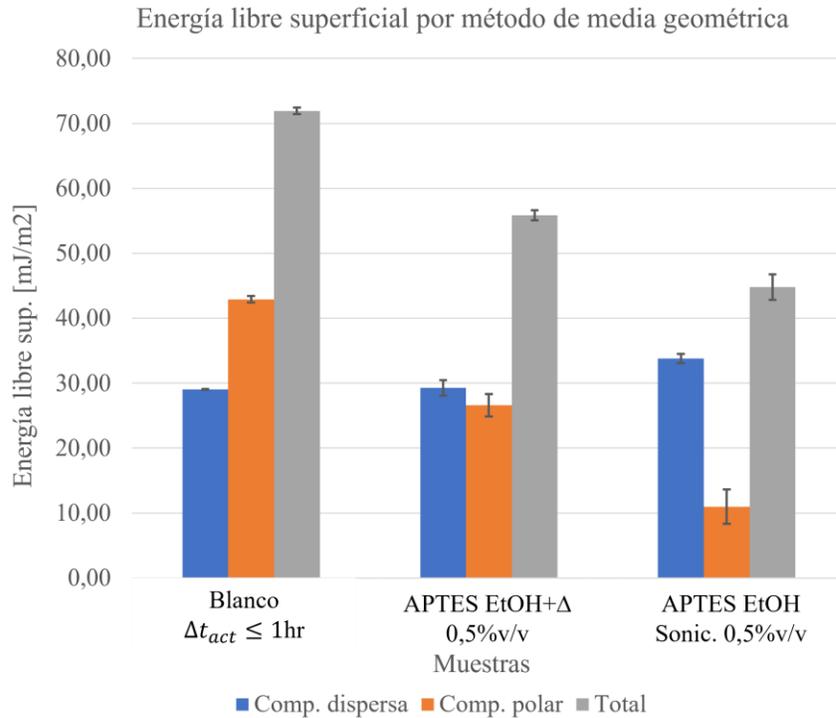


Figura 4.23.- Energía libre sup. por método de media geométrica de muestras ITO-APTES EtOH+ Δ y EtOH sonicado.

En último lugar, se obtiene 40.55 mJ/m² y 0.75 mJ/m² para las componentes ácida y base del método ácido-base para el ITO APTES EtOH Sonicado. A partir de ambas componentes mencionadas se obtiene la componente ácido-base con un valor de 9.67 mJ/m², la cual sumada con la componente de Lifshitz van der Waals de 12.5 mJ/m² entrega una energía libre superficial total de 22.17 mJ/m².

Tanto la componente ácido-base (polar) como la de Lifshitz van der Waals (dispersa) cambian con respecto a los resultados del ITO-APTES EtOH+ Δ , existiendo una disminución de 3.76 mJ/m² para la primera y de 15.93 mJ/m² para la segunda, por lo que la diferencia entre ambas energías superficiales totales es de 19.69 mJ/m² siendo superior la energía del protocolo calentado.

Cabe mencionar que el error asociado a este último método de cálculo de energía superficial es mayor al de los otros dos métodos y está relacionado a diferencias en la medición de ángulo de contacto de glicerol.

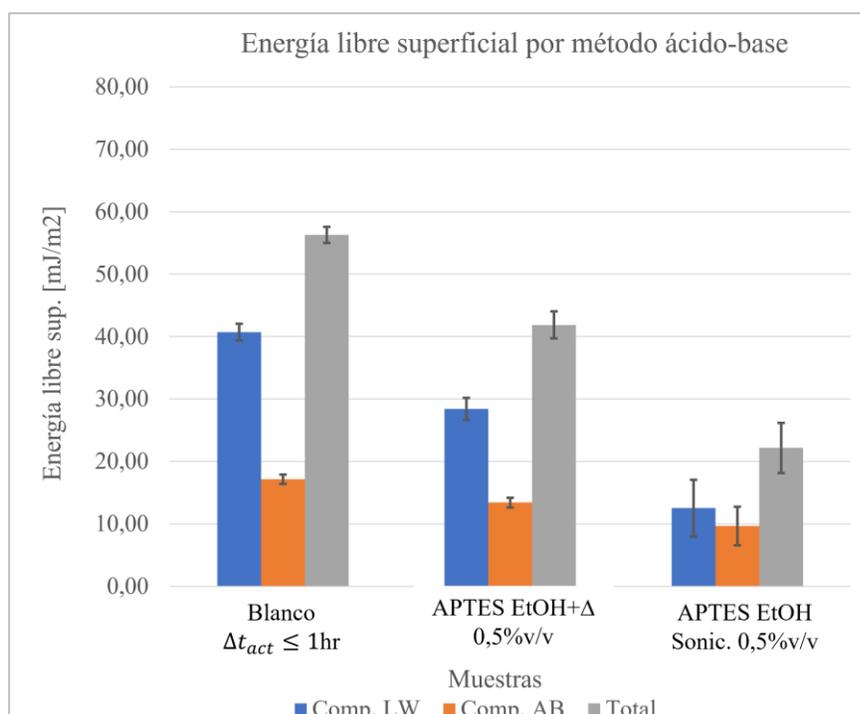


Figura 4.24.- Energía libre sup. por método ácido-base de muestras ITO-APTES EtOH+ Δ y EtOH sonicado.

4.3.2. Análisis de resultados

Los resultados de energía libre superficial total del ITO APTES en etanol sonicado son 51.25 mJ/m^2 , 44.78 mJ/m^2 y 22.17 mJ/m^2 para los métodos de media armónica, geométrica y ácido-base. Estas son notoriamente menores a los resultados para su contraparte funcionalizada con APTES en etanol calentado, las cuales han sido comentadas en la sección anterior y corresponden a 62.45 mJ/m^2 , 55.87 mJ/m^2 y 41.86 mJ/m^2 según los métodos mencionados en el mismo orden.

A partir de lo expuesto, se desestima el uso del protocolo de ITO APTES etanol sonicado en comparación al otro método estudiado, ya que presenta menor energía libre superficial y, por lo tanto, sus características de adhesión serán más deficientes.

4.4. ITO-APTES en otros solventes

Hasta este punto se han estudiado protocolos que utilizan únicamente etanol como solvente para la funcionalización con APTES, sin embargo, es posible usar otros solventes como agua y tolueno ocupando la misma concentración de 0.5% v/v de la SAM.

A continuación, se muestran los resultados de ITO-APTES utilizando los protocolos A.3.4. y A.3.6. que utilizan los solventes anteriormente mencionados y que se encuentran descritos en el Anexo A. El primero de ellos se basa en uso de agua a 95°C como solvente por 15 minutos, enjuague con agua a temperatura ambiente, secado con gas nitrógeno y, por último, exposición a horno de secado a 100°C por 20 minutos.

El segundo, por otra parte, utiliza tolueno a 110°C por 2 horas y la funcionalización ocurre bajo una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, las muestras se extraen del solvente, se enjuagan con tolueno, son secadas con un flujo de nitrógeno y son llevadas a horno de secado por 10 minutos a 100°C.

4.4.1. Ángulo de contacto y energía libre superficial

Tabla 4.10.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO-APTES EtOH+Δ, Tol+Δ y H2O+Δ

Muestra	Agua	Diyodom.	Glicerol
ITO- APTES EtOH+Δ 0,5% v/v	5	5	5
ITO- APTES Tol+Δ 0,5% v/v	6	6	6
ITO- APTES H2O+Δ 0,5% v/v	3	3	3

La Figura 4.25 muestra los resultados de ángulo de contacto de los protocolos de funcionalización de APTES con agua y tolueno calentados, además del protocolo de etanol calentado e ITO blanco como referencias.

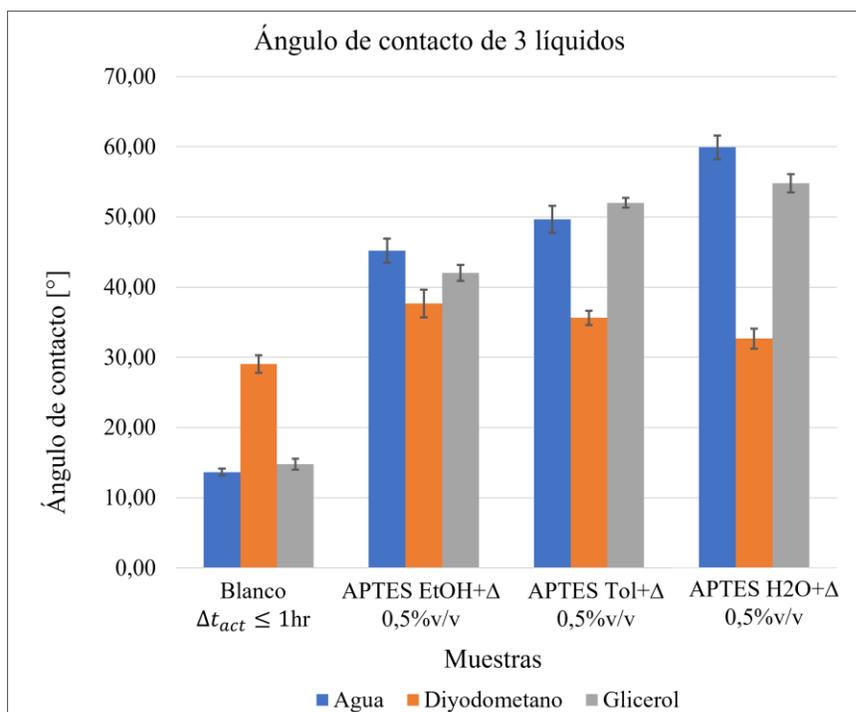


Figura 4.25.- Ángulo de contacto de muestras ITO-APTES calentado etanol, tolueno y agua.

Los resultados para ángulo de contacto de agua son 49.68° y 59.93° para las muestras de ITO APTES tolueno calentado (Tol.+ Δ) y de APTES agua calentada (H₂O+ Δ), por otra parte, los resultados para diiodometano corresponden a 35.65° y 40.97° para las muestras en el mismo orden. Finalmente, los valores para ángulo de glicerol son 52.01° y 54.82° .

Como se aprecia en el gráfico, los ángulos de contacto para el agua y glicerol de las muestras con tolueno y agua son mayores que los resultantes para las muestras funcionalizadas utilizando etanol calentado. Esto indicaría que estas muestras son más hidrofóbicas que la superficie EtOH+ Δ .

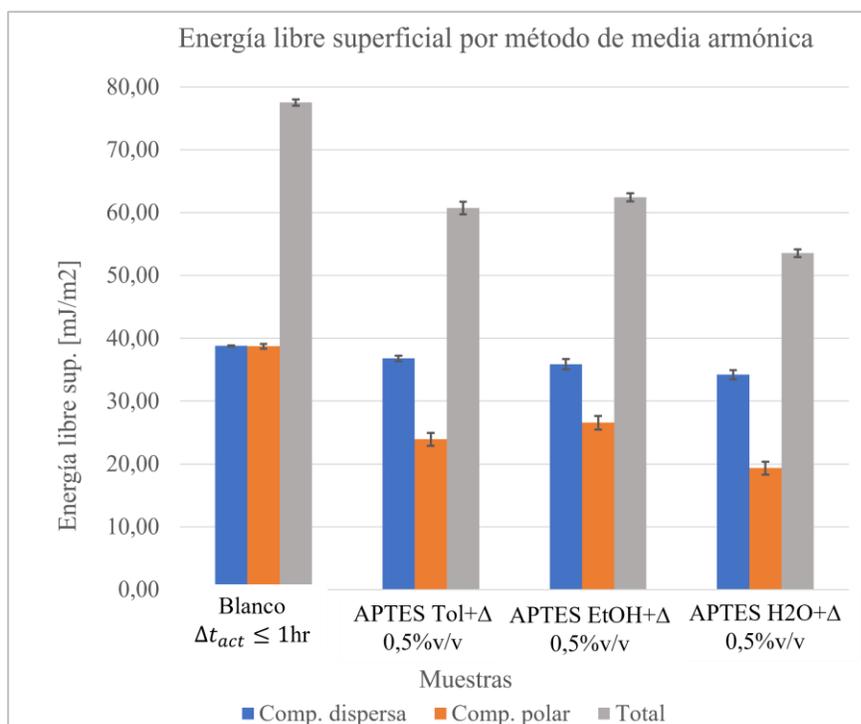


Figura 4.26.- Energía libre superficial por método de media armónica de muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno y agua.

El método de media armónica indica valores de energía libre superficial total 60.72 mJ/m^2 y 53.54 mJ/m^2 para las muestras Tol+ Δ y H₂O+ Δ , mientras que para las componentes polar y dispersa se tienen resultados de 36.79 mJ/m^2 y 23.93 mJ/m^2 en el caso del Tol+ Δ , y 34.21 mJ/m^2 junto a 19.33 mJ/m^2 para las superficies ITO APTES H₂O+ Δ .

Al comparar estos resultados con los de ITO APTES EtOH+ Δ (componente polar 26.57 mJ/m^2 , componente dispersa 35.88 mJ/m^2 y energía superficial total 62.45 mJ/m^2), se observa que ambas tienen menor energía total y componente polar. En el caso de la componente dispersa, la muestra Tol+ Δ presenta un valor levemente mayor, en tanto la muestra H₂O+ Δ es ligeramente menor.

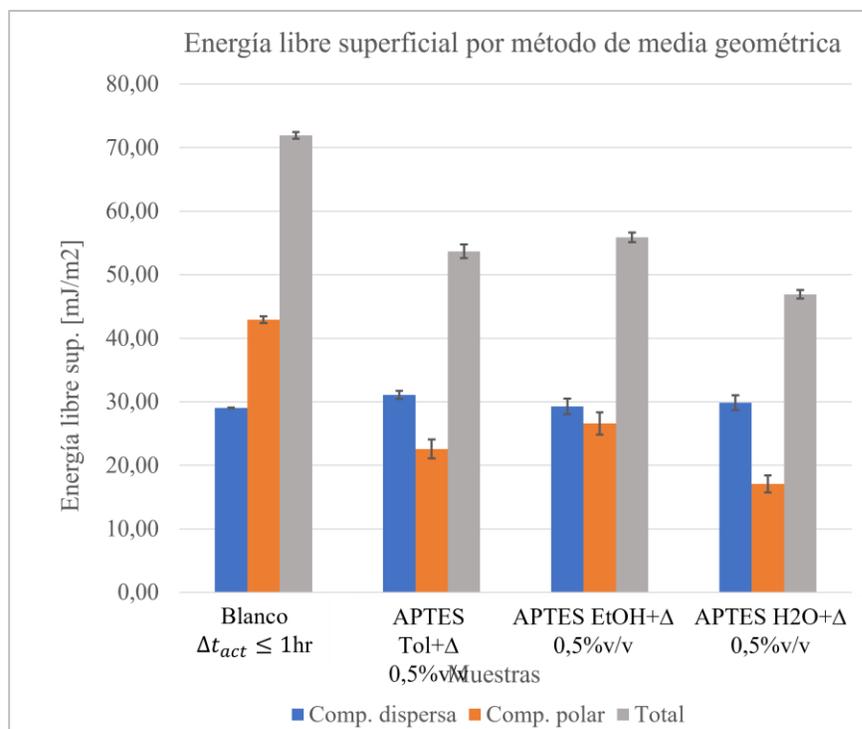


Figura 4.27.- Energía libre superficial por método de media geométrica de muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno y agua.

En cuanto a los cálculos por método de media geométrica, se tiene 31.1 mJ/m^2 , 22.58 mJ/m^2 y 53.69 mJ/m^2 para componente dispersa, polar y energía superficial total para el ITO APTES Tol+Δ. Para el ITO APTES H2O+Δ, en cambio, se tiene 29.85 mJ/m^2 para componente dispersa, 17.06 mJ/m^2 para componente polar y 46.91 mJ/m^2 para el total.

Es posible notar en este caso, al igual que en el anterior, que la componente polar y energía libre superficial total para las superficies tratadas con solventes tolueno y agua para funcionalización con APTES son menores que para aquellas en las que se utiliza etanol calentado. Las componentes dispersas de estas muestras, sin embargo, ligeramente son mayores que las de APTES EtOH+Δ.

En general, la diferencia en la componente polar para ambos métodos sugiere una disminución de la hidrofiliicidad, tal como se mencionó en los resultados de ángulo de contacto. La tendencia de la componente dispersa a mantenerse constante, por otro lado, sigue existiendo para las nuevas muestras evaluadas.

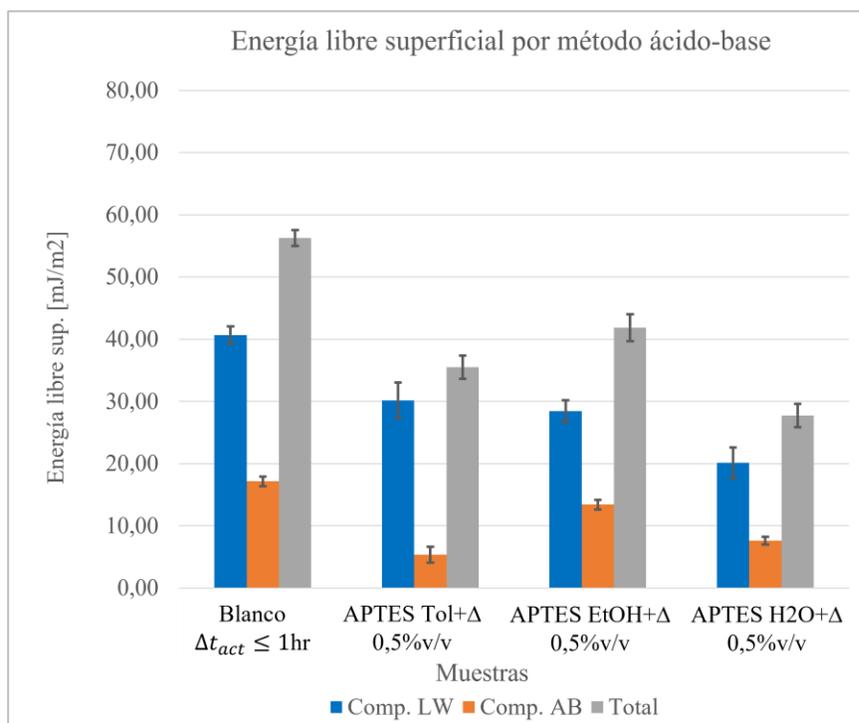


Figura 4.28.- Energía libre superficial por método ácido-base de muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno y agua.

En último lugar, se tienen los resultados obtenidos por método ácido-base, reflejando nuevamente una baja para las muestras APTES Tol+ Δ y H2O+ Δ en la energía libre superficial total (35.52 mJ/m² y 27.74 mJ/m²) y componente ácido-base (5.35 mJ/m² y 7.62 mJ/m²), la cual tiene naturaleza polar en comparación al APTES EtOH+ Δ (41.86 mJ/m² total y 13.43 mJ/m² componente AB).

Por otra parte, los valores de la componente de Lifshitz van der Waals, y las componentes ácida y base son 30.17 mJ/m², 41.71 mJ/m² y 0.21 mJ/m² para la muestra Tol+ Δ y 20.12 mJ/m², 38.49 mJ/m² y 0.38 mJ/m² para la muestra H2O+ Δ .

4.4.1.1. Análisis de resultados AC y E. libre superficial

La energía libre superficial calculada por los tres métodos, es decir, por media armónica, geométrica y ácido-base indica que la muestra ITO APTES EtOH+ Δ es la que presenta mayor energía libre superficial total de los protocolos que utilizan solventes calentados con valores de 62.45 mJ/m² (media armónica), 55.87 mJ/m² (media geométrica) y 41.86 mJ/m² (método ácido-base). Le sigue la muestra ITO APTES Tol+ Δ con valores de 60.72 mJ/m² (media armónica), 53.69 mJ/m² (media geométrica) y 35.52 mJ/m² (método ácido-base). Por último, está la muestra ITO APTES H2O+ Δ con resultados de 46.91 mJ/m² (media geométrica), 53.54 mJ/m² (media armónica) y 27.74 mJ/m² (método ácido-base).

Al igual que en las muestras analizadas anteriormente, se observa la tendencia de la componente dispersa a permanecer en valores similares, teniéndose un promedio de $36.57 \text{ mJ/m}^2 \pm 1.63$ entre todas las muestras analizadas hasta este punto, es decir, ITO blanco $\Delta t_{act} \geq 2\text{hr}$ y $\Delta t_{act} \leq 1\text{hr}$, ITO APTES 0.5%v/v y 1%v/v EtOH+ Δ , ITO APTES Tol+ Δ y H₂O+ Δ . La componente polar, en cambio, presenta variaciones que afectan directamente a la diferencia de energía libre superficial total entre las distintas muestras evaluadas.

4.4.2. AFM

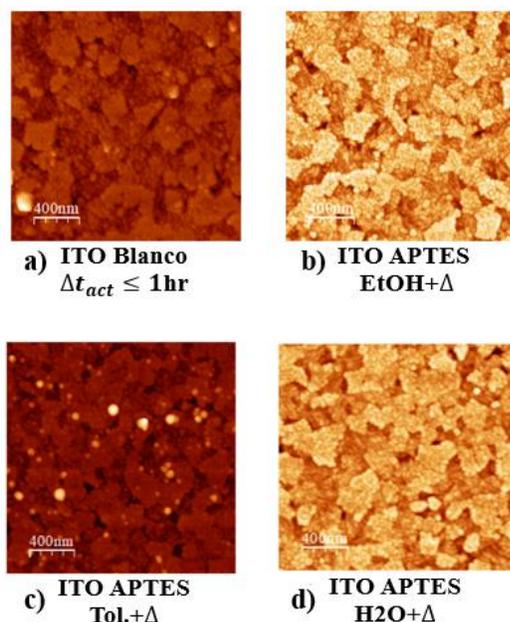


Figura 4.29.- AFM muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno y agua.

Se realiza una caracterización por AFM de las muestras de APTES preparadas en etanol, tolueno y agua calentada como se ve en la Figura 4.29. Las rugosidades obtenidas se observan en la Tabla 4.11, teniéndose los valores más altos para el ITO APTES Tol+ Δ con R_{RMS} y R_A 5.9 nm y 3.4 nm, mientras que de las muestras con SAMs, la menos rugosa es la de APTES H₂O+ Δ con valores de 3.1 nm y 2.5 nm, respectivamente.

Tabla 4.11.- Rugosidad AFM de muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno y agua.

Muestra	Rugosidad RMS [nm]	Rugosidad promedio [nm]
ITO Blanco	2,7	2,0
ITO APTES EtOH+ Δ	3,2	2,6
ITO APTES Tol+ Δ	5,9	3,4
ITO APTES H ₂ O+ Δ	3,1	2,5

4.4.3. Análisis general de resultados

A partir de los resultados de energía libre superficial, se concluye que la muestra ITO APTES EtOH+ Δ presenta mejores propiedades de adhesión en comparación a los otros dos protocolos de funcionalización con APTES analizados en esta sección (Tol+ Δ y H₂O+ Δ), con una energía libre superficial total calculada de 62.45 mJ/m², 55.87 mJ/m² y 41.86 mJ/m² para los métodos de media armónica, media geométrica y ácido-base.

En segundo lugar, la muestra que entrega mayores valores de energía libre superficial es el protocolo de tolueno calentado, con 60.72 mJ/m², 53.69 mJ/m² y 35.52 mJ/m² calculado por media armónica, geométrica y ácido-base. Sin embargo, los resultados de AFM para esta superficie indican una rugosidad mayor a las demás muestras, lo que implicaría un crecimiento no uniforme de moléculas en trabajos futuros pudiendo perjudicar o dificultar la construcción de una estructura ordenada sobre la superficie de ITO funcionalizada.

Dada la explicación anterior, el ITO-APTES EtOH+ Δ 0,5% continúa siendo el protocolo que ha mostrado mejores características conjuntas de adhesión y de homogeneidad con relación a su rugosidad.

4.5. ITO-APTES e ITO-GAB en agua calentada

Se utiliza agua calentada como solvente para funcionalizar superficies de ITO con GAB. El protocolo de preparación para el GAB es similar a aquel usado para el APTES, cambiando la concentración de la SAM a 10 mM (véase sección A.3.9 del Apéndice A).

4.5.1. Ángulo de contacto y energía libre superficial

Tabla 4.12.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO-APTES e ITO-GAB H₂O+ Δ .

Muestra	Agua	Diyodom.	Glicerol
ITO-APTES H ₂ O+ Δ 0,5% v/v	3	3	3
ITO-GAB H ₂ O+ Δ 10mM	3	3	3

Los ángulos de contacto para el ITO funcionalizado con GAB son 55.51° para el agua, 35.88° para el diyodometano y 46.79° para el glicerol. En comparación al ITO funcionalizado con APTES utilizando también agua calentada, estos ángulos son menores, por lo que la muestra con GAB es más hidrofílica.

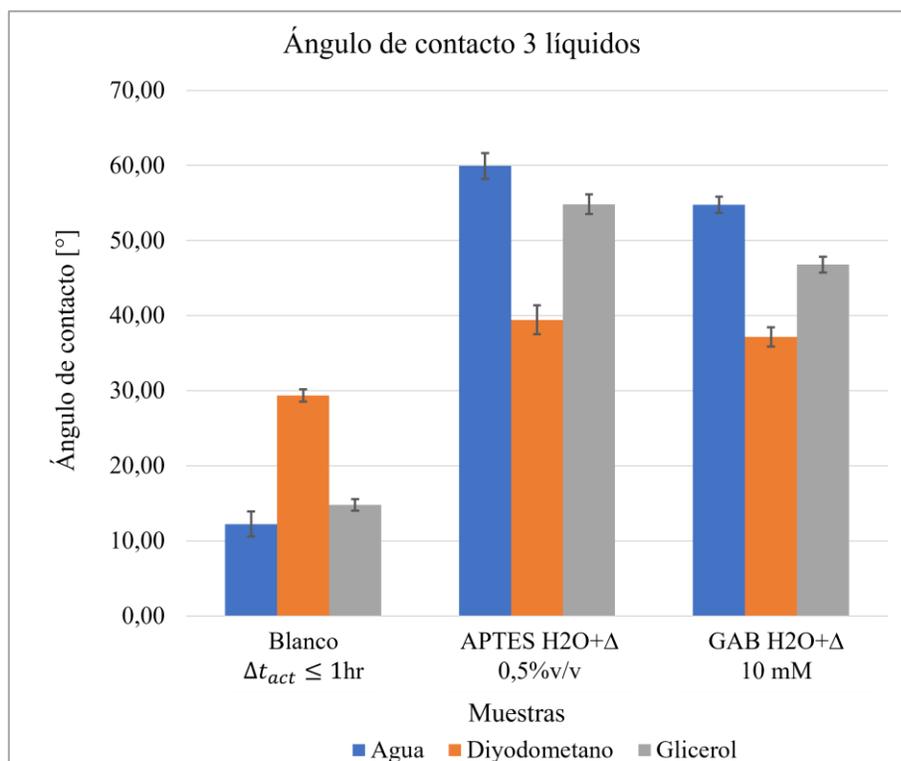


Figura 4.30.- Ángulo de contacto de muestras ITO-APTES e ITO-GAB H2O+Δ.

Mediante el cálculo por método de media armónica, la superficie funcionalizada con GAB exhibe los siguientes valores: 36.78 mJ/m^2 en componente dispersa, 20.88 mJ/m^2 en componente polar y 57.67 mJ/m^2 en el total de la energía libre superficial. Estos, comparados con los resultados del ITO APTES H2O+Δ (34.21 mJ/m^2 comp. dispersa, 19.33 mJ/m^2 comp. polar y 53.43 mJ/m^2 total) son mayores, en especial los valores de componente polar y total tal como se aprecia en la Figura 4.31. Lo último se puede interpretar como mejores propiedades de adhesión utilizando el protocolo con SAMs de GAB a 10mM, además de un comportamiento más hidrofílico de esta muestra al tener mayor componente polar de energía libre superficial.

Más adelante, como se ve en la Figura 4.32, se percibe también que la energía libre superficial total junto a sus componentes son mayores para la superficie con GAB. En este caso, los valores reportados por la aplicación de método de media geométrica, son 32.17 mJ/m^2 en componente polar, 18.28 mJ/m^2 en componente dispersa y 50.45 mJ/m^2 para el total. Las diferencias con los resultados de muestras de APTES son similares a los observados en el primer método, siendo estas de 2.32 mJ/m^2 , 1.22 mJ/m^2 y 3.54 mJ/m^2 entre las componentes dispersas, polares y totales de cada superficie.

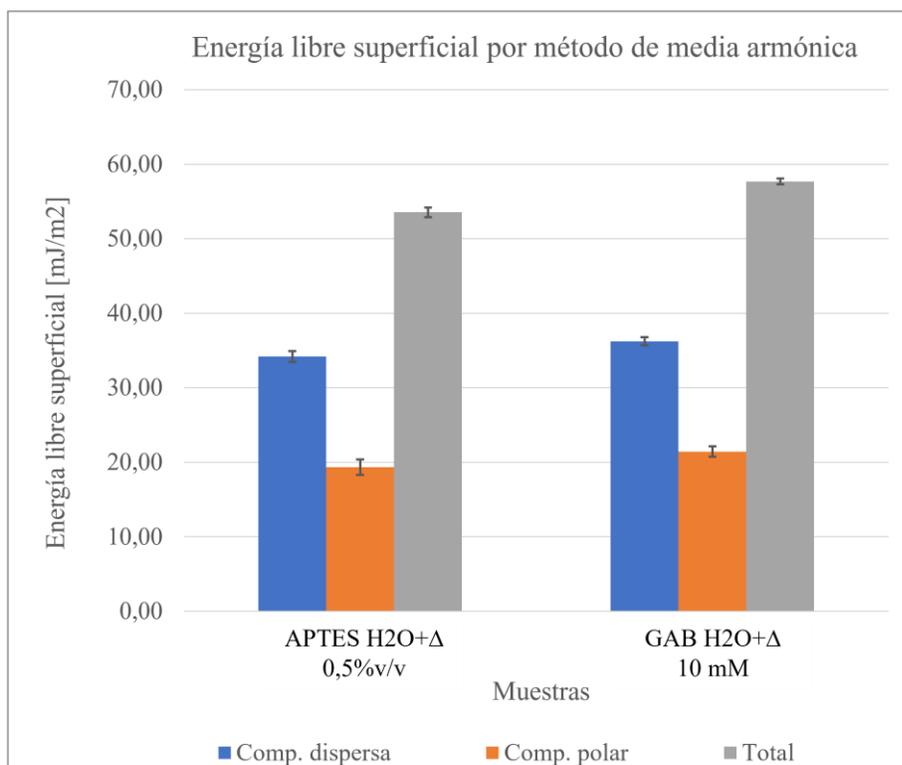


Figura 4.31.- Energía libre superficial por método de media armónica de muestras ITO-APTES e ITO-GAB H₂O+Δ.

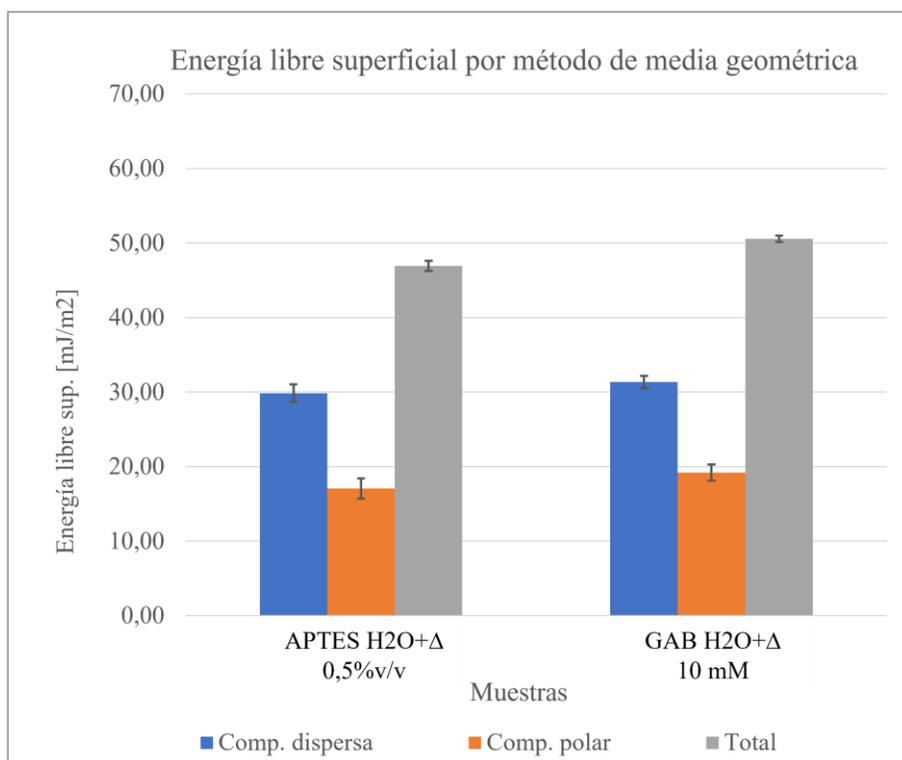


Figura 4.32.- Energía libre superficial por método de media geométrica de muestras ITO-APTES e ITO-GAB H₂O+Δ.

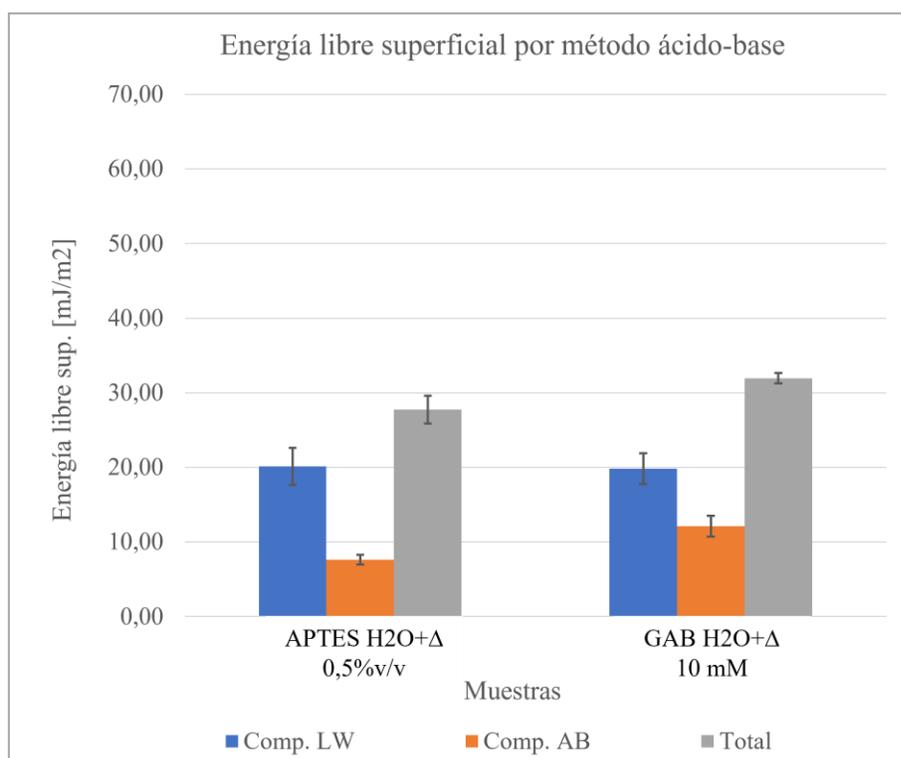


Figura 4.33.- Energía libre superficial por método ácido-base de muestras ITO-APTES e ITO-GAB H₂O+Δ.

Los resultados del método ácido-base representados en la Figura 4.33 indican que las componentes de Lifshitz van der Waals y ácido-base tienen un valor de 19.83 mJ/m² y 12.13 mJ/m² para el ITO GAB H₂O+Δ. Recordando que la componente AB está conformada por las componentes ácido y base, también se informa que los valores para estas últimas son de 41.47 mJ/m² y 0.91 mJ/m².

4.5.2. Análisis de resultados

En los tres gráficos presentados se muestra que la energía libre superficial de las muestras de ITO-GAB es mayor a la del ITO-APTES, siendo ambas muestras funcionalizadas mediante el protocolo de agua calentada, pero utilizando una concentración de 10 mM para la primera y 0.5% v/v para la segunda. Considerando esta información, se tiene que el uso de ITO-GAB es más favorable para el anclaje de moléculas en trabajos futuros. Sin embargo, para asegurar una funcionalización homogénea y efectiva es necesario realizar caracterizaciones con AFM y XPS a futuro.

4.6. ITO-APTES e ITO-APTMS en etanol calentado

Las últimas muestras por analizar en este estudio corresponden a superficies de ITO funcionalizadas con SAMs de APTMS mediante el protocolo de etanol calentado a 60°C usado anteriormente para APTES (véase sección A.3.8 del Apéndice A).

Se realiza una comparación entre ambas superficies resultantes de funcionalización con APTES y APTMS usando el mismo protocolo y concentraciones de la SAM.

4.6.1. Ángulo de contacto y energía libre superficial

Tabla 4.13.- Cantidad de mediciones de ángulo de contacto para muestras ITO-APTES e ITO-APTMS EtOH+Δ.

Muestra	Agua	Diyodom.	Glicerol
ITO- APTES EtOH+Δ 0,5% v/v	5	5	5
ITO- APTMS EtOH+Δ 0,5% v/v	6	6	6

Los resultados de ángulo de contacto para el agua, diyodometano y glicerol de la muestra 0.5% APTMS son 53.54°, 36.51° y 55.88°, los cuales son mayores a los 45.20°, 37.69° y 42.04° de la muestra de APTES en el mismo orden. La Figura 4.34 grafica esta información para facilitar su comparación.

Hasta antes de presentar la muestra funcionalizada con APTMS, el ITO APTES 0.5% EtOH+Δ había entregado los mejores resultados en cuanto a hidrofiliidad de todas las muestras con SAMs analizadas hasta el momento, sin embargo, es ahora el ITO APTMS EtOH+Δ la superficie que presenta mejor hidrofiliidad dentro de ese grupo.

La energía libre superficial ha sido calculada mediante los tres métodos ya conocidos. Como se ha hecho en todos los análisis anteriores, se parte por comentar los resultados entregados por el método de media armónica de la Figura 4.35, continuando con el método de media geométrica en la Figura 4.36, y finalizando con el método ácido-base de la Figura 4.37.

El primer método muestra valores de 38.65 mJ/m², 26.28 mJ/m² y 64.93 mJ/m² para las componentes dispersa, polar y energía superficial total en la superficie con APTMS. Si esto se compara con la muestra de APTES EtOH+Δ se observa un incremento de aproximadamente 2.5 mJ/m² para la componente dispersa y energía total, mientras que la componente polar varía apenas 0.29 mJ/m² favoreciendo a la muestra de APTES.

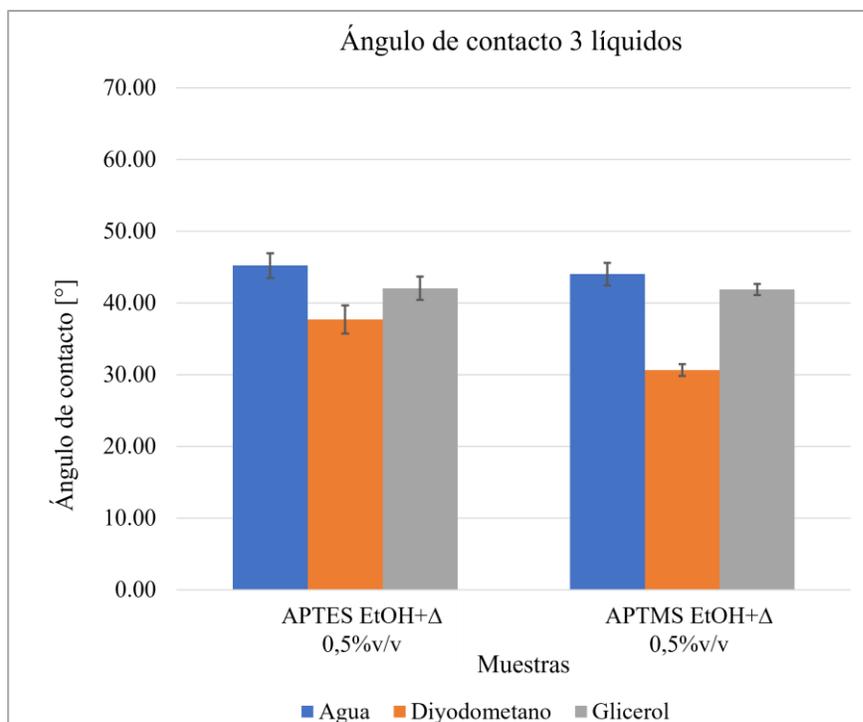


Figura 4.34.- Ángulo de contacto de muestras ITO-APTES e ITO-APTMS EtOH+Δ.

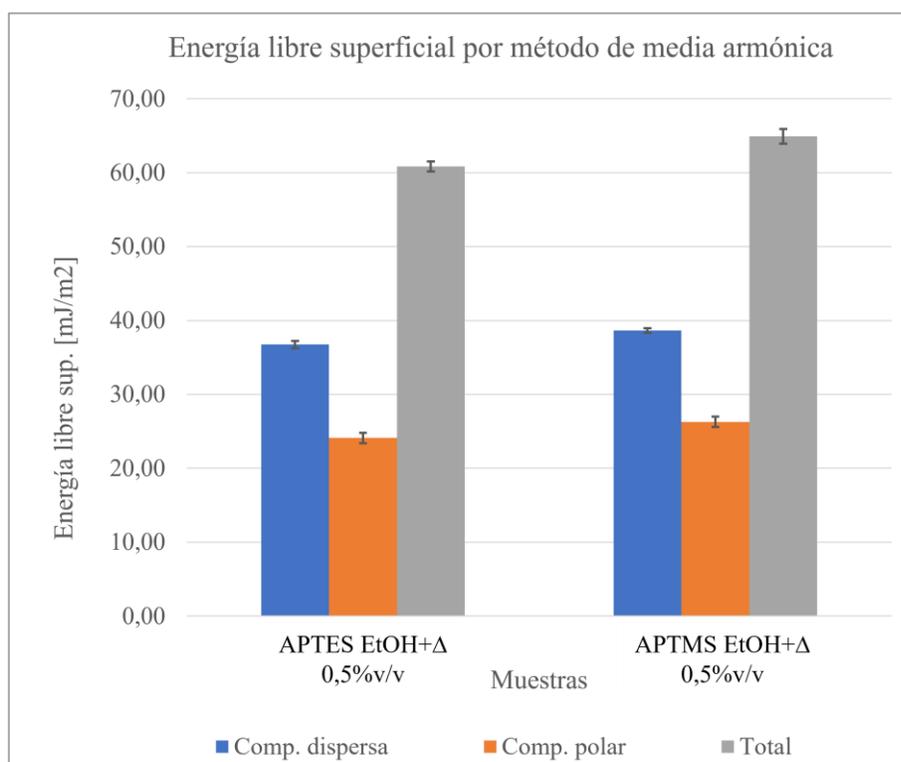


Figura 4.35.- Energía libre superficial por método de media armónica de muestras ITO-APTES e ITO-APTMS EtOH+Δ.

Es destacable que en general las diferencias en la energía libre total entre dos muestras preparadas con distintos protocolos o SAMs se reflejan principalmente en la componente polar de los métodos de media armónica y geométrica, en cambio, al comparar estas muestras se ve que la variación del total en este caso se atribuye a diferencias entre las componentes dispersas.

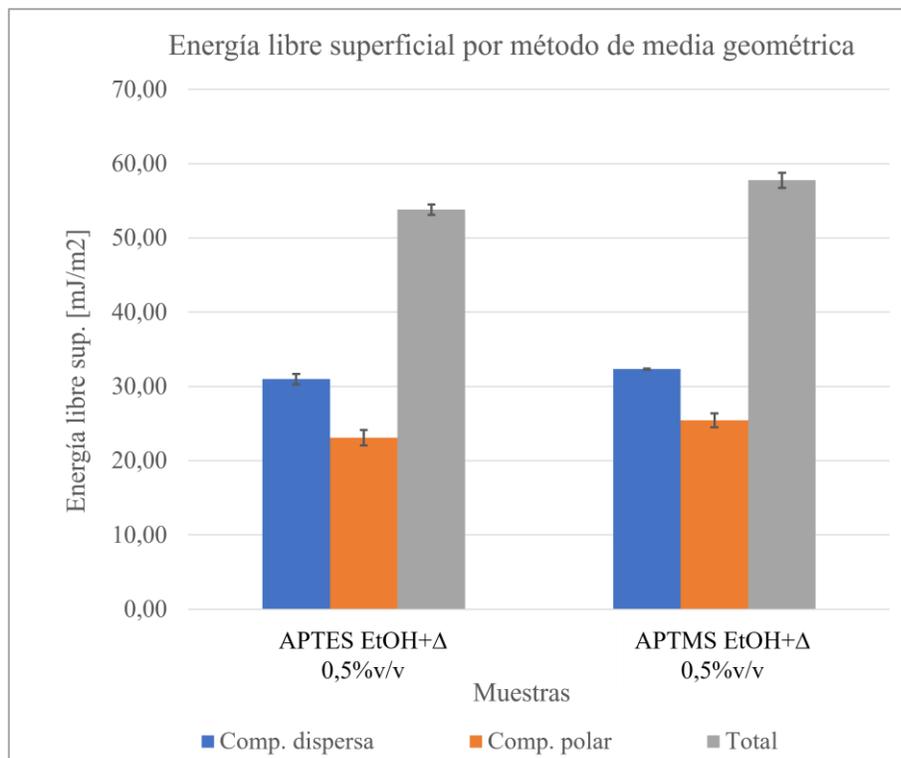


Figura 4.36.- Energía libre superficial por método de media armónica de muestras ITO-APTES e ITO-APTMS EtOH+Δ.

La Figura 4.36 grafica los datos numéricos de la energía libre superficial y sus componentes por medio del método de media geométrica. Los resultados para este método en el ITO APTMS EtOH+Δ son 32.34 mJ/m² de componente dispersa, 25.42 mJ/m² de componente polar y 57.76 mJ/m² en total.

Otra vez se evidencia que el ITO APTMS posee mayor energía libre superficial en comparación a los 55.87 mJ/m² totales del ITO APTES. De todos modos, la componente polar de la superficie con APTES (26.6 mJ/m²) es nuevamente mayor a la funcionalizada con APTMS, por lo que es la componente dispersa la que marca la principal diferencia que resulta en un mayor total de energía libre superficial para la segunda muestra.

En último lugar, se tiene el método ácido base. Los valores de las componentes de Lifshitz van der Waals (LW), componente ácido-base (AB), componente ácido y componente básica para el ITO APTMS, en orden, son los siguientes: 29.23 mJ/m², 11.28 mJ/m², 43.94 mJ/m² y 0.73 mJ/m². La suma de las componentes LW y AB dan como resultado la energía libre superficial total de la muestra, es decir, 40.51 mJ/m².

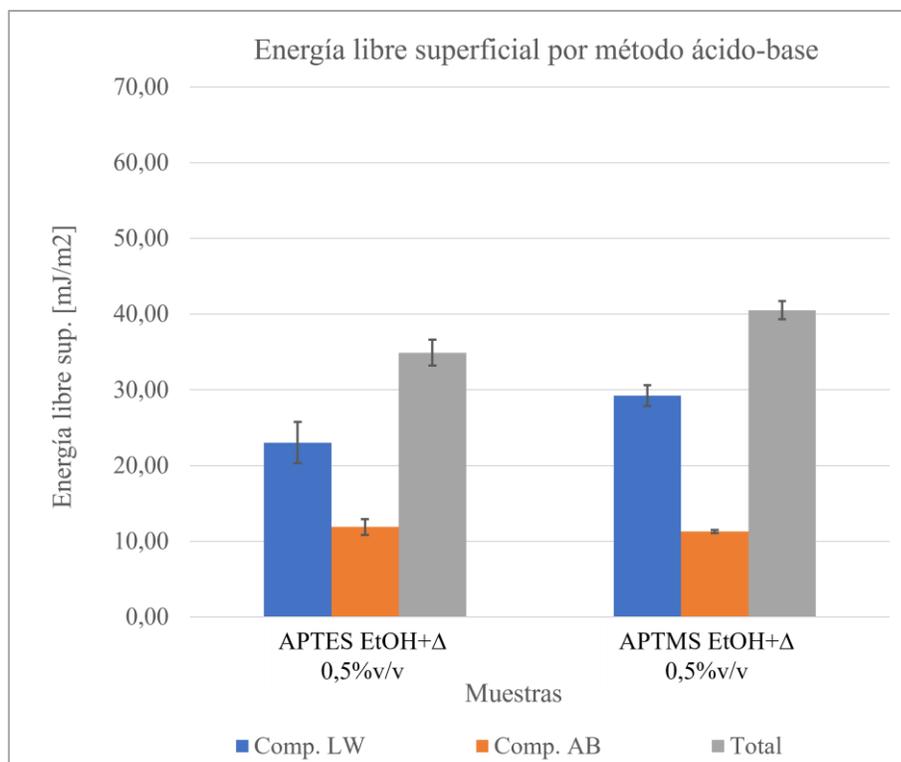


Figura 4.37.- Energía libre superficial por método ácido-base de muestras ITO-APTES e ITO-APTMS EtOH+Δ.

4.6.1.1. Análisis de resultados AC y E. libre superficial

Se observa que el ITO-APTMS posee mayor energía libre superficial que su contraparte funcionalizada con APTES con valores de 64.93 mJ/m^2 , 57.76 mJ/m^2 y 40.51 mJ/m^2 . Las principales diferencias entre los valores de las componentes de ambas muestras se manifiestan en aquellas con naturaleza dispersa (componente dispersa en método media geométrica y armónica, comp. Lifshitz van der Waals en método ácido-base).

4.6.2. XPS

El espectro general de la Figura 4.38 permite corroborar la presencia de los picos de interés ya analizados en secciones anteriores para el ITO blanco e ITO APTES EtOH+Δ, es decir, O1s, C1s, N1s, Sn3d e In3d. Los espectros específicos a analizar en esta sección, sin embargo, serán O1s, C1s y N1s.

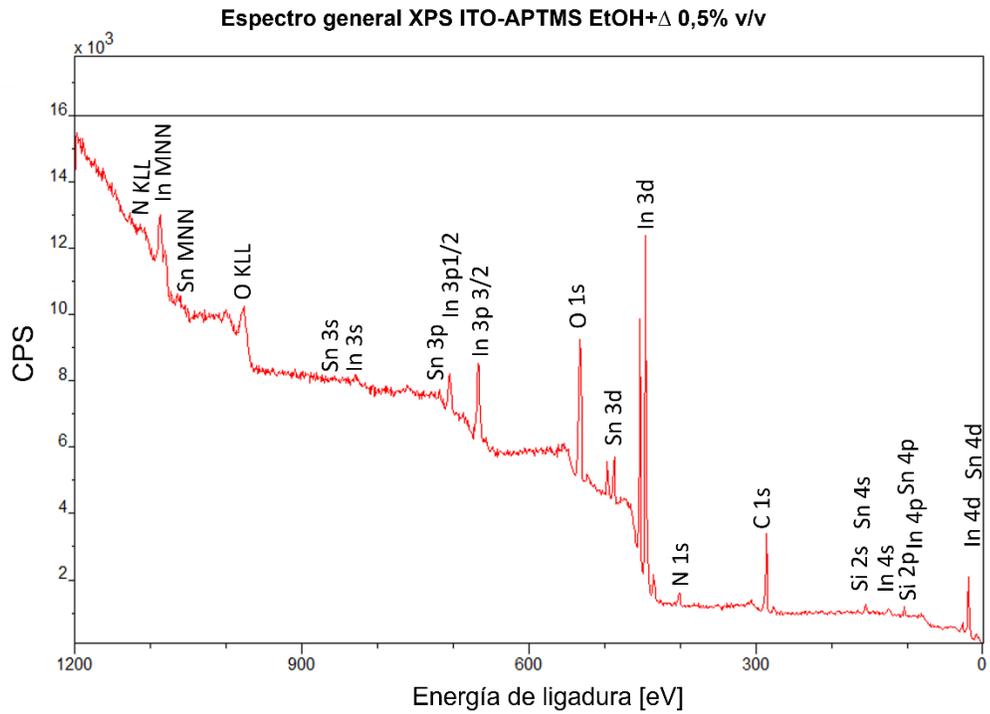


Figura 4.38.- Espectro XPS general de ITO APTMS EtOH+Δ 0,5% v/v.

4.6.2.1. Espectros específicos

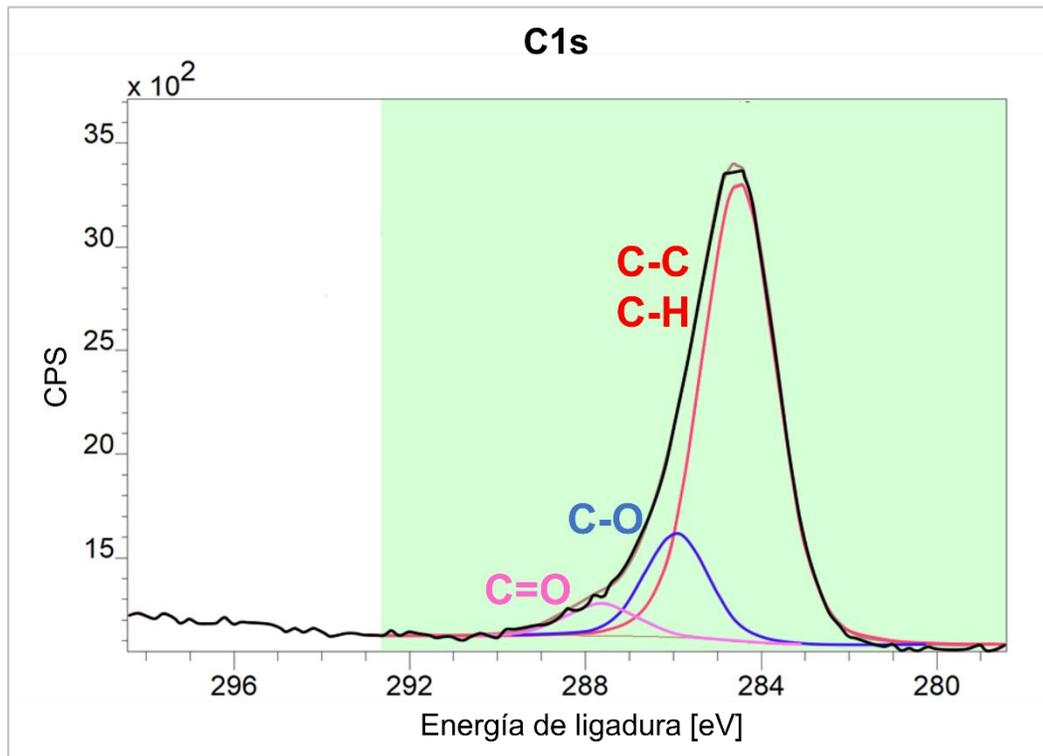


Figura 4.39.- Espectro C1s de ITO APTMS EtOH+Δ 0,5% v/v.

El espectro del C1s muestra los mismos enlaces previamente identificados para el APTES con pocas variaciones en la energía de ligadura y porcentajes de área abarcados según se observa en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14.- Enlaces identificados en el espectro C1s de ITO APTMS EtOH+Δ 0,5% v/v.

Curva	E. Ligadura ITO APTMS [eV]	E. Ligadura ITO APTES [eV]	% Área APTMS	% Área APTES	Tipo de Enlace	Ref. Enlace
C1s	284.50	284.61	79.29	84.24	C-C / C-H	[52] [53] [54]
C1s	285.92	286.13	15.44	12.56	C-O	[52] [53] [54]
C1s	287.68	288.06	5.27	3.20	C=O	[52] [53] [54]

La curva N1s, al igual que en el estudio XPS del ITO APTES EtOH+Δ, muestra un pico de NH₂ relacionado al grupo terminal de la SAM, recordando que tanto el APTES como el APTMS tienen el mismo grupo terminal. En cuanto a las áreas abarcadas por los enlaces C-N y NH₂ presentes, se observa que según la Tabla comparativa 4.15 el ITO APTMS tiene mayor presencia de NH₂ con un 72% del área total.

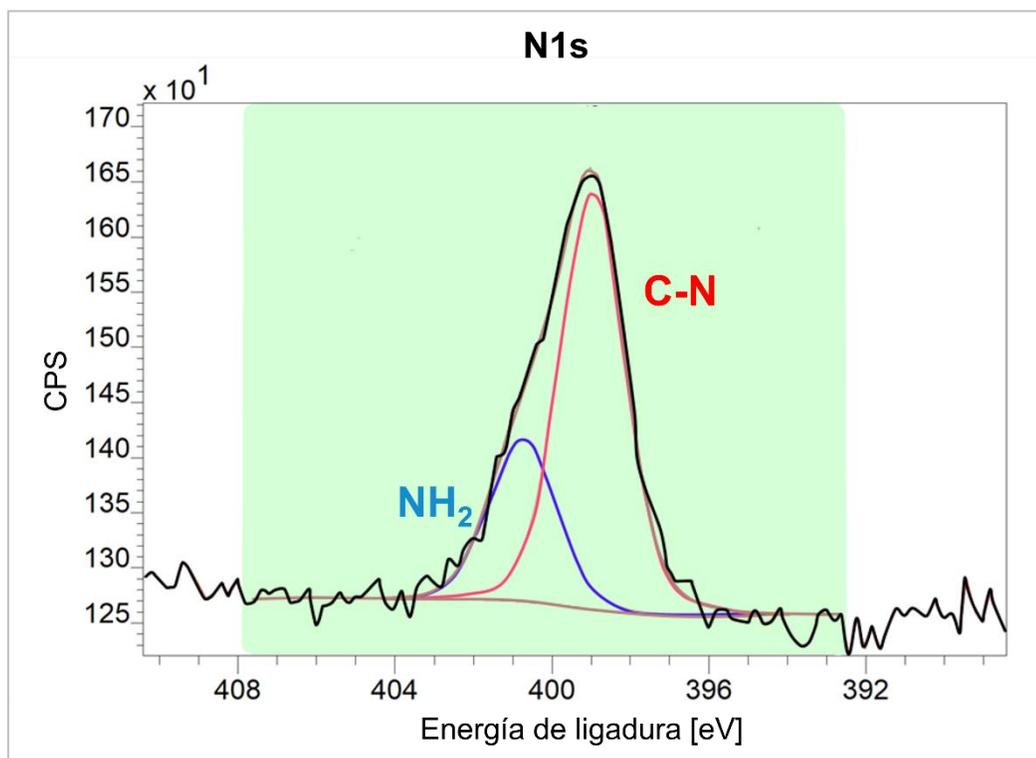


Figura 4.40.- Espectro N1s de ITO APTMS EtOH+Δ 0,5%v/v.

Tabla 4.15.- Enlaces identificados en el espectro N1s de ITO APTMS EtOH+Δ 0,5% v/v.

Curva	E. Ligadura ITO APTMS [eV]	E. Ligadura ITO APTES [eV]	% Área APTMS	% Área APTES	Tipo de Enlace	Ref. Enlace
N1s	400.73	399.7	28.0	42.11	C-N	[54]
N1s	398.95	398.12	72.0	57.89	N-H	[55]

La curva O1s muestra enlaces O-metales, In-OH/Sn-OH y otros asociados a contaminación del ambiente. A diferencia de lo visto en la curva O1s del APTES EtOH+Δ, se ve que la curva In-OH/Sn-OH tiene un menos porcentaje del área total (30.92%) y son los enlaces O-metales los que predominan en la superficie con 50.01% de área.

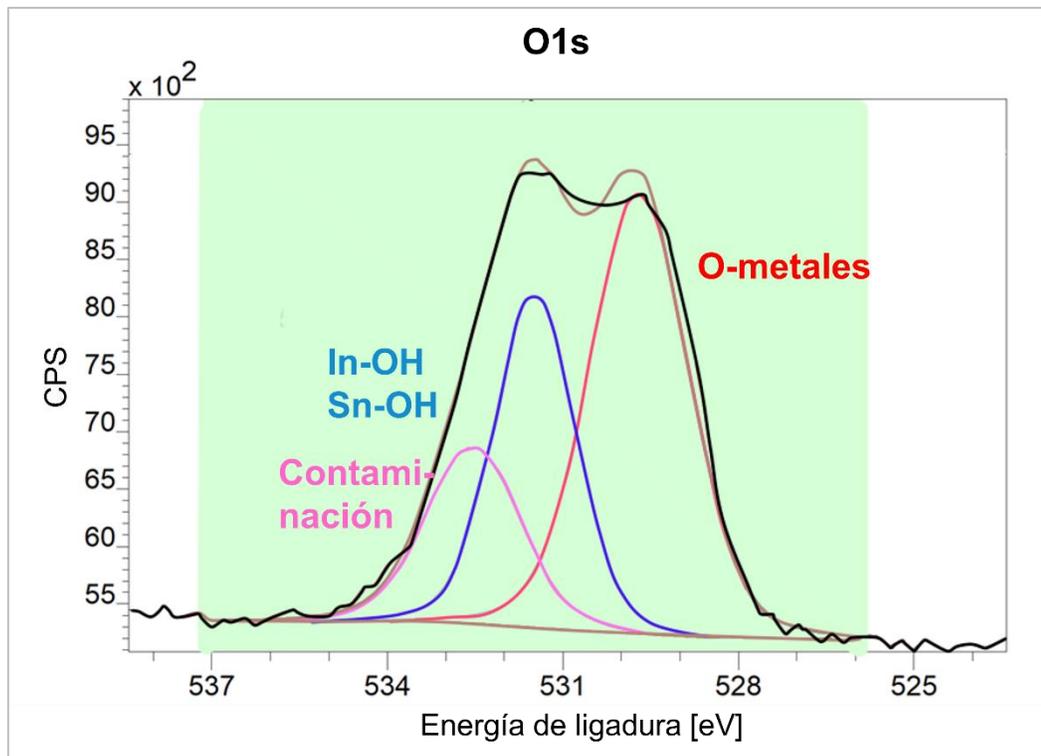


Figura 4.41.- Espectro O1s de ITO APTMS EtOH+Δ 0,5%v/v.

Tabla 4.16.- Enlaces identificados en el espectro O1s de ITO APTMS EtOH+Δ 0,5%v/v.

Curva	E. Ligadura ITO APTMS [eV]	E. Ligadura ITO APTES [eV]	%Área APTMS	%Área APTES	Tipo de Enlace	Ref. Enlace
O1s	529.7	529.19	50.01	44.83	O-metal	[50][52]
O1s	531.48	531.13	30.92	49.62	In-OH	[50][52]
O1s	532.54	532.5	19.06	5.55	C-O y C=O (Contamin.)	[50][52]

4.6.2.2. Análisis de resultados XPS

Las principales diferencias con respecto a los resultados previos de las muestras de ITO-APTES EtOH+Δ 0,5%v/v se encuentran en los espectros O1s y N1s. En el primer espectro, se observa un mayor porcentaje de área ocupado por la curva correspondiente a enlaces carbonooxígeno (19.06% en la muestra de APTMS, 5.55% en la muestra de APTES) y que se traducen como contaminación en la superficie. Esto podría deberse a un error de manipulación de las muestras o bien ser producto del protocolo utilizado, por lo que se deben realizar nuevas pruebas para confirmar o descartar las suposiciones.

Por otra parte, en el espectro N1s, se identifica también el enlace NH₂ indicando la presencia de SAMs de APTMS en la superficie. Al comparar estos resultados con los de ITO-APTES, se observa un menor porcentaje de área ocupado por el NH₂ para esta última muestra, lo que se podría traducir como una mayor presencia de SAMs para el APTMS, es decir, una mayor funcionalización del ITO.

4.6.3. Análisis general de resultados

La información resultante de la caracterización de ITO-APTMS EtOH+Δ 0,5%v/v señala una efectiva funcionalización de la superficie de ITO con SAMs de APTMS, presentando esta muestra mayor energía libre superficial, y por tanto mejores propiedades de adhesión, que su contraparte ITO-APTES EtOH+Δ 0,5%v/v. No obstante, el estudio químico de la superficie por medio de XPS indican que el ITO-APTMS tiene mayor contaminación superficial a pesar de mostrar mayor presencia de SAMs, características que merecen un nuevo estudio para revisar las fuentes de posible contaminación.

4.7. Síntesis de resultados

Dentro de esta sección se muestra un resumen de todos los resultados obtenidos en términos de energía libre superficial para muestras funcionalizadas bajo 9 protocolos distintos.

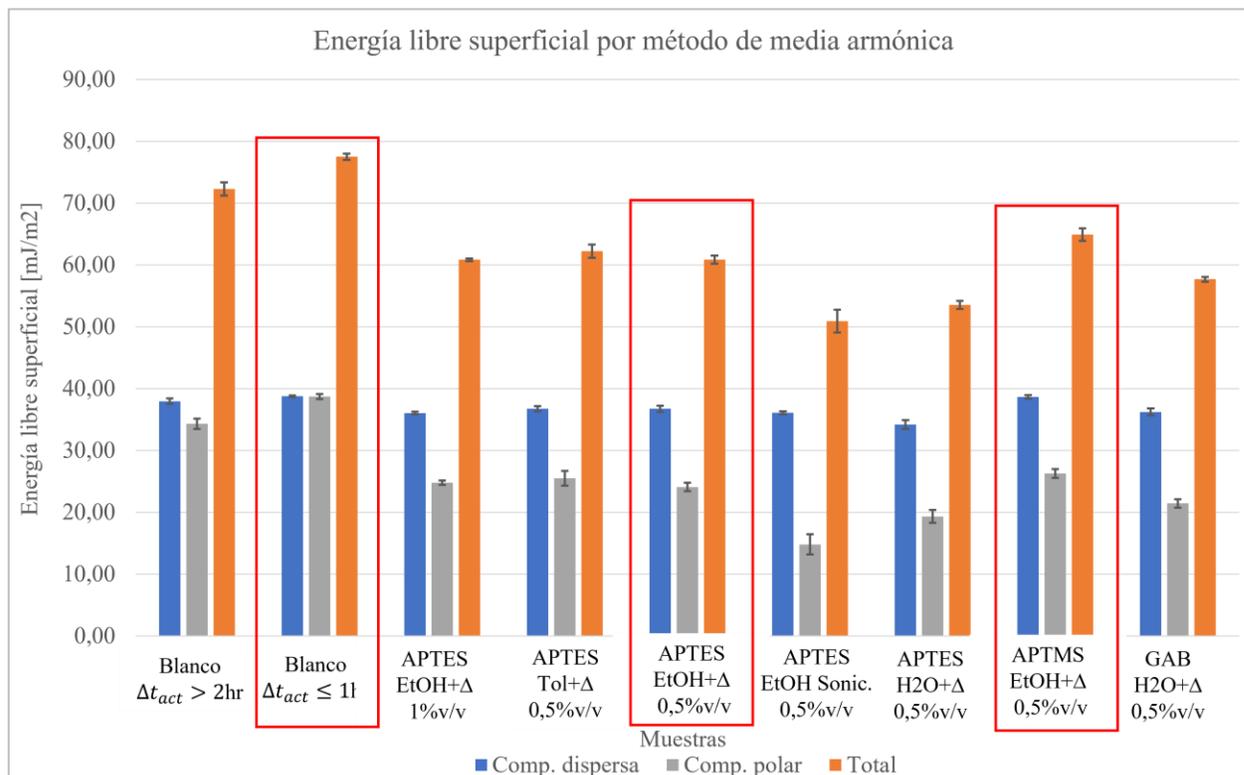


Figura 4.42.- Energía libre superficial por método de media geométrica de todas las muestras evaluadas.

Tabla 4.17.- Resultados generales de energía libre superficial calculada por método de media armónica.

	Energía libre superficial [mJ/m²]		
	Dispersa	Polar	Total
Blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$	38.55	34.82	73.37
Blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$	38.79	38.73	77.52
APTES EtOH+ Δ 1%v/v	35.64	25.17	60.81
APTES Tol+ Δ 0.5% v/v	36.79	23.93	60.72
APTES EtOH+ Δ 0.5%v/v	35.88	26.57	62.45
APTES EtOH sonicado 0.5%v/v	36.15	15.09	51.25
APTES H2O+ Δ 0.5%v/v	34.21	19.33	53.54
APTMS EtOH+ Δ 0.5%v/v	38.65	26.28	64.93
GAB H2O+ Δ 10mM	36.78	20.88	57.67

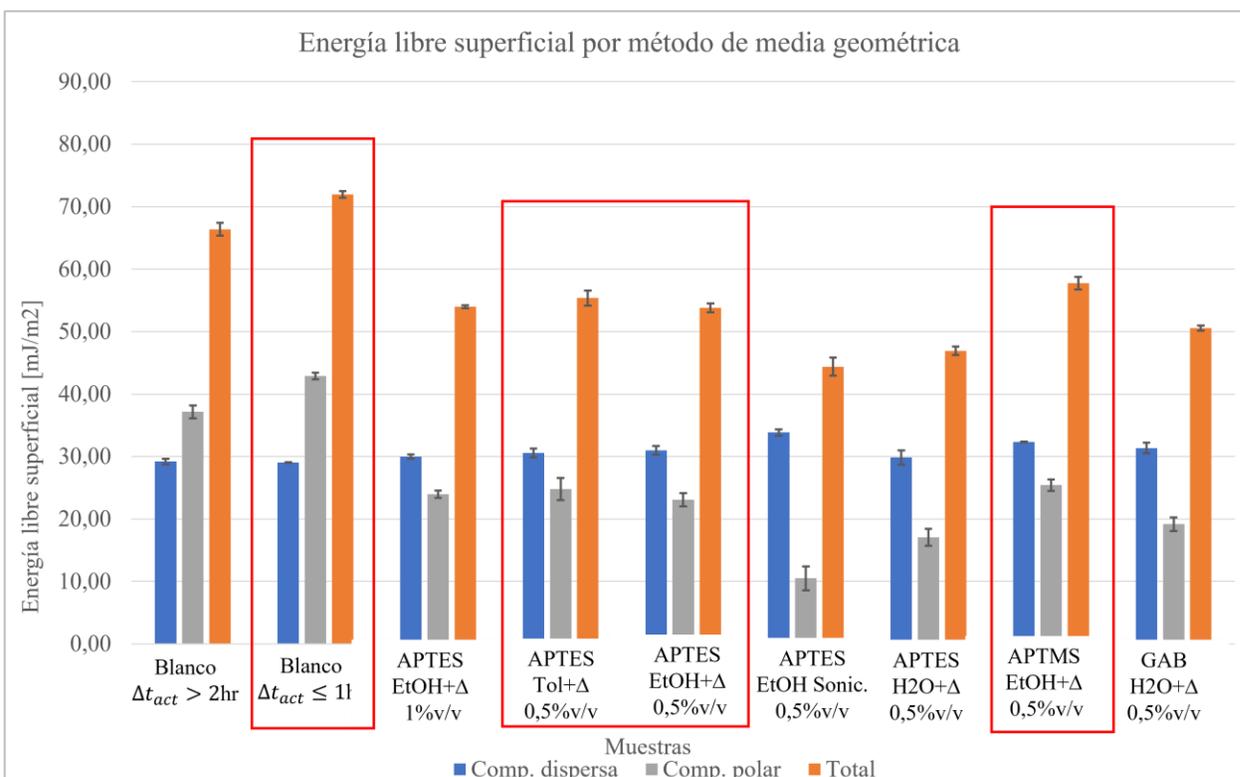


Figura 4.43.- Energía libre superficial por método de media geométrica de todas las muestras evaluadas.

Tabla 4.18.- Resultados generales de energía libre superficial calculada por método de media geométrica.

	Energía libre superficial [mJ/m ²]		
	Dispersa	Polar	Total
Blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$	29.69	37.83	67.52
Blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$	29.01	42.92	71.93
APTES EtOH+ Δ 1%v/v	29.43	24.62	54.05
APTES Tol+ Δ 0.5% v/v	31.10	22.58	53.69
APTES EtOH+ Δ 0.5%v/v	29.27	26.60	55.87
APTES EtOH sonicado 0.5%v/v	33.79	10.99	44.78
APTES H ₂ O+ Δ 0.5%v/v	29.85	17.06	46.91
APTMS EtOH+ Δ 0.5%v/v	31.57	19.45	51.02
GAB H ₂ O+ Δ 10mM	32.17	18.28	50.45

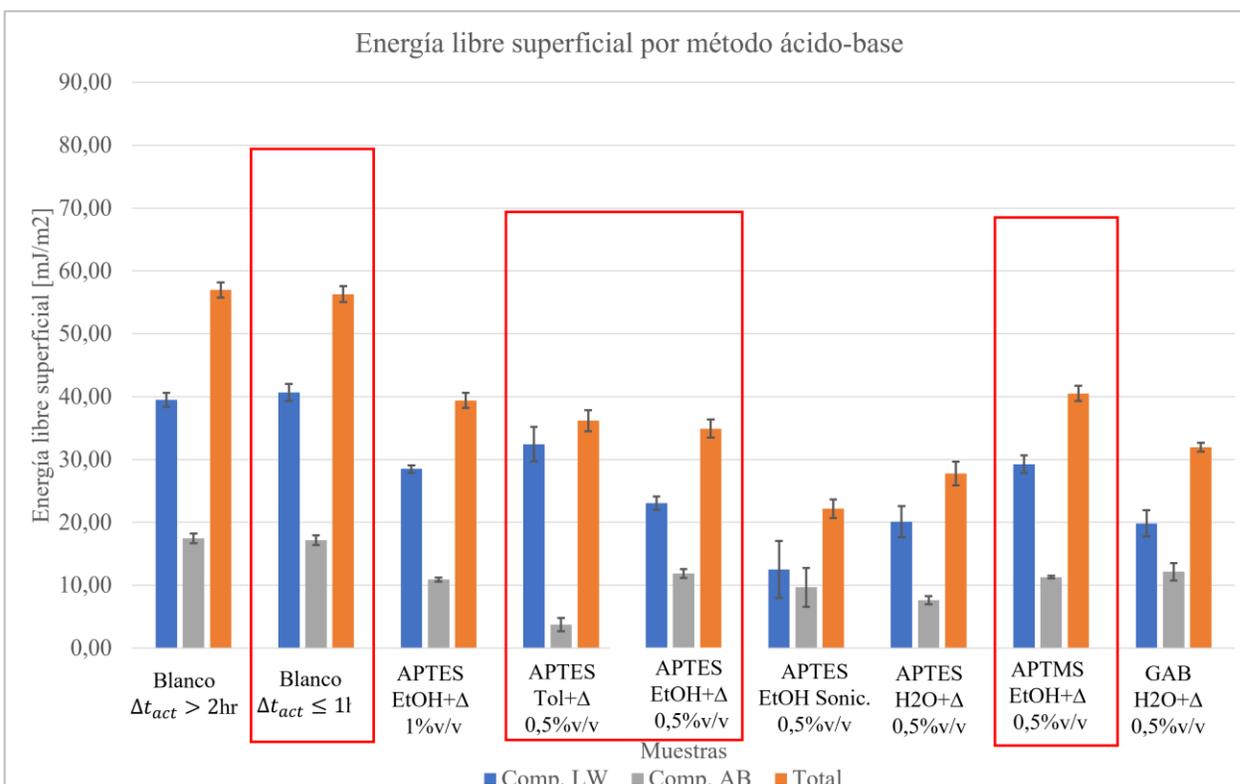


Figura 4.44.- Energía libre superficial por método ácido-base de todas las muestras evaluadas.

Tabla 4.19.- Resultados generales de energía libre superficial calculada por método de media geométrica.

	Energía libre superficial [mJ/m ²]		
	LW	AB	Total
Blanco $\Delta t_{act} \geq 2hr$	39.50	17.46	56.96
Blanco $\Delta t_{act} \leq 1hr$	40.69	17.16	56.29
APTES EtOH+ Δ 1%v/v	30.10	8.57	38.67
APTES Tol+ Δ 0.5% v/v	30.17	5.35	35.52
APTES EtOH+ Δ 0.5%v/v	28.43	13.43	41.86
APTES EtOH sonicado 0.5%v/v	12.50	9.67	22.17
APTES H2O+ Δ 0.5%v/v	20.12	7.62	27.74
APTMS EtOH+ Δ 0.5%v/v	23.73	8.59	32.32
GAB H2O+ Δ 10mM	19.83	12.13	31.95

Como se observa en los gráficos y tablas, las muestras funcionalizadas con SAMs que presentan mejores propiedades de adhesión son ITO-APTMS EtOH+ Δ 0.5% v/v, ITO-APTES Tol+ Δ 0.5% v/v e ITO-APTES EtOH+ Δ 0.5% v/v.

Complementando los mencionados resultados para los protocolos que utilizan etanol calentado, la caracterización por XPS de ambas muestras muestran una clara señal de presencia de las SAMs en el espectro correspondiente al pico N1s, confirmando que éstas se encuentran en la superficie. Sin embargo, esta caracterización no permite afirmar que tanto el APTES como el APTMS se encuentren distribuidos de manera homogénea en la superficie, por lo que estudios de AFM son requeridos.

Por otra parte, dirigiendo la atención a otros aspectos relacionados con la energía libre superficial, se tiene que tanto para el método de media armónica como para el de media geométrica, existe poca variación de la componente dispersa entre las muestras funcionalizadas con un promedio total de 36.79 ± 1.49 mJ/m² entre todas las muestras analizadas. Una posible razón de este comportamiento está relacionado con la naturaleza apolar de las cadenas alquílicas que conforman el grupo espaciador de la estructura de las SAMs. Tal como muestra la Figura 4.1., las SAMs estudiadas tienen un largo de cadena alquílica similar, por lo que la poca variación de los valores mencionados se debería a esta razón.

Capítulo 5

Conclusiones

Dentro de este trabajo se prepararon en total 9 protocolos de funcionalización de superficies de ITO utilizando solventes agua, etanol y tolueno, para las cuales se usaron las SAMs 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano y ácido γ -aminobutanoico, además de 2 protocolos para la limpieza y activación de los sustratos previo a la funcionalización con SAMs.

Las caracterizaciones con ángulo de contacto, XPS y AFM realizadas a las muestras realizadas se llevaron a cabo de acuerdo con las condiciones de los equipos y laboratorios involucrados, siendo la técnica de ángulo de contacto aquella con la que se pudo realizar mayor cantidad de mediciones, permitiendo a su vez obtener valores de energía libre superficial para cada uno de los protocolos.

A partir del análisis de resultados ya presentado, se concluye que los protocolos y SAMs que permitirán un mejor crecimiento de polímeros son ITO-APTMS EtOH+ Δ 0.5% v/v e ITO-APTMS EtOH+ Δ 0.5% v/v, los que presentan valores de energía libre superficial de 64.93 mJ/m² y 62.45 mJ/m² según método de media armónica, 57.76 mJ/m² y 55.87 mJ/m² según media geométrica, y por último 40.51 mJ/m² y 41.86 mJ/m² usando método ácido-base. Cabe mencionar que para ambas muestras también se incluyó un análisis XPS que permitió comprobar la presencia de NH₂, grupo terminal de ambas SAMs, lo que se interpreta como una efectiva funcionalización de las superficies.

La muestra ITO-APTMS Tolueno+ Δ 0.5% v/v, a pesar de tener buenos valores de energía superficial (60.72 mJ/m² por media armónica, 53.69 mJ/m² según media geométrica y 35.52 mJ/m² en método ácido-base), y por lo tanto indicar buenas propiedades de adhesión, presenta una rugosidad superior a las demás muestras con valores de R_{RMS} 5.9 nm y R_A 3.4 nm, no siendo preferible como una opción para trabajos posteriores.

Las superficies funcionalizadas con GAB 10mM H₂O+ Δ , por otra parte, si bien no alcanzan valores tan altos de energía libre superficial como las muestras de ITO-APTMS EtOH+ Δ 0.5% v/v e ITO-APTMS EtOH+ Δ 0.5% v/v, entregan resultados con mejores propiedades de adhesión que las muestras de APTMS 0.5%v/v preparadas bajo el mismo protocolo con agua.

5.1. Trabajo propuesto

Se plantea para el futuro avance de esta investigación realizar los protocolos que utilizan tolueno, agua y etanol sonificado para las SAMs de APTMS y GAB, comparando los resultados de las caracterizaciones correspondientes con las muestras analizadas en este trabajo.

Adicionalmente, se propone añadir a este estudio las SAMs ácido 4-aminobenzoico, ácido 6-aminohexanoico, ácido 10-aminododecanoico y L-Lisina, las cuales tienen largos de cadenas alquílicas variados y distintos a las 3 SAMs incluidas en este trabajo. Esto permitirá estudiar el fenómeno de poca variación de componente dispersa entre muestras y revisar su relación con el largo de cadena.

Estudios de solubilidad de estas SAMs ya se han realizado en este trabajo, indicando que el ácido 4-aminobenzoico y L-Lisina se comportan bien disolviéndose en etanol, mientras que para el tolueno el único que es soluble de los mencionados es el ácido 4-aminobenzoico. Por otra parte, se tienen estudios que afirman la solubilidad de estas SAMs en agua [47].

Finalmente, se considera necesario realizar más estudios con XPS y AFM para complementar la información ya obtenida a partir de ángulo de contacto y comprobar la correcta funcionalización y sus características para cada una de las muestras preparadas.

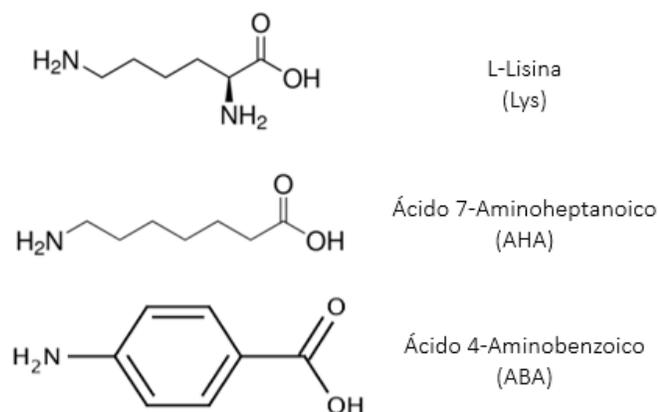


Figura 5.1.- Nuevas SAMs propuestas.

Bibliografía

- [1] International Standards Organization (ISO), 2010.
- [2] Brito F.M. & Castro G.R., «Nanotecnología, hacia un nuevo portal científico-tecnológico,» *Química Viva*, vol. 11, p. 171–203, 2012.
- [3] National Research Council 2001, «Preliminary Comments, Review of the National Nanotechnology Initiative.».
- [4] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C., «The Lycurgus cup—a roman nanotechnology.,» *Gold bulletin*, vol. 40, n° 4, pp. 270-277, 2007.
- [5] Sciau, P., «Nanoparticles in ancient materials: the metallic lustre decorations of medieval ceramics.,» de *The Delivery of Nanoparticles*, InTech, 2012, pp. 525-540.
- [6] Feynman, R. P., «There's plenty of room at the bottom,» *Engineering and science*, vol. 23, n° 5, 1959.
- [7] Taniguchi, N., «On the basic concept of nanotechnology,» *Proceeding of the ICPE*, 1974.
- [8] Drexler E, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, 1987.
- [9] Future of Humanity Institute, *Eric Drexler*, Oxford university, 2022.
- [10] Eigler, D. M., & Schweizer, E. K., «Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope,» *Nature*, vol. 344, n° 6266, pp. 524-526, 1990.
- [11] Malel, E., Sinha, J. K., Zawisza, I., Wittstock, G., & Mandler, D., «Electrochemical detection of Cd²⁺ ions by a self-assembled monolayer of 1, 9-nonanedithiol on gold,» *Electrochimica acta*, vol. 53, n° 23, pp. 6753-6758, 2008.
- [12] Meth, S., Savchenko, N., Viva, F. A., Starosvetsky, D., Groysman, A., & Sukenik, C. N., «Siloxane-based thin films for corrosion protection of stainless steel in chloride media,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 41, n° 8, pp. 885-890, 2011.
- [13] König, K., & Ostendorf, A., *Optically induced nanostructures: biomedical and technical applications.*, Berlin: De Gruyter, 2015.
- [14] Institute of Electrical and Electronics Engineers, «International Roadmap for Devices and Systems,» 2022. [En línea]. Available: <https://irds.ieee.org/>.
- [15] Abdullaeva, Z., «Synthesis of nanoparticles and nanomaterials,» *Cham: Springer*, pp. 25-54, 2017.
- [16] Guldi, D. M., & Sgobba, V., «Carbon nanostructures for solar energy conversion schemes,» *Chemical Communications*, vol. 47, n° 2, pp. 606-610, 2011.
- [17] Di Ventra, M., Evoy, S., & Heflin, J. R., *Introduction to Nanoscale Science and Technology.*

Nanostructure Science and Technology., Springer New York, NY, 2004.

- [18] Prashar, D., «Self assembled monolayers-a review,» *Int J ChemTech Res*, vol. 4, n° 1, pp. 258-265, 2012.
- [19] Adamson, A, textbook of physical chemistry, Elsevier, 2012.
- [20] Bigelow, W. C., Pickett, D. L., & Zisman, W. A., «Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids,» *Journal of Colloid Science*, vol. 1, n° 5, pp. 513-538, 1946.
- [21] Nuzzo, R. G., & Allara, D. L., «Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, n° 13, pp. 4481-4483, 1983.
- [22] Kim, J. S., Friend, R. H., & Cacialli, F., «Surface energy and polarity of treated indium–tin–oxide anodes for polymer light-emitting diodes studied by contact-angle measurements,» *Journal of Applied Physics*, vol. 86, n° 5, pp. 2774-2778, 1999.
- [23] Seung Hyun Jee, Soo Ho Kim, Jae Hwan Ko, Young Soo Yoon, «Study on Work Function Change of ITO Modified by Using Self-Assembled Monolayer for Organic based Devices,» *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 49, n° 5, pp. 2034-2039, 2006.
- [24] Ahn, J. K., Oh, S. J., Park, H., Song, Y., Kwon, S. J., & Shin, H. B., «Vapor-phase deposition-based self-assembled monolayer for an electrochemical sensing platform,» *AIP Advances*, vol. 10, n° 4, 2020.
- [25] Zeng, X., Xu, G., Gao, Y., & An, Y., «Surface wettability of (3-aminopropyl) triethoxysilane self-assembled monolayers,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, n° 3, pp. 450-454, 2011.
- [26] Khan, M. Z. H., «Effect of ITO surface properties on SAM modification: A review toward biosensor application,» *Cogent Engineering*, vol. 3, n° 1, 2016.
- [27] Khan, M. Z. H., Nakanishi, T., Kuroiwa, S., Hoshi, Y., & Osaka, T., «Effect of surface roughness and surface modification of indium tin oxide electrode on its potential response to tryptophan,» *Electrochimica acta*, vol. 56, n° 24, pp. 8657-8661, 2011.
- [28] Moore, E., O'Connell, D., & Galvin, P., «Surface characterisation of indium-tin oxide thin electrode films for use as a conducting substrate in DNA sensor development,» *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 4, pp. 2612-2617, 2006.
- [29] Ebnesajjad, S., «Surface tension and its measurement,» de *andbook of adhesives and surface preparation*, William Andrew Publishing, 2011, pp. 21-30.
- [30] Wang, Q. J., & Chung, Y.-W., «Encyclopedia of Tribology.,» Springer, Boston, MA, 2013.
- [31] Young, T., «An essay on the cohesion of fluids,» *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 1, pp. 171-172.
- [32] A., Dupré, «Theorie Mechanique de la Chaleur,» *GauthierVillars*, 1869.
- [33] Wenzel, R. N., «Resistance of solid surfaces to wetting by water,» *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, n° 8, pp. 988-994, 1936.

- [34] Cassie, A. B. D., & Baxter, S., «Wettability of porous surfaces,» *Transactions of the Faraday society*, vol. 40, pp. 546-551, 1944.
- [35] Rotenberg, Y., Boruvka, L., & Neumann, A., «Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces,» *Journal of colloid and interface science*, vol. 93, n° 1, pp. 169-183, 1983.
- [36] Fowkes, F. M., «Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces.,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 66, n° 2, pp. 382-382, 1962.
- [37] Good, R. J., & Girifalco, L. A., «A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 64, n° 5, pp. 561-565, 1960.
- [38] Domińczuk, J., & Krawczuk, A., «Comparison of surface free energy calculation methods,» *Applied Mechanics and Materials*, vol. 791, pp. 259-265.
- [39] Owens, D. K., & Wendt, R. C., «Estimation of the surface free energy of polymers,» *Journal of applied polymer science*, vol. 13, n° 8, pp. 1741-1747, 1969.
- [40] Ma, K. X., Ho, C. H., Zhu, F., & Chung, T. S., «Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide,» *Thin Solid Films*, vol. 371, n° 1-2, pp. 140-147, 2000.
- [41] Wu, S., «Calculation of interfacial tension in polymer systems,» *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 34, n° 1, pp. 19-30, 1971.
- [42] Van Oss, C. J., Good, R. J., & Chaudhury, M. K., «The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces,» *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 111, n° 2, pp. 378-390, 1986.
- [43] Peršin, Z., Stenius, P., & Stana-Kleinschek, K., «Estimation of the surface energy of chemically and oxygen plasma-treated regenerated cellulosic fabrics using various calculation models,» *Textile research journal*, vol. 81, n° 16, pp. 1673-1685, 2011.
- [44] Daza Millone, M. A., *Monocapas autoensambladas de alcanotioles y α , ω -alcanoditioles sobre oro: adsorción no específica de moléculas bioactivas, biomoléculas y vesículas*, Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata, 2011.
- [45] Hou, C., Xu, Q., Peng, J., Ji, Z., & Hu, X., «(110)-Oriented ZIF-8 Thin Films on ITO with Controllable Thickness,» *ChemPhysChem*, vol. 14, n° 1, pp. 140-144, 2013.
- [46] Praig, V. G., Piret, G., Manesse, M., Castel, X., Boukherroub, R., & Szunerits, S., «Seed-mediated electrochemical growth of gold nanostructures on indium tin oxide thin films,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 27, pp. 7838-7844, 2008.
- [47] Rittich, J., Jung, S., Siekmann, J., & Wuttig, M., «Indium-Tin-Oxide (ITO) Work Function Tailoring by Covalently Bound Carboxylic Acid Self-Assembled Monolayers,» *physica status solidi (b)*, vol. 255, n° 8, 2018.

- [48] Horcas, I., Fernandez, J.M., Colchero, J., Gomez-Herrero, J., Baro, A., «WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,» *Sci. Instrum.*, vol. 78, 2007.
- [49] You, Z. Z., & Dong, J. Y., «Oxygen plasma treatment effects of indium-tin oxide in organic light-emitting devices,» *Vacuum*, vol. 81, n° 7, pp. 819-825, 2007.
- [50] Dang, M. T., Lefebvre, J., & Wuest, J. D., «Recycling indium tin oxide (ITO) electrodes used in thin-film devices with adjacent hole-transport layers of metal oxides,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 3, n° 12, pp. 3373-3381, 2015.
- [51] Pla, J., Tamasi, M., Rizzoli, R., Losurdo, M., Centurioni, E., Summonte, C., & Rubinelli, F., «Optimization of ITO layers for applications in a-Si/c-Si heterojunction solar cells,» *Thin Solid Films*, vol. 425, n° 1-2, pp. 185-192, 2003.
- [52] Homola, T., Matoušek, J., Medvecká, V., Zahoranová, A., Kormunda, M., Kováčik, D., & Černák, M., «Atmospheric pressure diffuse plasma in ambient air for ITO surface cleaning,» *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 18, pp. 7135-7139, 2012.
- [53] Nakatani, H., Iwakura, K., Miyazaki, K., Okazaki, N., & Terano, M., «Effect of chemical structure of silane coupling agent on interface adhesion properties of syndiotactic polypropylene/cellulose composite,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, n° 3, pp. 1732-1741, 2011.
- [54] Koh, S. E., McDonald, K. D., Holt, D. H., Dulcey, C. S., Chaney, J. A., & Pehrsson, P. E., «Phenylphosphonic acid functionalization of indium tin oxide: surface chemistry and work functions,» *Langmuir*, vol. 22, n° 14, pp. 6249-6255, 2006.
- [55] Kim, Y. H., Baek, N. S., Han, Y. H., Chung, M.-A., & Jung, S.-D., «Enhancement of neuronal cell adhesion by covalent binding of poly-d-lysine,» *Journal of Neuroscience Methods*, vol. 202, n° 1, pp. 38-44, 2011.

ANEXOS

Anexo A: Protocolos de preparación

A.1. Protocolo 1 de limpieza y activación

A.1.1. Corte de superficies de ITO

Materiales:

- 1 Lápiz de diamante.
- 2 portaobjetos.
- Superficie ITO.

Procedimiento:

- I. Los portaobjetos se lavan con acetona y se ponen dentro de la estufa de secado. Este paso se puede realizar el día de antes del experimento.
- II. La superficie ITO se sujeta entre los dos portaobjetos, y se corta con un lápiz de diamante de forma transversal a la superficie. La superficie se puede cortar en 2 o 4 partes iguales dependiendo el uso que se dará a la muestra.
- III. Para las medidas de XPS y ángulo de contacto con agua o glicerol las superficies deben ser de 10x15mm (½ del tamaño original de la superficie de ITO), para AFM y ángulo de contacto con diyodometano las superficies deben ser de tamaño 10x7,5mm (1/4 de la superficie original).

A.1.2. Preparación de solución dealconox 1%

Materiales:

- Matraz aforo 50 mL.
- Alconox sólido.
- Espátula de metal.
- Papel de filtro.
- Agua destilada.
- Balanza analítica

Procedimiento:

- I. Se realiza la calibración de la balanza analítica poniendo el papel de filtro sobre ella y tarando en cero.
- II. Se masan 500 mg dealconox sólido sobre el papel de filtro con ayuda de la espátula. Utilizando el mismo papel, se vierte el detergente cuidadosamente dentro del matraz de aforo.
- III. El matraz es aforado hasta los 50 mL con agua destilada. Se agita para lograr la disolución completa del Alconox.
- IV. En caso de que la agitación manual no sea suficiente, se puede poner el matraz en baño de ultrasonido por aproximadamente 3 minutos.
- V. Posterior a su uso, lavar el matraz y espátula.

A.1.3. Lavado y activación de superficies

Materiales:

- Superficies de ITO cortadas
- Solución 1% Alconox
- Metanol P.A
- Acetona P.A
- Pinzas
- 3 frascos de tapa rosca
- Pistola con flujo de nitrógeno
- Voltímetro

Metodología:

- I. Las superficies de ITO ya cortadas son sumergidas en la solución de 1% Alconox dentro de uno de los frascos de tapa rosca previamente lavados y secados. El recipiente se lleva posteriormente a baño de ultrasonido por 10 minutos.
- II. Usando las pinzas, se trasladan las superficies a otro frasco de tapa rosca con metanol P.A dentro de él. Al igual que en el paso anterior, se lleva a baño de ultrasonido por 10 minutos.
- III. Nuevamente se trasladan las superficies al tercer frasco que contiene acetona P.A. Baño de ultrasonido por 10 minutos.
- IV. Se extraen las superficies del frasco y se secan con un flujo de nitrógeno presurizado. Las superficies secas se dejan en un lugar limpio y cubierto mientras se termina el secado de todas las muestras.
- V. Con ayuda de un voltímetro, se revisa que las superficies se encuentren con el lado recubierto de ITO hacia arriba. Dado que el ITO es conductor, el voltímetro indicará cuando exista conducción de corriente sobre la superficie.
- VI. Una vez verificado el paso anterior, las muestras se llevan a una lámpara de UV-Ozono por 3 minutos para su activación.
- VII. Ya terminado todo el procedimiento, las muestras se colocan en un lugar limpio y cubierto hasta que sean utilizadas cuidando que no se volteen. Los frascos utilizados se

lavan y se verifica que los equipos de baño de ultrasonido y lámpara UV-Ozono queden apagados y en orden.

A.2. Protocolo 2 de limpieza y activación

A.2.1. Lavado y activación de superficies

Materiales:

- Superficies de ITO cortadas (según procedimiento A.1.1.)
- Acetona P.A
- Agua destilada
- Isopropanol P.A
- Pinzas
- 3 frascos de tapa rosca
- Pistola con flujo de nitrógeno
- Voltímetro

Metodología:

- I. Las superficies de ITO ya cortadas son sumergidas en acetona P.A dentro de uno de los frascos de tapa rosca previamente lavados y secados. El recipiente se lleva posteriormente a baño de ultrasonido por 15 minutos.
- II. Usando las pinzas, se trasladan las superficies a otro frasco de tapa rosca con agua destilada. Se lleva a baño de ultrasonido por 5 minutos.
- III. Nuevamente se trasladan las superficies al tercer frasco que contiene isopropanol P.A. Baño de ultrasonido por 15 minutos.
- IV. Se realizan los mismos pasos descritos en los puntos IV y V del procedimiento A.1.3.
- V. Una vez verificado el paso anterior, las muestras se llevan a una lámpara de UV-Ozono por 5 minutos para su activación.
- VI. Ya terminado todo el procedimiento, las muestras se colocan en un lugar limpio y cubierto hasta que sean utilizadas cuidando que no se volteen. Los frascos utilizados se lavan y se verifica que los equipos de baño de ultrasonido y lámpara UV-Ozono queden apagados y en orden.

A.3. Funcionalización con SAMs

A.3.1. Extracción de APTES

Materiales:

- Frasco de APTES
- Jeringa con aguja
- Manguera con conectada a tubo de nitrógeno
- 2 agujas
- Parafilm

- Vial de 2 mL

Procedimiento:

- I. Se coloca una aguja en el extremo libre de la manguera conectada al tubo de nitrógeno, ajustando esta conexión con una banda de Parafilm para evitar fugas de gas.
- II. Abrir llave de flujo de nitrógeno del tubo y asegurar la salida del gas desde la aguja recién conectada en el paso I.
- III. Se abre el frasco de APTES y se inserta una aguja como se ve en la Figura A.1.a.
- IV. La aguja unida a la manguera de plástico se inserta también en el frasco de APTES.
- V. Utilizando la jeringa se extrae la cantidad de APTES requerido como se observa en la Figura A.1.b, el cual luego se traspara un vial limpio para ser usado cuando se necesite.
- VI. Se extrae la jeringa, luego la aguja conectada a la manguera y finalmente la aguja sola. El frasco de APTES se cubre con una lámina de Parafilm y luego se coloca su tapa.
- VII. El flujo de nitrógeno es cortado. Tanto la aguja unida a la manguera como la aguja sola del paso III son extraídas y limpiadas con acetona. La jeringa se desecha.

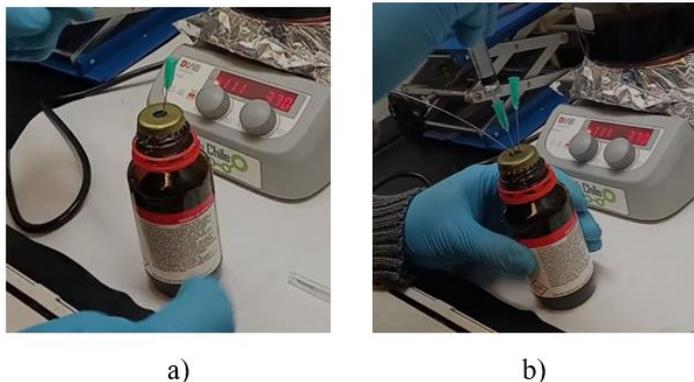


Figura A.1.- Extracción de APTES

A.3.2. Protocolo 1: Etanol calentado APTES 1% v/v

Materiales:

- Etanol P.A
- Superficies de ITO lavadas (según procedimiento A.2.1.)
- Frasco de vidrio
- Vaso precipitado 50 mL
- APTES 200 μ l
- Micropipeta de 200 μ L
- Micropipeta de 10 mL
- Flujo de nitrógeno
- 2 agujas
- Pinzas
- Pizeta con etanol P.A

Metodología:

- I. Dentro del vaso precipitado se vierte etanol P.A hasta aproximadamente la mitad del vaso.
- II. Utilizando una micropipeta de 10 mL, se extraen 10 mL de etanol P.A desde el vaso precipitado traspasándolos al frasco de vidrio. Esta operación se repite con la extracción de 8 mL más, teniéndose finalmente una cantidad de 18 mL de etanol P.A en el frasco de vidrio.
- III. Se extraen 200 µl de APTES con una micropipeta, posteriormente se vierten en el frasco de vidrio.
- IV. El frasco de vidrio con la solución de APTES y etanol es llevado a calentar hasta alcanzar los 60°C. Se conecta además un sistema de refrigeración con agua para impedir la evaporación de la solución.
- V. Al alcanzar la temperatura indicada, las muestras de ITO limpias y activadas deben ser sumergidas en la solución dentro del frasco de vidrio, asegurando que el lado recubierto con ITO esté hacia arriba y con el cuidado de que no se volteen en este procedimiento.
- VI. Se esperan 15 minutos desde el paso anterior, manteniendo la temperatura a 60°C.
- VII. Una vez cumplido el tiempo, el frasco se retira de la fuente de calor y el sistema de refrigeración, los cuales deben ser apagados. Las muestras se enjuagan cuidadosamente con etanol P.A contenido en la pizeta y luego se secan con flujo de nitrógeno.
- VIII. Las muestras se dejan en un lugar limpio y cubierto, con el lado recubierto de ITO hacia arriba.
- IX. El flujo de nitrógeno se corta cuando se han secado todas las muestras. La solución de SAM y etanol usada debe ser desechada en los lugares designados dentro del laboratorio. El frasco y vaso precipitado utilizados se lavan y secan. Las puntas de las micropipetas utilizadas se desechan.

A.3.3. Protocolo 2: Etanol calentado APTES 0,5% v/v

Materiales:

- Etanol P.A
- Superficies de ITO lavadas (según procedimiento A.2.1.)
- Frasco de vidrio
- Vaso precipitado 50 mL
- APTES 100 µl
- Micropipeta de 100 µL
- Micropipeta de 10 mL
- Flujo de nitrógeno
- 2 agujas
- Pinzas
- Pizeta con etanol P.A

Procedimiento:

- I. Dentro del vaso precipitado se vierte etanol P.A hasta aproximadamente la mitad del vaso.
- II. Utilizando una micropipeta, se extraen 19 mL de etanol P.A desde el vaso precipitado traspasándolos al frasco de vidrio.
- III. Se extraen 100 µl de APTES con una micropipeta, posteriormente se vierten en el frasco de vidrio.

IV. Se repiten los pasos IV a IX descritos en el procedimiento A.3.2.

A.3.4. Protocolo 3: Tolueno calentado 2h APTES 0,5% v/v

Materiales:

- Tolueno P.A
- Superficies de ITO lavadas (según procedimiento A.2.1)
- Frasco de vidrio
- Vaso precipitado 50 mL
- APTES 100 μ l
- Micropipeta de 100 μ L
- Micropipeta de 10 mL
- Flujo de nitrógeno
- Pinzas
- Pizeta con etanol P.A
- Placa Petri de vidrio

Procedimiento:

- I. Dentro del vaso precipitado se vierte tolueno P.A hasta aproximadamente la mitad del vaso.
- II. Utilizando una micropipeta, se extraen 19 mL de tolueno desde el vaso precipitado trasasándolos al frasco de vidrio.
- III. Se extraen 100 μ l de APTES con una micropipeta, posteriormente se vierten en el frasco de vidrio.
- IV. Las muestras de ITO limpias y activadas deben ser sumergidas en la solución dentro del frasco de vidrio, asegurando que el lado recubierto con ITO esté hacia arriba y con el cuidado de que no se volteen en este procedimiento.
- V. Previo a calentar la solución, esta debe ser expuesta a una atmósfera de nitrógeno bajo la cual permanecerá durante todo el experimento. Para esto, es necesario contar con una bomba de vacío y un suministro de nitrógeno conectados al frasco de vidrio con las muestras, además de verificar que la tapa del frasco y las salidas del sistema estén bien cerradas. Primero, se abre lentamente la línea conectada a la bomba por aproximadamente 5 segundos, posteriormente se cierra y se abre el suministro de nitrógeno por el mismo tiempo. Este ciclo se repite 3 veces.
- VI. La solución se lleva a calentar hasta alcanzar los 110°C y se activa un sistema de refrigeración con agua para evitar la evaporación del líquido. Las muestras permanecen en la solución por 2 horas.
- VII. Una vez cumplido el tiempo, el frasco se retira de la fuente de calor y el sistema de refrigeración, los cuales deben ser apagados. Las muestras se enjuagan cuidadosamente con etanol P.A contenido en la pizeta y luego se secan con flujo de nitrógeno.
- VIII. Las muestras secas se dejan sobre una placa Petri, la cual es cubierta con una lámina de aluminio con pequeños orificios.

- X. La placa se lleva a un horno a 100°C por 10 minutos. Por mientras, se desecha la solución de APTES y agua en los lugares designados dentro del laboratorio. El frasco y vaso precipitado utilizados se lavan y secan. Las puntas de las micropipetas utilizadas se desechan.
- XI. Terminado el paso anterior, la placa se saca del horno y las muestras son traspasadas a un lugar limpio y cubierto, con el lado recubierto de ITO hacia arriba.

A.3.5. Protocolo 4: Etanol sonicado APTES 0,5% v/v

Materiales:

- Etanol P.A
- Superficies de ITO lavadas (según procedimiento A.2.1)
- Frasco de tapa rosca 200 mL
- Vaso precipitado 50 mL
- APTES 100 µl
- Micropipeta de 100 µL
- Micropipeta de 10 mL
- Flujo de nitrógeno
- Pinzas de 30 cm.
- Pizeta con etanol P.A
- Pizeta con cloroformo
- Pizeta con agua destilada
- Placa Petri de vidrio

Procedimiento:

- I. Dentro del vaso precipitado se vierte etanol P.A hasta aproximadamente la mitad del vaso.
- II. Utilizando una micropipeta, se extraen 19 mL de etanol P.A desde el vaso precipitado trasasándolos al frasco de tapa rosca.
- III. Se extraen 100 µl de APTES con una micropipeta, posteriormente se vierten en el frasco de tapa rosca.
- IV. Con ayuda de las pinzas de 30 cm, se sumergen las muestras de ITO en la solución de SAM y etanol, asegurando que el lado recubierto con ITO esté hacia arriba y con el cuidado de que no se volteen en este procedimiento.
- V. El frasco tapado con las muestras dentro se lleva a baño de ultrasonido a temperatura ambiente por 30 minutos.
- VI. Las muestras son enjuagadas con cloroformo, etanol P.A y finalmente con agua destilada usando pizetas, posteriormente se secan con un flujo de nitrógeno.
- VII. Las muestras se dejan sobre una placa Petri, la cual es cubierta con una lámina de aluminio con pequeños orificios.
- XII. La placa se lleva a un horno a 115°C por 50 minutos. Por mientras, se desecha la solución etanol en los lugares designados dentro del laboratorio. El frasco y vaso precipitado utilizados se lavan y secan. Las puntas de las micropipetas utilizadas se desechan.
- XIII. Terminado el paso anterior, la placa se saca del horno y las muestras son traspasadas a un lugar limpio y cubierto, con el lado recubierto de ITO hacia arriba.

A.3.6. Protocolo 5: Agua calentada APTES 0,5%

Materiales:

- Agua destilada
- Superficies de ITO lavadas (según procedimiento A.2.1)
- Frasco de vidrio
- Vaso precipitado 50 mL
- APTES 100 μ l
- Micropipeta de 100 μ L
- Micropipeta de 10 mL
- Flujo de nitrógeno
- Pinzas
- Pizeta con agua destilada
- Placa Petri de vidrio

Procedimiento:

- I. Dentro del vaso precipitado se vierte agua destilada hasta aproximadamente la mitad del vaso.
- II. Utilizando una micropipeta, se extraen 19 mL de agua destilada desde el vaso precipitado trasasándolos al frasco de vidrio.
- III. Se extraen 100 μ l de APTES con una micropipeta, posteriormente se vierten en el frasco de vidrio.
- IV. El frasco de vidrio con la solución de SAM y agua es llevado a calentar hasta alcanzar los 95°C. Se conecta además un sistema de refrigeración con agua para impedir la evaporación de la solución.
- V. Al alcanzar la temperatura indicada, las muestras de ITO limpias y activadas deben ser sumergidas en la solución dentro del frasco de vidrio, asegurando que el lado recubierto con ITO esté hacia arriba y con el cuidado de que no se volteen en este procedimiento.
- VI. Se esperan 15 minutos desde el paso anterior, manteniendo la temperatura a 95°C.
- VII. Una vez cumplido el tiempo, el frasco se retira de la fuente de calor y el sistema de refrigeración, los cuales deben ser apagados. Las muestras se enjuagan cuidadosamente con agua destilada contenida en la pizeta y luego se secan con flujo de nitrógeno.
- VIII. Las muestras secas se dejan sobre una placa Petri, la cual es cubierta con una lámina de aluminio con pequeños orificios.
- XIV. La placa se lleva a un horno a 100°C por 20 minutos. Por mientras, se desecha la solución de agua en los lugares designados dentro del laboratorio. El frasco y vaso precipitado utilizados se lavan y secan. Las puntas de las micropipetas utilizadas se desechan.
- XV. Terminado el paso anterior, la placa se saca del horno y las muestras son trasasadas a un lugar limpio y cubierto, con el lado recubierto de ITO hacia arriba.

A.3.7. Protocolo 6: Etanol sonificado APTMS 2% v/v

Materiales:

- Etanol P.A
- Superficies de ITO lavadas (según procedimiento A.2.1.)
- Frasco de vidrio
- Vaso precipitado 50 mL
- APTMS 400 µl
- Micropipeta de 400 µL
- Micropipeta de 10 mL
- Flujo de nitrógeno
- Pinzas
- Placa Petri de vidrio

Procedimiento:

- I. Dentro del vaso precipitado se vierte etanol P.A hasta aproximadamente la mitad del vaso.
- II. Utilizando una micropipeta, se extraen 16 mL de etanol P.A desde el vaso precipitado trasasándolos al frasco de tapa rosca.
- III. Se extraen 400 µl de APTES con una micropipeta, posteriormente se vierten en el frasco de tapa rosca.
- IV. Se repiten los pasos I a XVIII descritos en el procedimiento A.3.5

A.3.8. Protocolo 7: Etanol calentado APTMS 0,5%

Materiales:

- Etanol P.A
- Superficies de ITO lavadas (según procedimiento A.2.1)
- Frasco de vidrio
- Vaso precipitado 50 mL
- APTMS 100 µl
- Micropipeta de 100 µL
- Micropipeta de 10 mL
- Flujo de nitrógeno
- Pinzas
- Pizeta con etanol P.A

Procedimiento:

- I. Dentro del vaso precipitado se vierte etanol P.A hasta aproximadamente la mitad del vaso.
- II. Utilizando una micropipeta, se extraen 19 mL de etanol P.A desde el vaso precipitado trasasándolos al frasco de vidrio.
- III. Se extraen 100 µl de APTMS con una micropipeta, posteriormente se vierten en el frasco de vidrio.

IV. Se repiten los pasos IV a IX descritos en el procedimiento A.3.2.

A.3.9. Protocolo 8: Agua calentada GAB 10mM

Materiales:

- Agua destilada
- Superficies de ITO lavadas (según procedimiento A.2.1.)
- Frasco de vidrio
- Matraz de aforo 25 mL
- GAB
- Espátula metálica
- Papel de filtro
- Flujo de nitrógeno
- Pinzas
- Pizeta con agua destilada
- Placa Petri de vidrio
- Balanza analítica

Procedimiento:

- I. Se realiza la calibración de la balanza analítica poniendo el papel de filtro sobre ella y tarando en cero.
- II. Se masan 0,2578 mg de GAB sobre el papel de filtro con ayuda de la espátula. Utilizando el mismo papel, se vierte la SAM cuidadosamente dentro del matraz de aforo.
- III. El matraz es aforado hasta los 25 mL con agua destilada. Se agita para lograr la disolución completa del GAB.
- IV. En caso de que la agitación manual no sea suficiente, se puede poner el matraz en baño de ultrasonido por aproximadamente 3 minutos.
- V. El contenido del matraz se vierte en el frasco de vidrio, el cual es llevado a calentar hasta los 95°C. Se conecta además un sistema de refrigeración con agua para impedir la evaporación de la solución.
- VI. Se repiten los pasos V a XVI del procedimiento A.3.6.

Anexo B: Protocolos de caracterización

B.1. Medición de ángulo de contacto

B.1.1. Medición de ángulo de contacto utilizando agua

Materiales:

- 1 superficie de ITO funcionalizada con SAMs de tamaño 7.5x10 mm
- 2 superficies de ITO funcionalizada con SAMs de tamaño 15x10mm
- Vial 20 mL con glicerol P.A Sigma Aldrich
- Vial 20 mL con diiodometano para síntesis Sigma Aldrich
- Vial 20 mL con agua destilada
- 1 jeringa tipo SY20 Krüss Scientific
- 2 jeringas tipo SY3601 Krüss Scientific
- 2 agujas tipo NE94 diámetro 0.512 mm KRÜSS Scientific
- 1 aguja tipo NE94 diámetro 1.852 mm KRÜSS Scientific
- Pinzas
- 1 toalla de papel Kimwipes de Kimtech
- *Drop Shape Analyzer-DSA25E* de KRÜSS Scientific
- Computador con software ADVANCE de KRÜSS Scientific

Procedimiento:

- I. Encender el equipo Drop Shape Analyzer, posteriormente encender el computador y abrir el programa ADVANCE.
- II. Seleccionar el método de medición *Sessile drop*.
- III. Se instala la jeringa SY20 en el equipo, colocando una de las agujas de diámetro 0.512 mm al final de esta. Centrar la jeringa junto a la aguja al medio de la plataforma de apoyo.
- IV. Calibrar la medición utilizando el diámetro de la aguja como referencia.
- V. Para mediciones de gota sésil se debe configurar el ángulo de la cámara del equipo en 3 mm de inclinación, lo que es equivalente a 2°.
- VI. Previo a llenar la jeringa con agua, en el cuadro de *Syringe & dosing* se debe seleccionar *Mode Flush* para asegurar que no quede aire dentro de esta. Posteriormente se coloca el vial con agua destilada bajo la jeringa asegurando que la aguja quede sumergida en el líquido.
- VII. Dentro del mismo cuadro anterior, cambiar la selección a *Mode Refill* y llenar hasta aproximadamente 40%. Cambiar a *Mode Drop* y configurar el volumen de la gota en 5 µl, adicionalmente en el cuadro de *Configure dosing* cambiar el tipo de líquido a *water*. Por otro lado, en el cuadro de *Analysis* elegir Young-Laplace como *Fitting method* y *Automatic baseline* en *Baseline*.

- VIII. Al final del cuadro de *Syringe & dosing* presionar *Make drop* las veces que sea necesario hasta que caiga la primera gota desde la aguja. Limpiar la gota con la toalla de papel y posicionar la una de las muestras de 15x10mm al centro de la plataforma de apoyo.
- IX. Acercando la aguja a la muestra en la plataforma, se presiona una única vez *Make drop* y se deposita la gota en la superficie de la muestra.
- X. En el cuadro *Live view* se aprecia la gota depositada y su ángulo de contacto detectado por el programa. Para capturar los datos mostrados, presionar el botón ubicado en la esquina inferior derecha del cuadro *Analysis*. Si ocurre que los ángulos mostrados en *Live view* no se ajustan a la forma de la gota, es posible cambiar al modo *Manual baseline* en *Fitting method* y posicionar manualmente la línea base de la gota en la imagen mostrada.
- XI. Limpiar la gota cuidadosamente utilizando la toalla de papel sin tocar la superficie para evitar contaminación. Utilizando las pinzas, mover levemente la superficie sobre la plataforma de forma tal que la aguja quede posicionada sobre otro sector de la muestra.
- XII. Repetir los pasos IX a XI en toda la superficie disponible evitando depositar las gotas en áreas de la superficie donde otras gotas ya han sido depositadas previamente.
- XIII. Sacar la muestra desde la plataforma. Dentro del cuadro de *Syringe & dosing* seleccionar *Mode Flush* para evacuar el líquido restante dentro de la jeringa. Extraer la aguja y la jeringa desde el equipo y guardar.
- XIV. Con el cursor apretar la flecha que se encuentra al final de la pantalla. En el cuadro de *Export* elegir *Excel* como *Output format* y guardar el archivo con los datos de la medición.
- XV. Cerrar ADVANCE, apagar el computador y apagar el equipo.

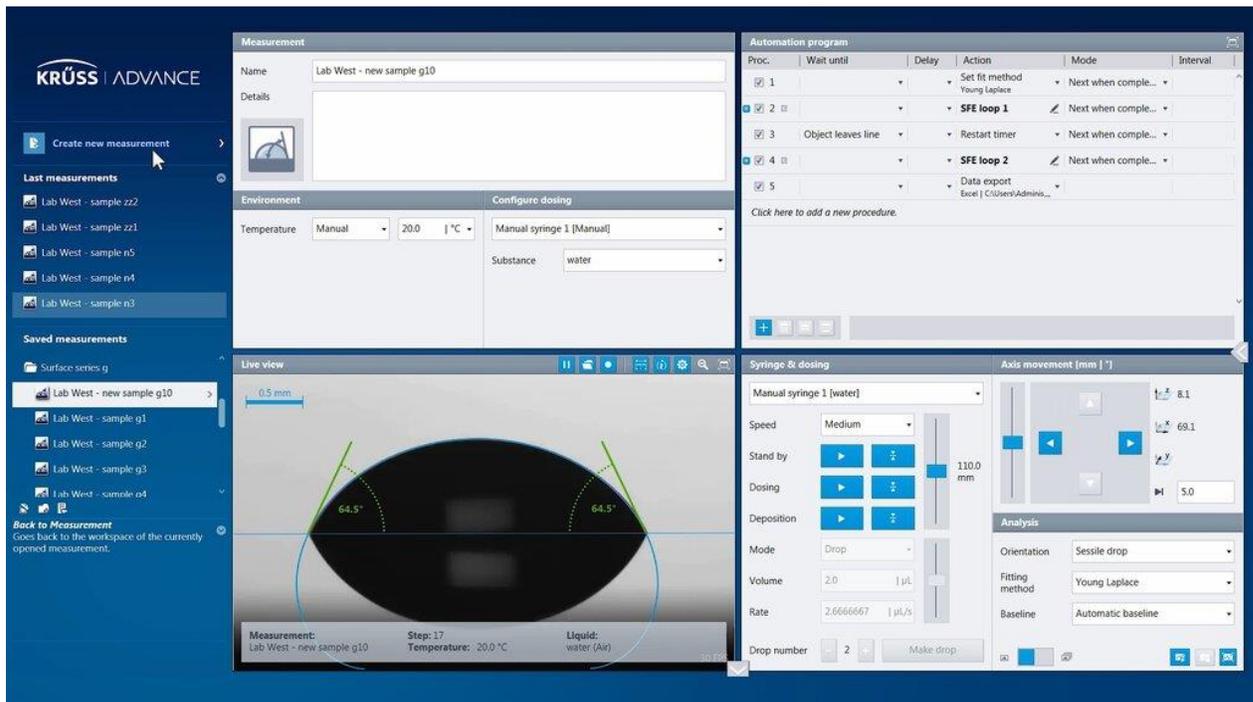


Figura B.1.- Interfaz de programa KRÜSS ADVANCE para Sessile drop (KRÜSS Scientific)

B.1.2. Medición del ángulo de contacto utilizando diiodometano

Materiales:

- 1 superficie de ITO funcionalizada con SAMs de tamaño 7.5x10 mm
- 2 superficies de ITO funcionalizada con SAMs de tamaño 15x10mm
- Vial 20 mL con glicerol P.A Sigma Aldrich
- Vial 20 mL con diiodometano para síntesis Sigma Aldrich
- Vial 20 mL con agua destilada
- 1 jeringa tipo SY20 Krüss Scientific
- 2 jeringas tipo SY3601 Krüss Scientific
- 2 agujas tipo NE94 diámetro 0.512 mm KRÜSS Scientific
- 1 aguja tipo NE94 diámetro 1.852 mm KRÜSS Scientific
- Pinzas
- 1 toalla de papel Kimwipes de Kimtech
- *Drop Shape Analyzer-DSA25E* de KRÜSS Scientific
- Computador con software ADVANCE de KRÜSS Scientific

Procedimiento:

- I. Repetir los pasos I a VII del protocolo B.1.1. Medición del ángulo de contacto utilizando agua, cambiando en el paso III la utilización de una jeringa SY3601 en vez de SY20 y uso de diiodometano como líquido de medición en vez de agua.
- II. Al final del cuadro de *Syringe & dosing* presionar *Make drop* las veces que sea necesario hasta que caigan las primeras gotas desde la aguja. Limpiar la gota con la toalla de papel y posicionar la una de las muestras de 7.5x10mm al centro de la plataforma de apoyo.
- III. Acercando la aguja a la muestra en la plataforma, se presiona una única vez *Make drop* y se depositan las gotas provenientes de la aguja en la superficie de la muestra. Cabe mencionar que, a diferencia del agua o el glicerol, al presionar *Make drop* se obtendrán de 4 a 5 pequeñas gotas de diiodometano que deberán ser depositadas en el mismo punto sobre la superficie.
- IV. Repetir pasos X a XV descritos en el protocolo B.1.1. Medición del ángulo de contacto utilizando agua.

B.1.3. Medición de ángulo de contacto utilizando glicerol

Materiales:

- 1 superficie de ITO funcionalizada con SAMs de tamaño 7.5x10 mm
- 2 superficies de ITO funcionalizada con SAMs de tamaño 15x10mm
- Vial 20 mL con glicerol P.A Sigma Aldrich
- Vial 20 mL con diiodometano para síntesis Sigma Aldrich

- Vial 20 mL con agua destilada
- 1 jeringa tipo SY20 Krüss Scientific
- 2 jeringas tipo SY3601 Krüss Scientific
- 2 agujas tipo NE94 diámetro 0.512 mm KRÜSS Scientific
- 1 aguja tipo NE94 diámetro 1.852 mm KRÜSS Scientific
- Pinzas
- 1 toalla de papel Kimwipes de Kimtech
- *Drop Shape Analyzer-DSA25E* de KRÜSS Scientific
- Computador con software ADVANCE de KRÜSS Scientific