

Implementación de sistema de plasma para la modificación y limpieza de superficies

Tesis presentada en cumplimiento parcial de los requisitos para obtener el título de

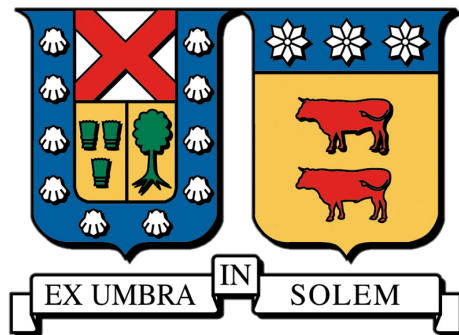
Licenciado en Ciencias
Mención Física

por

Kevin Rojas

Profesor Guía: **Dr. Tomás Corrales**

Comité Evaluador: **Dra. Valeria del Campo**
Dr. Gonzalo Avaria



Universidad Técnica
Federico Santa María
Valparaíso, Chile

Agosto, 2023

Este trabajo esta dedicado a mi padre y mi madre, por su constante apoyo en esta importante etapa de mi formación como persona. Deseo incluir también a mis abuelas Bella y Victorina, y a mi tío Mariano, quienes no pudieron llegar a ver este proyecto.

AGRADECIMIENTOS

La primera palabra obviamente es para agradecer a mi familia. Mi madre, padre, hermano, primos y primas han sido un gran soporte desde el inicio hasta el fin de este proceso educacional. Aunque no se refleje en persona, les tengo mucho aprecio y les doy las gracias por estar ahí siempre.

También quiero mostrar mi gratitud al círculo cercano de amigos y conocidos que me dio todo su apoyo durante la etapa universitaria, sobre todo en los momentos difíciles. Primero, al grupo de personas con los que compartí casa durante estos años viviendo en Valparaíso, entre ellos Mateo, Matías, Juan, Sebastián, Michel y muchos otros. Luego están los amigos que hicieron presencia de manera online durante los años, siendo los más importantes de esta comunidad ESCAIVLOC. Por último, y aclarando que no está en orden de importancia, los compañeros de generación de Física que se convirtieron en amigos, Benjamín, Felipe y José.

Quiero agradecer al profesor que me guió en este proceso, donde finalmente puse en práctica los conocimientos adquiridos, el Dr. Tomás Corrales. El profesor Tomás me ha mostrado la pasión que tiene por el conocimiento y, aunque falles, debes seguir intentándolo. Siempre estuvo presente si me sentía desanimado por algún experimento fallido o algún instrumento roto. Es gracias a sus ganas de aprender y probar cosas nuevas que este proyecto de investigación fue posible. Espero que, aunque nuestros caminos se separen, siga contando con su apoyo y conocimiento.

Deseo expresar mi agradecimiento a los compañeros de laboratorio Sebastián Veliz y Diego Jaramillo, que fueron con quienes empecé a trabajar junto al profesor Tomás. Siempre demostraron ganas de colaborar e hicieron del SPM Lab un gran lugar para trabajar. Me gustaría dar las gracias también a la Dra. Valeria Del Campo, por abrirnos las puertas de su laboratorio para llevar a cabo nuestra investigación.

Finalmente, quiero agradecer a quienes me motivaron a seguir el camino de la ciencia. A pesar de no tener buenos profesores de Física, Biología y Química en el colegio, siempre me gustaron los temas relacionados con la ciencia y tecnología, el ‘por qué’ de las cosas. Sin embargo, al ver estos temas en la televisión ni en los diarios, pensaba que si estudiaba una carrera científica nunca iba a prosperar. Fueron las tardes viendo vídeos de divulgadores científicos, como CdeCiencia y QuantumFracture, los que me animaron a estudiar lo que me gustaba, la ciencia.

Este trabajo de investigación fue apoyado por ANID, a través del proyecto Fondecyt Regular 1211901 “*Multiscale Mechanical Properties of Hygroscopic Nanofibers*”.

ABSTRACT

We investigated the effects of various cleaning treatments, including exposure to argon plasma, on the wettability and surface topography of glass and silicon samples. The contact angle and surface roughness were measured by sessile drop goniometry and atomic force microscopy, respectively. A significant decrease in the contact angle of both materials was observed after being treated with argon plasma, while the roughness in the samples treated with argon plasma experienced minimal variations, less than 2 nm. In the silicon samples, drastic changes in the topography were not observed, while in the glass, the transition to a more uniform surface is notorious. Superhydrophilic behavior is achieved in both materials, i.e., an apparent contact angle of 0° . The results allow us to see that the effectiveness and control of the treatment with plasma are superior to that of ultrasonic and isopropanol cleaning. Additionally, it was observed that the wettability is directly proportional to the power of the argon plasma used. Possible ideas for future projects are discussed, which include plasma parameters not analyzed in this present work, e.g., gas type and pressure.

Keywords: Glass; Silicon; Plasma; Wettability; Roughness; Goniometry; Atomic force microscopy

RESUMEN

Investigamos los efectos de varios tratamientos de limpieza, incluida la exposición al plasma de argón, sobre la mojabilidad y la topografía de la superficie de muestras de vidrio y silicio. El ángulo de contacto y la rugosidad de la superficie se midieron mediante goniometría de gota sésil y microscopía de fuerza atómica, respectivamente. Se observó una disminución significativa en el ángulo de contacto de ambos materiales después de ser tratados con plasma de argón, mientras que la rugosidad en las muestras tratadas con plasma de argón experimentó variaciones mínimas, menores a 2 nm. En las muestras de silicio no se observaron cambios drásticos en la topografía, mientras que en el vidrio es notoria la transición a una superficie más uniforme. Se logra un comportamiento superhidrofílico en ambos materiales, es decir, un ángulo de contacto aparente de 0° . Los resultados nos permiten ver que la eficacia y el control del tratamiento con plasma son superiores al de la limpieza ultrasónica y con isopropanol. Adicionalmente, se observó que la mojabilidad es directamente proporcional a la potencia del plasma de argón utilizado. Se discuten posibles ideas para proyectos futuros, que incluyen parámetros de plasma no analizados en este trabajo actual, por ejemplo, tipo de gas y presión.

Palabras clave: Vidrio; Silicio; Plasma; Mojabilidad; Rugosidad; Goniometría; Microscopía de Fuerza Atómica

Índice general

Agradecimientos

1. Introducción	3
1.1. Motivación	3
1.2. Materiales	4
1.2.1. Vidrio de borosilicato	4
1.2.2. Silicio	5
1.2.3. Caracterización	5
1.3. Antecedentes Experimentales	7
1.3.1. Limpieza Ultrasónica	7
1.3.2. Plasma	8
1.3.3. Ángulo de Contacto	10
1.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica	11
1.3.5. Rugosidad	13
1.4. Objetivos e hipótesis	13
2. Metodología Experimental	15
2.1. Limpieza de Muestras	15
2.2. Caracterización de Muestras	18
2.2.1. Tensiómetro	18
2.2.2. AFM	20
3. Resultados y análisis	22
3.1. Análisis de variación de ángulo de contacto en láminas portaobjetos	22
3.2. Análisis de variación de ángulo de contacto y rugosidad en láminas cubreobjetos y silicio	24
3.3. Análisis de variación de ángulo de contacto y rugosidad en silicio tratado con plasma a distintas potencias	29
4. Conclusiones y proyecciones futuras	31
Referencias	37

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

En el ámbito científico y tecnológico, la modificación y limpieza de superficies de materiales, sobre todo a pequeña escala, han adquirido una importancia significativa. La optimización de las propiedades superficiales juega un papel crucial en el rendimiento y la funcionalidad de diversos materiales y dispositivos, como, por ejemplo, los paneles solares^[1]. En este contexto, los sistemas de plasma se han convertido en una herramienta ampliamente utilizada y prometedora para llevar a cabo la modificación y limpieza de superficies en la física de sólidos y la nanotecnología.

La limpieza efectiva de las superficies es fundamental en aplicaciones científicas e industriales, ya que la presencia de contaminantes y residuos puede perjudicar el rendimiento y la vida útil de los materiales y dispositivos^[2]. Los tratamientos de limpieza basados en plasma ofrecen la posibilidad de eliminar eficientemente estos contaminantes y mejorar la calidad de las superficies^{[3][4]}. Además, estos tratamientos también permiten la modificación de superficies^[5]. Mediante la alteración de la topografía, la química y otras características de la superficie, es posible lograr mejoras significativas en la adhesión^[6], la biocompatibilidad^[7], entre otras propiedades relevantes.

La limpieza con plasma aparece como una buena alternativa gracias a su precisión y efectividad en superficies complejas y de forma irregular, llegando a áreas que otros métodos no pueden alcanzar adecuadamente^[8]. Además, casi cualquier material puede tratarse con plasma, lo que le permite ser utilizado en distintas áreas de la ciencia e industria. Como mencionamos antes, otra ventaja que posee es la capacidad de ajustar los parámetros del plasma antes del tratamiento, como la composición gaseosa, la potencia y la duración, para adaptarse a diferentes materiales y lograr resultados más específicos. A diferencia de muchos otros tratamientos de limpieza, el plasma es un método de limpieza en seco, lo que elimina la necesidad de líquidos, facilitando la manipulación y el proceso de limpieza. Sumado a esto, el tratamiento con plasma tiene un bajo impacto medioambiental^[9]. En esta investigación se estudiaron muestras de vidrio y silicio de distintos tamaños. Más específicamente, se midieron experimentalmente valores del ángulo de contacto formado en las superficies y su respectiva rugosidad, y cómo estos valores varían para distintos parámetros de limpieza. El ángulo de contacto fue medido con

un tensiómetro óptico. Por otra parte, para obtener los valores de rugosidad de las superficies tratadas se analizaron imágenes obtenidas por medio de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

1.2. Materiales

La ciencia de materiales es un campo multidisciplinario que estudia los conocimientos fundamentales sobre las propiedades físicas macroscópicas de los materiales y los aplica en varias áreas de la ciencia y la ingeniería, consiguiendo que estos puedan ser utilizados en obras, máquinas y herramientas diversas, o convertidos en productos necesarios o requeridos por la sociedad. Incluye elementos de la química y física, así como de varias ingenierías, medicina, biología y ciencias ambientales. Históricamente, el desarrollo y la evolución de las sociedades han estado íntimamente vinculados a la capacidad de sus miembros para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. Hace relativamente poco tiempo la ciencia empezó a comprender la relación entre la microestructura de los materiales y sus propiedades. Este conocimiento adquirido en los últimos años, ha capacitado a los científicos para modificar o adaptar las características de los materiales. Actualmente los adelantos electrónicos más sofisticados se basan en los materiales semiconductores, como el silicio y el germanio.

A pesar de los grandes progresos en el conocimiento y en el desarrollo de los materiales, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especializados, sobre todo considerando la atención mediática puesta en la nanociencia en la actualidad.

1.2.1. Vidrio de borosilicato

El vidrio ha sido un material crucial en la historia de la humanidad y ha tenido un impacto significativo en áreas como la ciencia, la exploración, la industria y la arquitectura^{[10][11]}. Es un material amorfo y transparente que se obtiene mediante la fusión de arena de sílice y otros componentes a altas temperaturas. Su amplia gama de aplicaciones se debe a su combinación de propiedades, como transparencia óptica, resistencia mecánica, aislamiento eléctrico y químico, y facilidad de moldeado. El vidrio ha sido fundamental en la evolución de la tecnología y la civilización humana por varias razones. La invención de los microscopios y los telescopios, ambos basados en lentes de vidrio, ha revolucionado nuestra comprensión del mundo microscópico y astronómico.

El vidrio borosilicatado, utilizado en este trabajo, tiene una amplia variedad de usos, desde equipos de laboratorio hasta utensilios de cocina, y es un componente de dispositivos médicos implantables^[12]. Prácticamente todo el instrumental de laboratorio moderno está fabricado con vidrio de borosilicato. Es una opción superior en comparación con otros tipos de vidrio debido a su gran resistencia a cambios de temperatura, durabilidad, alta resistencia a agentes químicos, bajo coeficiente de expansión térmica, entre otras^[13].

En general, el vidrio ha sido clave en el desarrollo de tecnologías modernas. Su versatilidad, transparencia y resistencia hacen al vidrio un material perfecto para la fabricación de dispositivos electrónicos, como pantallas de teléfonos móviles y

paneles solares, así como en la producción de fibra óptica, que es vital para las comunicaciones de datos a larga distancia.

En años recientes, se ha investigado el rendimiento del vidrio en aplicaciones relacionadas con la energía eléctrica, como celdas solares y baterías^{[14][15]}. Adicionalmente, se han propuesto e investigado implantes de vidrio bioactivo que promueven la regeneración ósea y la integración con tejidos biológicos^[16].

Desde ahora en adelante, cuando mencionemos el termino “vidrio” nos estaremos refiriendo al vidrio de borosilicato utilizado.

1.2.2. Silicio

El silicio es uno de los elementos más ampliamente utilizados en el ámbito tecnológico debido a sus propiedades únicas y su abundancia en la corteza terrestre. Es un material semiconductor, lo que significa que tiene la capacidad de controlar el flujo de corriente eléctrica en dispositivos electrónicos. Es empleado extensamente para la fabricación de chips y dispositivos electrónicos, como microprocesadores, memorias, transistores y sensores. Su capacidad como semiconductor confiable y estable lo convierte en el material preferido para la construcción de componentes electrónicos de alta calidad y rendimiento. Sumado a esto, si consideramos su resistencia a condiciones ambientales adversas y al envejecimiento^{[17][18]}, junto a su alta adaptabilidad, el silicio se convierte es un material muy valioso.

La investigación en silicio es de vital importancia por diferentes razones. En primer lugar, el silicio ha sido la columna vertebral de la industria de los semiconductores durante décadas, y su estudio continuo es esencial para mejorar y desarrollar nuevos dispositivos y tecnologías. La miniaturización de los componentes electrónicos, la mejora de la eficiencia energética y el aumento de la capacidad de procesamiento son solo algunos de los desafíos que requieren una investigación constante. Además, el silicio es un material versátil y se utiliza en diversas aplicaciones más allá de los semiconductores. Por ejemplo, se emplea en la fabricación de celdas solares fotovoltaicas para la generación de energía solar^{[19][20]}. También se utiliza en la producción de sensores de presión, acelerómetros y otros dispositivos en la industria de la tecnología de sensores^[21]. En el último tiempo, se ha postulado el uso del silicio para la fabricación de biosensores, administración de fármacos, ingeniería de tejidos, remoción y filtración de contaminantes del agua, entre otras aplicaciones en el área médica, biológica y medioambiental^{[22][23][24][25]}.

1.2.3. Caracterización

Existen varias técnicas y métodos de caracterización utilizados para estudiar y analizar las propiedades de los materiales. Estas nos entregan información sobre la composición química, la estructura cristalina y las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas, entre otras características del material. En este estudio se han hecho análisis de mojabilidad y de topografía en las superficies de materiales.

Mojabilidad (o humectabilidad)

La mojabilidad de un material se refiere a la medida en que un líquido puede extenderse o mojar una superficie sólida. La mojabilidad depende de las fuerzas intermoleculares de los materiales en contacto; las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido provocan que el líquido se extienda por la superficie, mientras que las cohesivas del líquido hacen que este se abulte y tienda a evitarla. La mojabilidad de un material se puede determinar a partir del ángulo que el líquido forma en la superficie de contacto con el sólido, denominado ángulo de contacto; a menor ángulo de contacto, mayor mojabilidad.

Podemos clasificar los materiales según su mojabilidad (Ver Figura 1.1), basándonos en el ángulo de contacto que presentan^{[26][27]}:

Superhidrofóbico (ángulo mayor a 150°): A veces denominado ‘efecto Loto’. Una gota que golpea este tipo de superficies puede llegar a rebotar completamente, como una pelota elástica. Estas superficies pueden exhibir propiedades repelentes y ser autolimpiables.

Hidrofóbico (ángulo entre 90° y 150°): En estos materiales y en los superhidrofóbicos, la humectación de la superficie es desfavorable, por lo que el fluido minimizará el contacto con la superficie. El fluido formará una gota compacta en estas superficies. Ejemplos de materiales hidrofóbicos son los recubrimientos o superficies que no permiten la adherencia del agua.

Hidrofílico (ángulo entre 5° y 90°): La humectación de la superficie es favorable, y el fluido se extenderá por una amplia zona de la superficie. Las superficies hidrófilas pueden utilizarse en aplicaciones biomédicas, de filtración y muchas otras.

Superhidrofílico (ángulo menor a 5°): El material se acerca o presenta mojabilidad perfecta, fenómeno también llamado *complete wetting*.

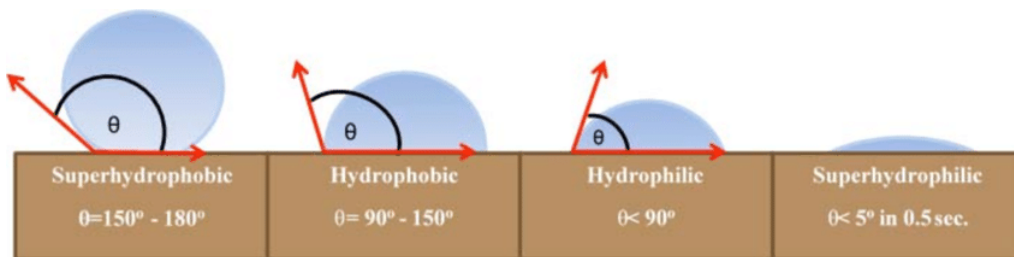


Figura 1.1: Vista esquemática de superficies superhidrofílicas, hidrofílicas, hidrofóbicas y superhidrofóbicas. Imagen obtenida desde Alharbi, A. R., Alarifi, I. M., Khan, W. S., & Asmatulu, R. (2016). “Highly hydrophilic electrospun polyacrylonitrile/polyvinylpyrrolidone nanofibers incorporated with gentamicin as filter medium for dam water and wastewater treatment”. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 5(2), 38-56.

Es importante destacar que existen factores adicionales que influyen en el comportamiento de la mojabilidad de un material, como la tensión superficial y las interacciones intermoleculares. Estos no son analizados en el presente trabajo.

Topografía

La topografía de un material se refiere a las características de su superficie en términos de su forma y textura. El análisis de la topografía de un material es fundamental para comprender y evaluar diversas propiedades y comportamientos de la superficie. Esta información es especialmente clave en la definición de la aplicación final a la que se destina el material. Este análisis también permite evaluar la calidad y uniformidad de la superficie de un material. Puede revelar la presencia de defectos, irregularidades o imperfecciones que pueden afectar negativamente el rendimiento o la funcionalidad del material. Al comprender la manera en que la topografía de nuestro material cambia, ya sea debido al paso del tiempo (envejecimiento) o como consecuencia de diferentes procesos de tratamiento, podemos avanzar hacia la optimización de sus características superficiales para aplicaciones más específicas.

Algunas de las técnicas comunes utilizadas para analizar la topografía de un material incluyen microscopía electrónica de barrido, microscopía de efecto túnel, microscopía de fuerza atómica, perfilometría, entre otras. A través estas, podemos obtener datos como la rugosidad, la adherencia, la fricción, la lubricación y la resistencia de la superficie.

En la siguiente subsección, trataremos temas y conceptos cuyo conocimiento previo son importantes para una mejor comprensión de la metodología seguida en este proyecto.

1.3. Antecedentes Experimentales

1.3.1. Limpieza Ultrasónica

La limpieza ultrasónica es una técnica utilizada para limpiar y descontaminar objetos mediante el uso de ondas sonoras de alta frecuencia. Consiste en llenar un tanque con un líquido adecuado para el proceso de limpieza. Luego, se coloca el objeto que se va a limpiar dentro del tanque, sumergiéndolo completamente en el líquido. El dispositivo contiene un generador, que produce una corriente eléctrica de alta frecuencia, la cual es dirigida a un transductor piezoeléctrico, que convierte la energía eléctrica en vibraciones mecánicas de alta frecuencia (generalmente entre 20 y 40 kHz). Estas vibraciones se propagan a través del líquido de limpieza en forma de ondas ultrasónicas. Las ondas ultrasónicas generan un fenómeno llamado cavitación^[28]. La cavitación consiste en la formación y colapso de pequeñas burbujas de vacío en el líquido. Durante el colapso de estas burbujas, se generan rápidos impulsos de alta presión y temperatura localizada, creando microscópicas implosiones y agitación en el líquido. Esto provoca la eliminación de partículas y contaminantes de la superficie del objeto.

En la Figura 1.2 se puede ver la técnica de limpieza ultrasónica utilizada en este trabajo. Consiste en sumergir parcialmente un recipiente de vidrio, que contiene un solvente y la pieza que se quiere limpiar, en un tanque ultrasónico lleno de agua hasta una profundidad determinada. Las vibraciones se transmiten o ‘acoplan’ al solvente a través de las paredes del recipiente secundario y, a su vez, a la superficie del sustrato a través del solvente.

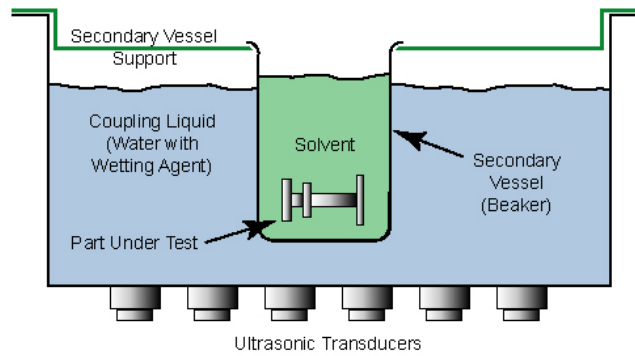


Figura 1.2: Disposición para la limpieza de piezas mediante un recipiente secundario que contiene solvente activado por un limpiador ultrasónico a través de un agente de acoplamiento. Imagen obtenida desde <https://techblog.ctgclean.com/2011/08/is-it-clean-particles-harvesting-particles-for-evaluation-2/>.

1.3.2. Plasma

Cuando hablamos de plasma, nos referimos a un gas al cual se le suministra tanta temperatura y/o energía, que sus átomos comienzan a perder electrones de sus capas externas, dejando un conjunto de partículas libres, cargadas positiva y negativamente, que se mueven en direcciones aleatorias. En la mayoría de los casos, solo una pequeña fracción de los átomos está ionizada, como en los plasmas utilizados en el procesamiento de materiales, donde solo se ioniza entre un 1 % y un 10 % del gas, mientras que el resto permanece en forma de átomos neutros o moléculas^[29]. Estos son considerados como plasmas “fríos”. Sin embargo, en investigaciones de alta temperatura (que alcanzan las decenas de miles de grados Celsius), como la fusión nuclear, los plasmas se ionizan completamente^[29].

Un plasma se genera aplicando una corriente eléctrica a través de un gas o fluido dieléctrico. La diferencia de potencial y el campo eléctrico subsiguiente atraen los electrones hacia el electrodo positivo (ánodo) y los iones positivos hacia el electrodo negativo (cátodo). Al aumentar la tensión, el gas sufre una ruptura eléctrica, transformándose de aislante a conductor. Este proceso implica colisiones entre electrones y átomos de gas, lo que da lugar a la creación de más iones y electrones. El número de partículas cargadas aumenta rápidamente debido a un camino libre medio pequeño en el gas. El aporte de energía es esencial para la generación y sostenibilidad del plasma, y existen varios métodos para su producción^[30].

En el área de procesamiento de materiales, específicamente, hay dos métodos de generación de plasma que son comúnmente usados: las descargas a baja presión y descargas de arco a alta presión^[31]. Este último método es utilizado en la industria metalúrgica, para suministrar calor al sustrato, por ejemplo, para fundir, sintetizar o evaporar materiales. Como este trabajo va enfocado a tratamiento de superficies a pequeña escala, nos centramos en las descargas a baja presión. En la Figura 1.3b se muestra esquemáticamente una descarga sencilla.

Las descargas a baja presión descomponen los gases de alimentación en iones positivos y reactivos químicos, precursores de deposición, etc., que fluyen y reaccionan física o químicamente con el sustrato. El rango de presión para el gas en estos

procesos va desde 1 [mTorr] hasta 1 [Torr] ($1 \text{ [atm]} = 760 \text{ [Torr]}$)^[31]. Entre los

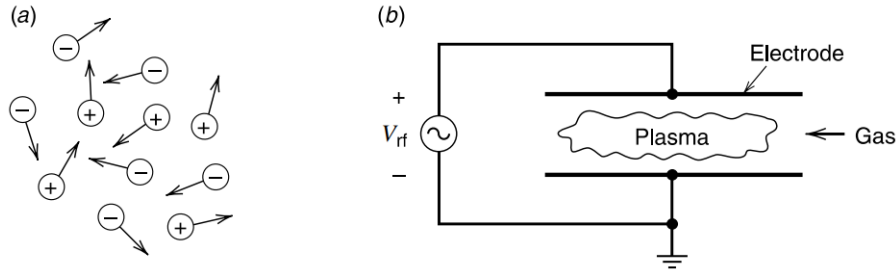


Figura 1.3: Vista esquemática de (a) un plasma y (b) una descarga. Imagen obtenida desde “Principles of plasma discharges and materials processing”. Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (1994). MRS Bulletin, 30(12), 899-901.

plasmas generados a baja presión se encuentran el plasma acoplado capacitivamente (CCP) y plasma acoplado inductivamente (ICP). Ambos generan el plasma haciendo uso de una fuente de poder RF (radiofrecuencia). Se diferencian en la configuración del reactor que utilizan para la producción del plasma. El mecanismo en un reactor ICP consiste en una bobina enrollada en torno a la cámara, alrededor de la cual, al pasar corriente eléctrica, se crea un campo magnético variable, que a su vez genera el campo eléctrico que produce plasma. Estos reactores están libres de contaminantes ya que la inducción se lleva a cabo desde fuera de la cámara de reacción^[32] (ver Figura 1.4). En el reactor CCP, se colocan dos electrodos metálicos en paralelo, uno conectado a la fuente de alimentación y el otro conectado a tierra (configuración similar a un capacitor)^[33]. Este reactor funciona tal como se comentaba al principio de esta sección. Entre las placas paralelas (ánodo y cátodo) se genera un campo eléctrico, los átomos del gas liberan electrones, que son acelerados por el campo RF y terminan ionizando el gas mediante colisiones. Los reactores CCP se utilizan ampliamente para el grabado por plasma en las industrias de microfabricación y fabricación de circuitos integrados^{[34][35]}.

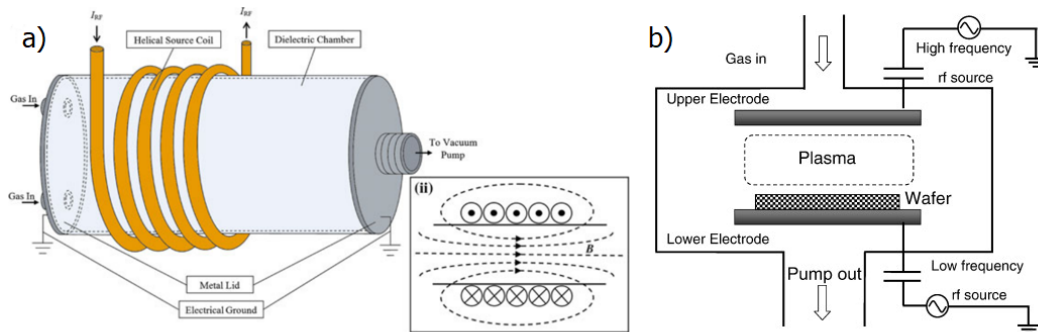


Figura 1.4: Configuración de electrodos para diseños de reactores a) ICP y b) CCP. Imágenes adaptadas de Jayapalan et al. (2017). “Radio Frequency Planar Inductively Coupled Plasma: Fundamentals and Applications”. Plasma Science and Technology for Emerging Economies: An AAAPT Experience, 527-591 y Liu et al. (2012). “An overview of diagnostic methods of low-pressure capacitively coupled plasmas”. Thin solid films, 521, 141-145.

1.3.3. Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto es una medida cuantitativa de la mojabilidad de un sólido por un líquido. Se define geométricamente como el ángulo formado por un líquido en el límite trifásico donde se cruzan un líquido, un gas y un sólido. La conocida ecuación de Young describe el equilibrio en el contacto trifásico de sólido, líquido y gas.

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_Y \quad (1.1)$$

Las energías interfaciales sólido-gas γ_{SG} , sólido-líquido γ_{SL} y líquido-gas γ_{LG} , determinan el ángulo de contacto de equilibrio, muchas veces denominado ángulo de contacto de Young θ_Y . La ecuación de Young supone que la superficie es ideal, es decir, es químicamente homogénea y topográficamente lisa. Esto no es cierto en el caso de las superficies reales, que en lugar de tener un único valor de ángulo de contacto de equilibrio presentan una variedad de ángulos de contacto.

En la Figura 1.5 se puede observar una gota sobre dos superficies distintas. En la superficie ideal se aplica la ecuación de Young y el ángulo de contacto medido es igual al ángulo de contacto de Young. Por otra parte, en una superficie real, el ángulo de contacto real es el ángulo entre la tangente a la interfaz líquido-vapor y la superficie local real del sólido. Sin embargo, el ángulo de contacto medido (aparente) es el ángulo entre la tangente a la interfaz líquido-vapor y la línea que representa la superficie aparente del sólido, vista macroscópicamente. Los valores del ángulo de contacto real y aparente pueden desviarse sustancialmente entre sí.

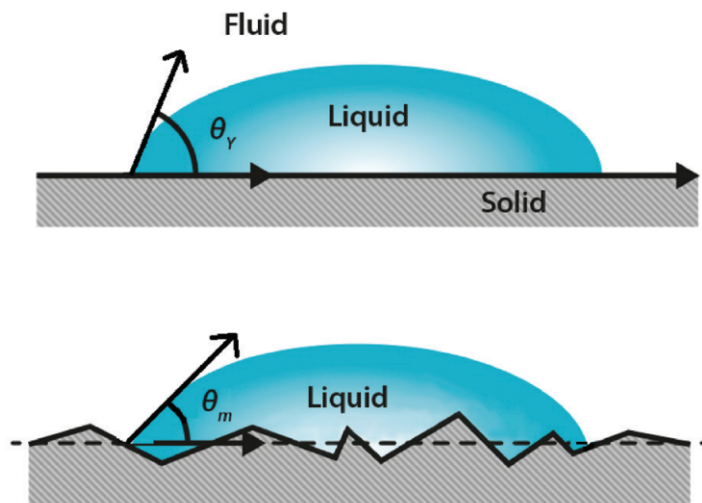


Figura 1.5: (a) Ángulo de contacto en una superficie ideal (Young). (b) Ángulo de contacto aparente o medido en una superficie rugosa (Wenzel). Imagen obtenida desde <https://cdn2.hubspot.net/hubfs/516902/Pdf/Attension/Tech%20Notes/AT-TN-07-Surface-roughness-CA-wettability.pdf>.

Existen varios métodos para la medición de ángulo de contacto. Algunos de estos son el método de la gota sésil estática y de la gota sésil dinámica. El enfoque más común es el método de la gota sésil estática, donde el ángulo de contacto se calcula promediando el ángulo de contacto de dos puntos diametralmente opuestos en una

gota sésil. Estos ángulos suelen medirse directamente construyendo una tangente a la gota en el punto trifásico, o indirectamente mediante el análisis de la forma de la gota (goniometría). Esto último se logra con un goniómetro, cuyos elementos básicos incluyen una fuente de luz, una superficie para muestras, una lente y un dispositivo de captura de imágenes. Utilizando análisis computacional, se logra generar datos coherentes del ángulo de contacto a partir del perfil de la gota. Los ángulos de contacto que se forman dependen de varios factores, como las propiedades termodinámicas del líquido y la superficie, la forma en que el líquido entra en contacto con la superficie, si existe alguna interacción dependiente del tiempo entre el líquido y la superficie sólida, y de la topografía de la superficie. La relación entre la rugosidad y la mojabilidad ya fue definida por Wenzel^[36], a través de la expresión

$$\cos \theta_m = r \cos \theta_Y, \quad (1.2)$$

donde θ_m es el ángulo de contacto medido, θ_Y es el ángulo de contacto de Young y r es el coeficiente de rugosidad. El coeficiente de rugosidad se define como la razón entre la superficie sólida real y la proyectada ($r = 1$ para una superficie lisa y $r > 1$ para una superficie rugosa).

1.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de microscopía de barrido que utiliza una punta extremadamente fina para explorar la topografía y entregar imágenes de una muestra a nivel nanométrico. A diferencia de los microscopios ópticos, que utilizan luz visible u otras formas de radiación electromagnética para generar imágenes, la microscopía de fuerza atómica se basa en la interacción física entre la punta del microscopio y la superficie de la muestra. Estas interacciones generan cambios en la posición de la punta, que se detectan y se utilizan para construir una imagen de la topografía de la muestra^[37].

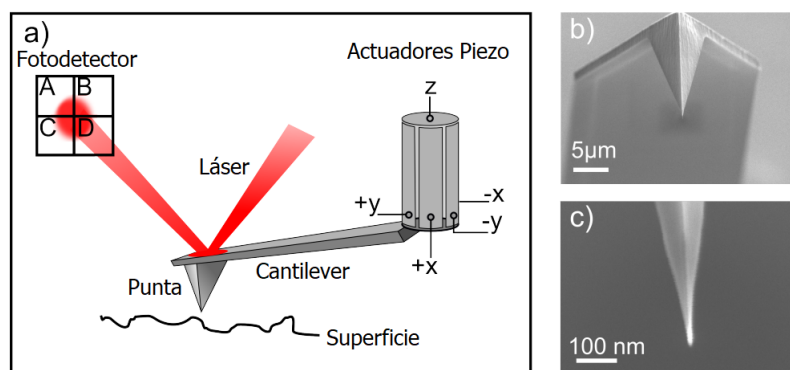


Figura 1.6: a) Elementos básicos de un AFM. b) Imágenes con microscopía de electrones de un cantilever comercial con su respectiva punta y c) zoom de la punta. Imagen adaptada de Corrales, T. P. (2013). “Local dynamics and bending mechanics of mesostructured materials” (Doctoral dissertation, Universitätsbibliothek Mainz).

En la Figura 1.6 se muestran los elementos básicos de un AFM. La punta está uni-

da a un pequeño cantilever, el cual se deflexa a medida que la punta interactúa con la superficie. Existen varias técnicas para medir la deflexión, una de las más utilizadas es el monitoreo mediante un rayo láser, que está enfocado en la parte posterior del cantilever. El cantilever refleja el láser enfocado, que regresa y se recoge en un fotodetector. Este fotodetector usualmente es de cuatro cuadrantes. Para desplazar la punta por todo el área de la muestra que se quiere medir, se utilizan actuadores piezoeléctricos, los cuales están diseñados para mover el cantilever por la superficie (eje x-y) y controlar la distancia entre la punta y la muestra (eje z). La medición de la deflexión del cantilever se utiliza como parámetro de retroalimentación para los actuadores piezoeléctricos. Además de análisis de topografía, las capacidades del AFM incluyen la caracterización de propiedades mecánicas, mapas de conductividad, espectroscopía de fuerzas, manipulación y nanofabricación de estructuras a escala nanométrica, entre otras^{[38][39][40]}.

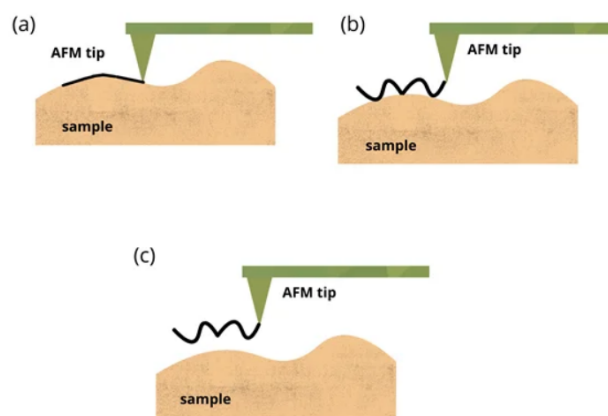


Figura 1.7: Ilustraciones que muestran los modos de operación del AFM (a) Modo contacto, (b) Modo *tapping*, (c) Modo sin contacto. Imagen obtenida desde <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=2083>.

Los AFM comerciales poseen tres modos posibles de operación para obtener imágenes topográficas: modo contacto, modo contacto intermitente y modo sin contacto. En el modo contacto, la punta del AFM está en contacto directo con la muestra durante todo el escaneo. La punta registra la respuesta de la superficie, lo que permite obtener información sobre la muestra. Por otra parte, en el modo *tapping*, durante el escaneo, la punta toca ligeramente la superficie y se produce un ciclo de contacto y separación. La amplitud de la vibración se mantiene constante mientras se registra la respuesta de la muestra. Finalmente, en el modo sin contacto, la punta del AFM se posiciona muy cerca de la superficie de la muestra sin entrar en contacto directo con ella. La punta detecta las fuerzas de van der Waals mientras se escanea la superficie. Los dos últimos modos son adecuados para muestras delicadas y sensibles, donde el contacto físico podría causar daños. Sin embargo, el modo sin contacto puede tener una resolución ligeramente menor que los otros modos debido a las fuerzas más débiles que se registran.

1.3.5. Rugosidad

La rugosidad es una propiedad física que describe la textura y aspereza de una superficie. Estas irregularidades pueden manifestarse como crestas, valles, protuberancias o huecos en la superficie.

El análisis de la rugosidad de los materiales es relevante en diversas áreas de investigación y aplicaciones. En la industria óptica, la rugosidad influye en la dispersión y reflexión de la luz, afectando la calidad de los materiales^[41]. En la biología, junto a la medicina, la rugosidad de las superficies es relevante para la adhesión celular e interacción con los tejidos^[42].

En secciones anteriores han sido mencionadas algunas de las técnicas que se utilizan para medir cuantitativamente las características topográficas de una superficie, siendo la rugosidad una de estas características. Existen múltiples parámetros para cuantificar la rugosidad de una superficie. La rugosidad puede ser calculada a partir de un perfil transversal (línea) o de una superficie (área). Los parámetros de rugosidad más comunes se basan en el cálculo de la desviación vertical con respecto a una línea o plano medio de referencia. Por esta razón, sólo los instrumentos que proporcionan una medida cuantitativa de la altura (z) pueden ofrecer datos que permitan analizar un material en función de la rugosidad.

Los parámetros de rugosidad más comúnmente utilizados son la desviación media aritmética del promedio y la desviación media cuadrática del promedio. Para una imagen en la que se está analizando la superficie, la desviación media aritmética, o rugosidad media, es denominada S_a y se define como

$$S_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - \bar{z}|. \quad (1.3)$$

De la misma manera, la desviación media cuadrática, o rugosidad RMS, se denomina S_q y se define como

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2}. \quad (1.4)$$

En estas definiciones, z es la altura en un píxel determinado (i) de la imagen, \bar{z} es el promedio de la altura y N es la cantidad total de mediciones. Se pueden realizar mediciones de rugosidad más elaboradas, sin embargo, están fuera del alcance de este trabajo.

1.4. Objetivos e hipótesis

El objetivo principal de este trabajo es investigar los efectos de diferentes tratamientos de limpieza, específicamente el tratamiento con plasma de argón, en la topografía y mojabilidad de superficies de materiales, centrándose en el vidrio y el silicio. Para lograr esto, se plantearon los siguiente objetivos específicos: Implementar un sistema de plasma para el tratamiento de superficies en el laboratorio; caracterizar la topografía y la mojabilidad de las superficies de ambos materiales

antes y después de los distintos tratamientos de limpieza, para su posterior comparación. Por último, evaluar el impacto de la potencia como parámetro de proceso para la limpieza con plasma.

Los efectos del plasma sobre superficies de distintos materiales se han investigado ampliamente, habiendo gran cantidad de información en artículos de revistas, reseñas e investigaciones de congresos. Los estudios más recientes se encuentran aplicando superficies tratadas con plasma en procesos biológicos o analizando su posible uso para tratamientos médicos. Además, el plasma hace muchos años que se encuentra establecido en la industria de semiconductores, principalmente en el grabado seco de superficies^{[31][34]}. Se esperan resultados similares a los obtenidos por Terpilowski et al.^[43] y Umezu et al.^[44], donde, después del tratamiento con plasma de argón, se observa una disminución del ángulo de contacto en el vidrio y cambios mínimos en la rugosidad del silicio, respectivamente. Se pronostica que el comportamiento del ángulo de contacto y la rugosidad sea semejante para ambos materiales.

Este trabajo sirve como un primer acercamiento al complejo mundo del plasma y sus aplicaciones en la ciencia e industria tecnológica, y para complementar conocimientos ya adquiridos. Dentro de la investigación pueden aparecer parámetros y características no analizadas, las cuales pueden ser objeto de investigaciones futuras.

Capítulo 2

Metodología Experimental

Para entender los efectos que tienen los distintos tratamientos de limpieza sobre las superficies de silicio y vidrio preparadas, se miden los valores de ángulo de contacto y rugosidad S_q para los materiales en distintas condiciones. Para esto se utilizaron un tensiómetro óptico e imágenes topográficas generadas por un AFM.

Distinguiremos tres estados para cada material. Para el vidrio tendremos las muestras FOB (Fresh Out of the Box), limpiada con isopropanol y tratada con plasma de argón. Análogo para el silicio, con la diferencia de que en vez de limpiarse con isopropanol, se utiliza una limpieza ultrasónica en isopropanol. Luego de someter cada muestra a su respectivo tratamiento de limpieza, estas son sometidas al análisis con tensiómetro y AFM. Se trata de que el lapso de tiempo entre limpieza y AFM no sea tan largo, para que los resultados sean precisos.

El estudio se divide en tres secciones: análisis de ángulo de contacto en láminas portaobjetos de vidrio de $25.4 \text{ mm} \times 76.2 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$; análisis de ángulo de contacto y rugosidad en láminas cubreobjetos de vidrio de $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ y grosor de entre $130\text{-}170 \text{ }\mu\text{m}$, junto a piezas de silicio de distintas dimensiones; análisis de ángulo de contacto y rugosidad en piezas de silicio tratadas con plasma a distintas potencias.

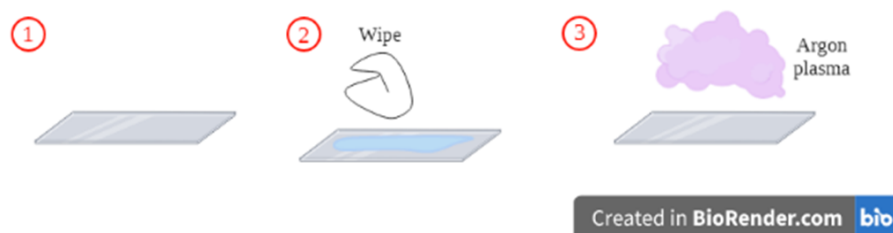


Figura 2.1: Estados estudiados en las láminas de vidrio: (1) FOB, (2) Isopropanol y (3) Plasma. Para las piezas de silicio, el estado (2) consiste en una pieza limpiada con ultrasonido.

2.1. Limpieza de Muestras

Dejando de lado las muestras FOB, cada material fue sometido a dos métodos de limpieza diferentes para su posterior comparación. En el caso del vidrio,

estos consistieron en una limpieza con isopropanol y tratamiento con plasma de argón. La limpieza con isopropanol consiste en una simple limpieza de la lámina de vidrio con paños KimTech humedecidos con isopropanol, tratando de cubrir toda la superficie, con el fin de quitar el antiadherente presente en las láminas. Por otro lado, los dos métodos utilizados en el silicio fueron la limpieza ultrasónica y el tratamiento con plasma. Cabe destacar que, antes del tratamiento con plasma de argón, las muestras de vidrio y silicio fueron limpiadas con isopropanol y ultrasonido, respectivamente.

La limpieza ultrasónica fue realizada con una máquina ultrasónica GT Sonic. Primero, las muestras de silicio son sumergidas en 5 ml de isopropanol en un vaso de precipitado (Ver Figura 2.3). Luego, el vaso es ubicado en un soporte secundario presente en el tanque, hecho con plumavit, que se puede observar en la Figura 2.2. El tanque de limpieza contiene agua hasta el punto medio de su capacidad.



Figura 2.2: Interior de maquina ultrasónica GT Sonic.

Después de colocar el vaso de precipitado en el soporte, se tapa la máquina y se deja operando por aproximadamente 10 minutos. En la máquina GT Sonic está la opción de calentar el líquido del tanque a través de un aparato calefactor, para una mejor limpieza. Esta característica no fue ocupada en este trabajo. La limpieza ultrasónica es realizada con la máquina trabajando al 60% de potencia (60 W). Al finalizar el proceso, las muestras deben ser secadas, lo cual se lleva a cabo nuevamente con paños KimTech y con una pistola de aire comprimido. La pistola de aire se trató de limpiar por dentro antes de ser utilizada en las muestras.



Figura 2.3: (izquierda) Muestras sumergidas en 5 ml de isopropanol antes de ser colocadas en el tanque y (derecha) GT Sonic funcionando a 60% de potencia con el calefactor en OFF.)



Figura 2.4: Vista completa de Zepto Plasma Cleaner en funcionamiento.

El sistema de tratamiento con plasma utilizado en este estudio es el Zepto Plasma Cleaner de Diener Electronic (Figura 2.4). El generador del sistema opera a frecuencias de 40 kHz, con rango de potencia desde los 0 a 100 W. El sistema Zepto trabaja con CCP y sus electrodos se encuentran fuera de la cámara de vacío. Esta cámara tiene un volumen aproximado de 2.6 litros. La Figura 2.5 es un diagrama esquemático del sistema.

Las muestras de vidrio y silicio se trataron con descarga de plasma de argón (Ar) en las siguientes condiciones: flujo de gas 0.5 L h^{-1} , presión en la cámara entre 0.2-0.3 mbar, tiempo de exposición $600 \pm 60 \text{ s}$ para **láminas portaobjetos** y $300 \pm 30 \text{ s}$ para **láminas cubreobjetos** y **silicio** (error temporizador $\pm 10 \%$), potencia de descarga 100 W para láminas portaobjetos y 50 W para láminas cubreobjetos y silicio. Para la tercera sección del estudio, se mantuvieron los parámetros anteriores para el silicio, pero modificando la potencia a 20 y 100 W para su posterior comparación.

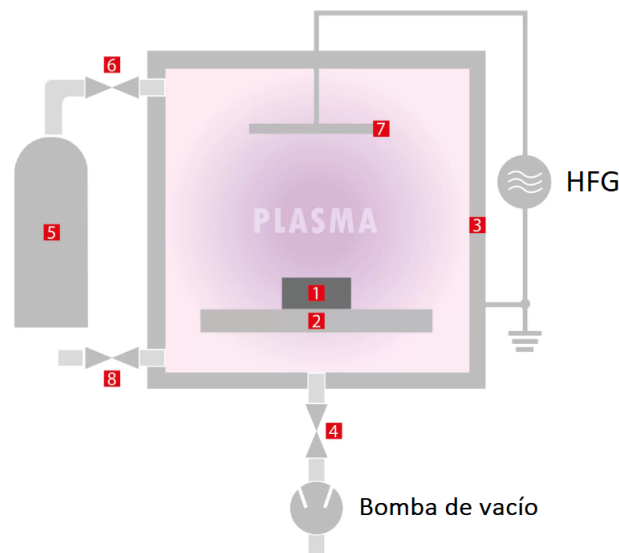


Figura 2.5: Diagrama esquemático del sistema de tratamiento con plasma: (1) Muestra, (2) Plataforma para muestra, (3) Cámara de vacío, (4) Válvula de ángulo, (5) Gas, (6) Controlador de flujo másico (MFC), (7) Electrodo y (8) Válvula de ventilación. Imagen obtenida desde Diener Electronic.

Tras los tratamientos, las muestras resultantes se almacenan y etiquetan según su método de limpieza, tiempo de exposición y potencia de descarga (ver Figura 2.6) para poder ser transportadas y caracterizadas.

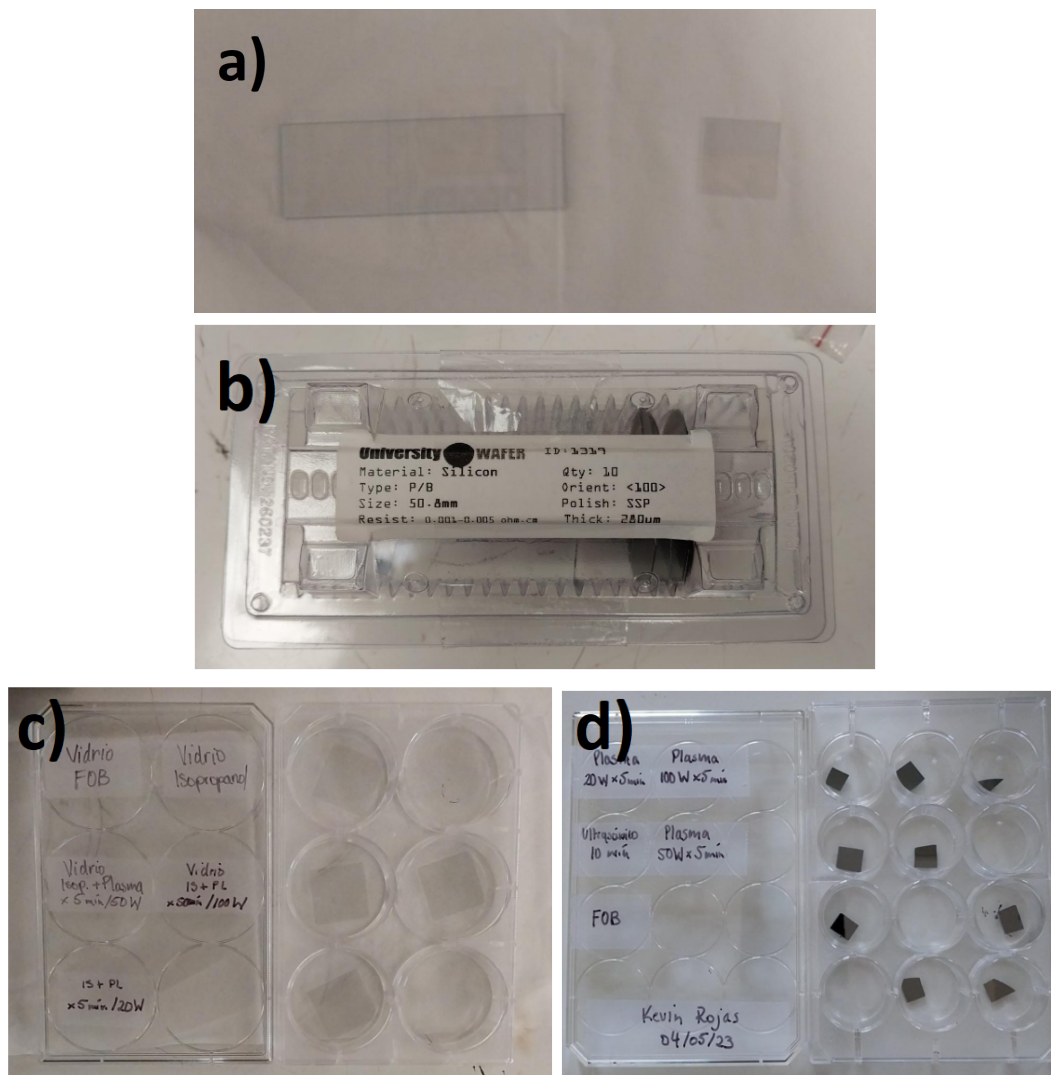


Figura 2.6: (a) Láminas portaobjetos y cubreobjetos de vidrio. (b) Obleas de silicio originales, de las cuales se cortaron piezas más pequeñas utilizando una punta de diamante. (c,d) Muestras tratadas y almacenadas, catalogadas según el tratamiento y sus parámetros.

Las láminas de vidrio fueron proporcionadas por LaborGläser. Por otro lado, las obleas de silicio, dopadas con Boro y orientación (100), de las cuales se obtienen las muestras de silicio, provienen desde UniversityWafer.

2.2. Caracterización de Muestras

2.2.1. Tensiómetro

Para determinar el cambio en la mojabilidad de la superficie después del tratamiento con plasma, se utilizó el tensiómetro óptico Attension Theta (Figura 2.7)

para la medición del ángulo de contacto, lo que nos entrega información del cambio en la fuerza de atracción formada en la superficie interfacial al depositar gotas de agua sobre la superficie. En todas las mediciones se depositaron alrededor de $2.0 \pm 0.1 \mu\text{L}$ de agua Milli-Q en forma de gota sésil sobre la superficie de la muestra para medir el ángulo de contacto.

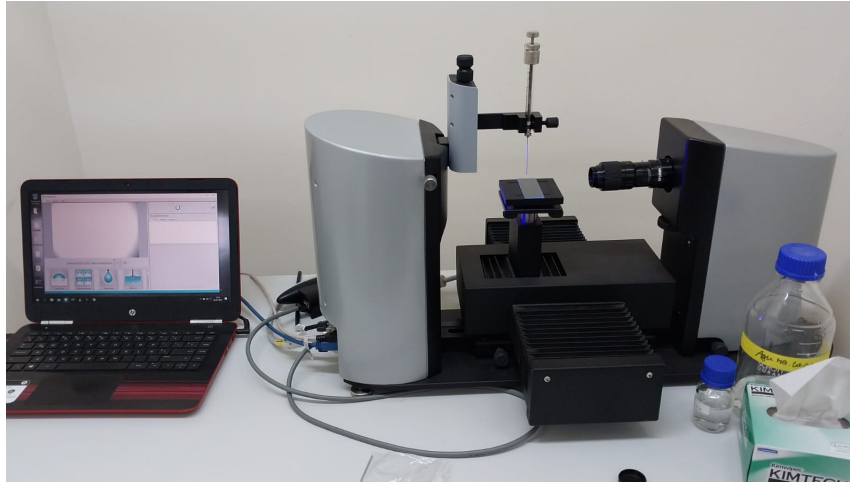


Figura 2.7: Tensiómetro óptico modelo Attension Theta de Biolin Scientific.

El proceso consiste en extraer una pequeña dosis de agua Milli-Q de un frasco de vidrio con una jeringa Hamilton de punta metálica. Esta jeringa es colocada en un soporte que se encuentra encima de la plataforma de muestras en el dispositivo, ajustando una perilla para que quede firme. El tensiómetro cuenta con controles manuales para la posición de la plataforma de muestras. Antes de realizar las mediciones, se calibra el dispositivo usando una pequeña pelota de carburo de tungsteno de $4.000 \text{ mm} \pm 1 \mu\text{m}$ de diámetro.

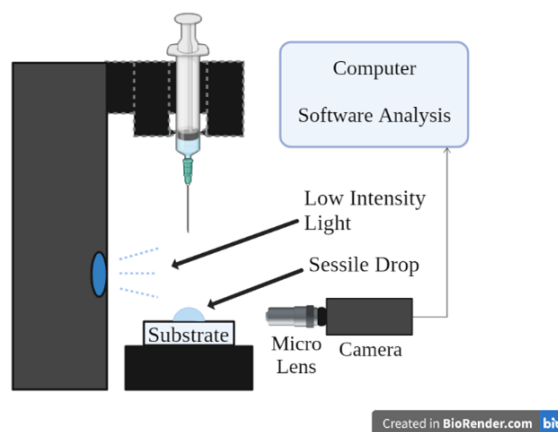


Figura 2.8: Ilustración del goniómetro (tensiómetro óptico) usado para la medición del ángulo de contacto con el método de la gota sésil.

Con el dispositivo ya calibrado, se deja la jeringa justo arriba de la muestra y se dispensa una pequeña gota sobre esta. La imagen de la gota es captada por una cámara con microlente, gracias a una fuente de luz de baja intensidad.

En la Figura 2.8 se puede observar una ilustración del sistema utilizado, con sus componentes principales. Se guardan grabaciones con una duración aproximada de 10 s, tratando de que inicien justo al contactar la gota con la superficie. Las grabaciones son analizadas posteriormente con el software OneAttension, el cual realiza ajustes de curvas en la gota y calcula el ángulo de contacto por separado para ambos lados de la gota y su valor medio.

Este método para la medición del ángulo de contacto es llamado método de la gota sésil estática.

2.2.2. AFM

Para estudiar la topografía y posibles cambios en esta debido a los tratamientos de limpieza, se utilizó el microscopio de fuerza atómica FlexAFM de Nanosurf (Figura 2.9a) para la mayoría de muestras. Para las muestras de silicio limpiado con ultrasonido y tratado con plasma a 20 W de potencia se utilizó el microscopio de fuerza atómica HpAFM de Nanomagetics (Figura 2.9b).

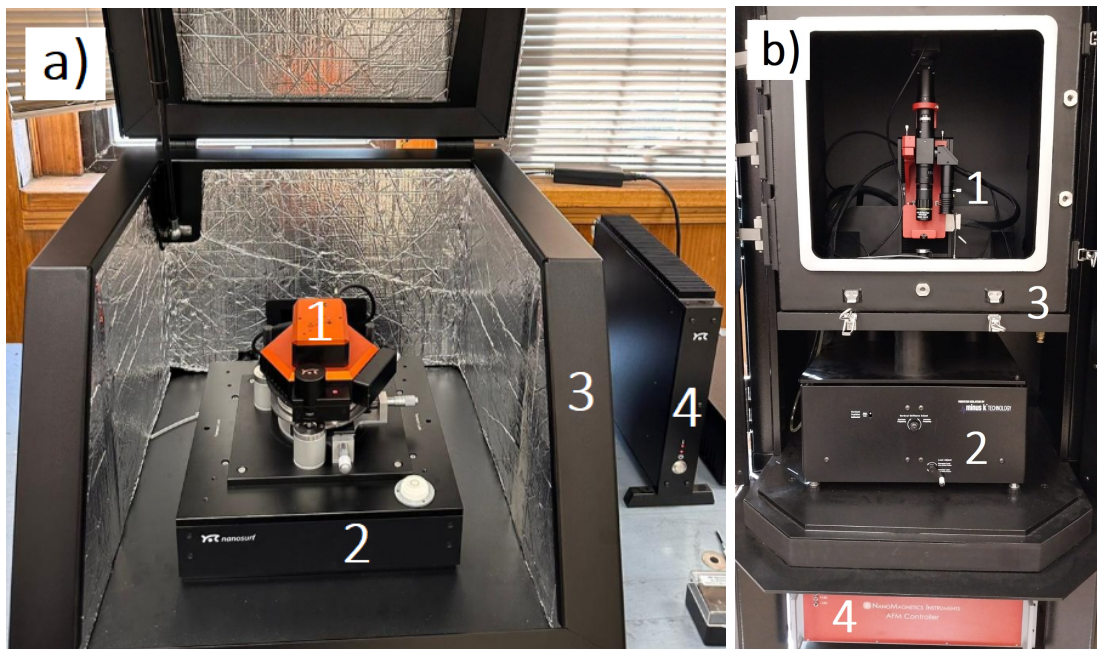


Figura 2.9: a) Configuración AFM modelo FlexAFM de Nanosurf: (1) FlexAFM, (2) Plataforma anti-vibración, (3) Caja de aislamiento acústico y (4) Controlador C3000i. b) Configuración AFM modelo HpAFM de Nanomagetics: (1) HpAFM, (2) Plataforma anti-vibración, (3) Caja de aislamiento y (4) Controlador AFM.

En ambos AFMs se utilizaron puntas proporcionadas por NANOSENSORS™, modelo PPP-FMR-10 (PointProbe® Plus Force Modulation Mode - Reflex Coating) con una frecuencia de resonancia de 75 kHz. Estas sondas son fabricadas con silicio altamente dopado, para disipar la carga estática, y presentan un revestimiento de aluminio en el lado del detector del cantilever, para mejorar la reflectividad del rayo láser. Los valores nominales del fabricante para el largo y la constante elástica del cantilever son 225 μm y 2.8 N m^{-1} , respectivamente. En cuanto a la punta, el fabricante garantiza radios de curvatura $< 10 \text{ nm}$ y alturas de entre 10-15 μm .

El proceso de caracterización con AFM tiene dos partes. Primero, se obtienen imágenes topográficas de la muestra en modo de contacto intermitente. Se trata de obtener imágenes de zonas del material que presenten menor contaminación (debido al traslado o almacenamiento). El siguiente paso es guardar estas imágenes y analizarlas con el software Gwyddion, que nos permite aplicar filtros a la imagen para una mejor presentación de los datos. También nos permite realizar un estudio estadístico de la superficie de la muestra, con lo que finalmente obtendremos el parámetro de rugosidad (S_q).

Capítulo 3

Resultados y análisis

3.1. Análisis de variación de ángulo de contacto en láminas portaobjetos

En esta primera sección, solo es estudiada la mojabilidad en los distintos estados propuestos para láminas portaobjetos de vidrio: FOB, limpiado con isopropanol y tratado con plasma. Se consideraron dos láminas de vidrio, por lo que tendremos ‘Muestra 1’ y ‘Muestra 2’. En esta sección, se utilizan las mismas láminas para las tres condiciones, es decir, una misma lámina se mide en condiciones FOB, limpiada con isopropanol y tratada con plasma. En la Figura 3.1 podemos ver un ejemplo de los gráficos obtenidos a partir de los vídeos grabados en el tensiómetro. El valor que nos interesa es el ‘CA mean’ una vez la gota se estabiliza en la muestra (línea negra en el gráfico), que nos entrega el ángulo de contacto promedio. El error informado es la desviación estándar en este tramo de equilibrio.

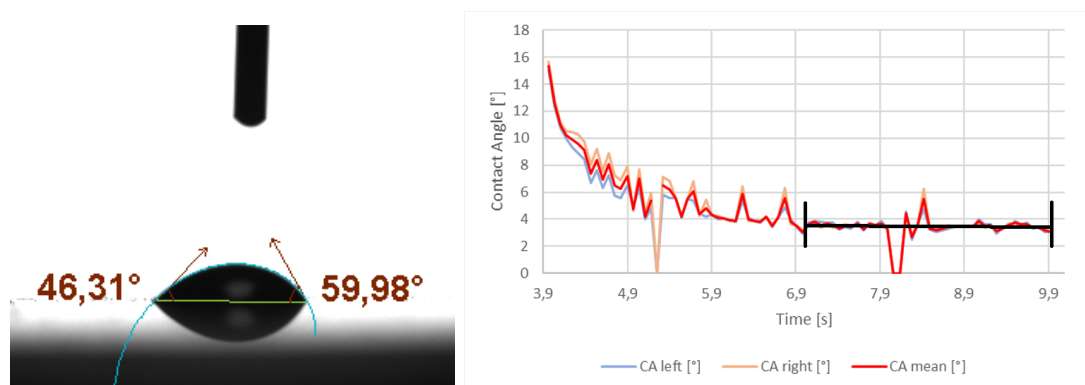


Figura 3.1: (izquierda) Vista de una muestra de prueba analizada con el software OneAttention. (derecha) Valores del ángulo de contacto durante 10 s para la muestra 1 tratada con plasma a 100 W obtenidos con OneAttention.

Las imágenes obtenidas de las gotas de agua Milli-Q depositadas sobre las muestras, FOB y después de las limpiezas, se encuentran en la Figura 3.2. Los datos de ángulo de contacto obtenidos para ambas muestras se pueden ver en la Figura 3.3. A pesar de que las láminas pertenecen a la misma caja, se pueden ver diferencias en los valores del ángulo de contacto. Esto puede deberse a un cambio en

el zoom de la cámara al capturar la imagen, ya que las muestras fueron analizadas en distintos días, o directamente a que son láminas distintas. Los valores del ángulo de contacto para la lámina FOB alcanzan los 36.7 ± 0.2 [°] y 33 ± 1 [°] para las muestras 1 y 2, respectivamente. Es evidente que, para ambas muestras, el ángulo de contacto disminuye significativamente luego de la exposición al plasma de argón, incluso llevando las láminas a un estado de superhidrofilicidad, concordando con estudios anteriores^[43]. En las imágenes (e) y (f), podemos observar que la superficie de las láminas de vidrio se humedecen considerablemente más por el agua después del tratamiento con plasma, casi logrando ‘complete wetting’.

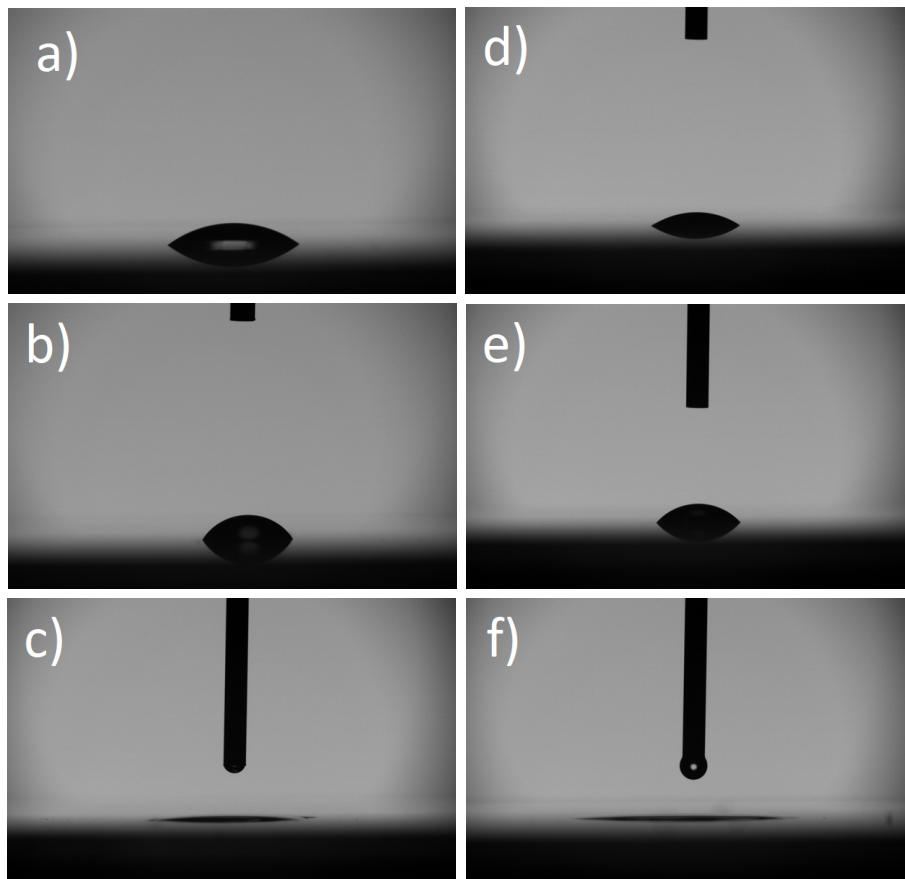


Figura 3.2: Gotas de agua depositadas sobre Muestra 1: (a) FOB, (b) limpiada con paño e isopropanol y (c) tratada con plasma luego de la limpieza con isopropanol (potencia 100 W, tiempo 600 s); Gotas de agua depositadas sobre Muestra 2: (d) FOB, (e) limpieza con paños e isopropanol y (f) tratada con plasma luego de la limpieza con isopropanol (potencia 100 W, tiempo 600 s).

Mientras el tratamiento de plasma disminuye el ángulo de contacto, la limpieza con isopropanol provoca que este aumente, lo que reduce la mojabilidad del material. Puede que el isopropanol no se esté evaporando por completo, por lo que quedaría una capa fina de este producto en la superficie, la cual interfiere con las gotas de agua Milli-Q depositadas con la jeringa del tensiómetro.

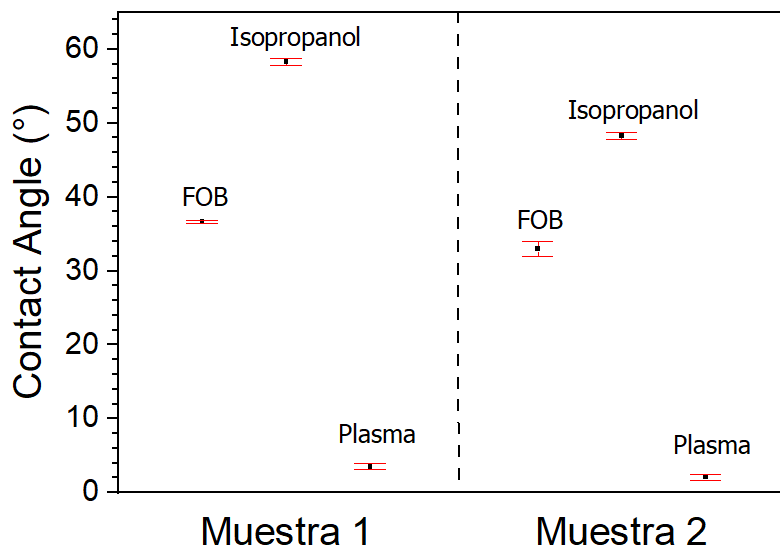


Figura 3.3: Valores de ángulo de contacto promedio, con su respectivo error, para láminas portaobjetos FOB, limpiadas con isopropanol y tratadas con plasma (100 W, 600 s).

Una semana después de las primeras mediciones, se observa y mide nuevamente el ángulo de contacto de las láminas tratadas con plasma. Los valores arrojados fueron 58 ± 2 [°] para la Muestra 1 y 44.0 ± 0.8 [°] para la Muestra 2. Esto demuestra que existe un proceso de envejecimiento del tratamiento, donde la mojabilidad disminuye y el ángulo de contacto aumenta, llegando a valores incluso más altos que los originales (FOB)^[45]. Durante la semana transcurrida, las muestras fueron dejadas en placas Petri y mantenidas en aire a temperatura ambiente.

3.2. Análisis de variación de ángulo de contacto y rugosidad en láminas cubreobjetos y silicio

Para esta sección se realizan estudios de mojabilidad y rugosidad en láminas cubreobjetos de vidrio y piezas de silicio. En esta instancia, todas las muestras de vidrio y silicio tratadas con plasma fueron expuestas a un plasma de argón con 50 W de potencia durante cinco minutos (300 ± 30 s).

Ángulo de contacto

Obtenemos los valores ‘CA mean’ a partir de intervalos donde la gota se estabiliza en la superficie, en gráficos idénticos a los de la Figura 3.1. Las imágenes obtenidas de las gotas de agua Milli-Q depositadas sobre las muestras de vidrio cubreobjetos y silicio se encuentran en la Figura 3.4. Los datos de ángulo de contacto para ambos materiales se muestran en la Figura 3.5. Los valores del ángulo

de contacto para la lámina de vidrio FOB y la pieza de silicio FOB alcanzan los 11.72 ± 0.08 [°] y 76 ± 2 [°], respectivamente. Al igual que en la sección anterior, se puede observar que el ángulo de contacto disminuye de manera importante luego de exponer las láminas cubreobjetos al plasma de argón. Tal como se esperaba, esta disminución también ocurre en el silicio, cuyo ángulo de contacto se reduce en un 90 % aproximadamente. De igual manera, en ambos materiales se puede contemplar un estado de superhidrofilicidad en partes de las muestras tratadas con plasma.

Si dejamos las muestras tratadas con plasma por un tiempo más prolongado en el tensiómetro, se puede llegar a observar como el agua se expande a tal punto, que el ángulo de contacto aparente es ≈ 0 (ver imágenes (c), (f) de Figura 3.4). Por lo tanto, se logra un “*wetting*” perfecto.

En el vidrio, se observa que la limpieza con paño e isopropanol aumenta el ángulo de contacto, es decir, disminuye la mojabilidad del material. Lo mismo sucede para en la primera sección. Por otro lado, la limpieza ultrasónica demuestra ser una alternativa en el silicio, al disminuir el ángulo de contacto y aumentar la mojabilidad de la superficie. Sin embargo, no logra competir con el efecto que tiene el tratamiento con plasma en el ángulo de contacto de la superficie, que es mucho mayor.

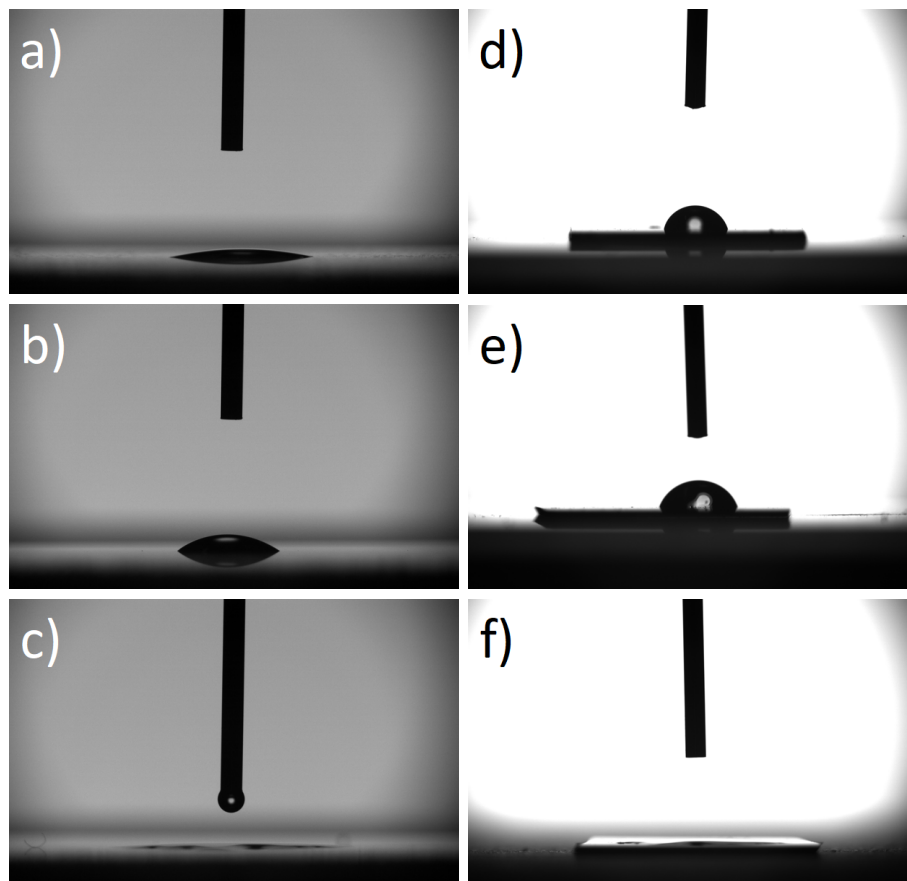


Figura 3.4: Gotas de agua depositadas sobre lámina cubreobjeto de vidrio: (a) FOB, (b) limpiada con paño e isopropanol y (c) tratada con plasma (potencia 50 W, tiempo 300 s); Gotas de agua depositadas sobre piezas de silicio: (d) FOB, (e) limpieza ultrasónica y (f) tratada con plasma (potencia 50 W, tiempo 300 s).

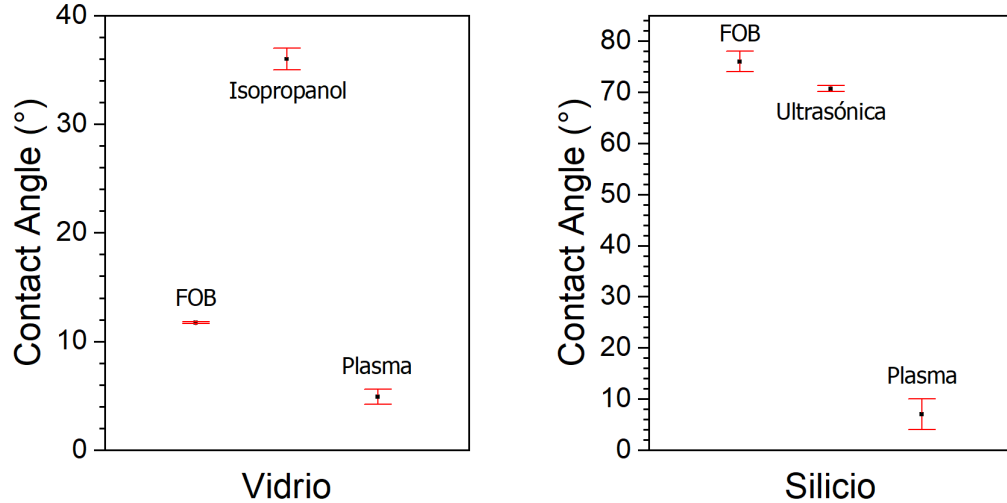


Figura 3.5: Valores de ángulo de contacto promedio, con su respectivo error, para láminas cubreobjetos FOB, limpiadas con isopropanol y tratadas con plasma, y para piezas de silicio FOB, limpiadas con ultrasonido y tratadas con plasma. Ambos plasmas a 50 W por 300 s.

Rugosidad

Con ambos AFMs, se obtienen imágenes topográficas de varios tamaños para cada muestra. Los tamaños escaneados con el AFM son de 15×15 , 10×10 , 5×5 y 2×2 [μm^2]. En la Figura 3.6 se muestran imágenes topográficas obtenidas con AFM para vidrio cubreobjetos y silicio FOB, limpiados con isopropanol, ultrasonido y tratados con plasma de argón. Hemos seleccionado sólo las muestras 5×5 [μm^2] para la comparación visual. Los valores de rugosidad superficial obtenidos para ambos materiales se muestran en las Figuras 3.7 y 3.8. Notamos que, en el vidrio y en el silicio, el tratamiento de plasma con potencia 50 W y tiempo de exposición 300 s conduce a un cambio leve en la rugosidad RMS, tal como se esperaba a partir de los resultados de Umezu^[44]. Es visible el cambio que provoca la exposición al plasma sobre la lámina de vidrio. La superficie pasa de mostrar valles de 4 nm de altura y unos pocos peaks por sobre los 20 nm, a presentar peaks con una menor diferencia en su altura a lo largo de toda la superficie, llegando a alturas de 20 nm, y valles con alturas de 8 nm, y esto se puede observar en toda la superficie de la imagen. Es decir, la lámina exhibe una superficie más homogénea y una rugosidad cercana a la original luego del tratamiento. Viendo el valor de rugosidad arrojado por el vidrio ISOP, se sospecha nuevamente que el isopropanol esté provocando cambios en la superficie de las muestras. Esto puede deberse a que el isopropanol no se evapore completamente, dejando una capa del producto en la muestra, o que esté introduciendo grupos OH, lo que cambiaría la estructura y comportamiento de la superficie de la muestra^[46].

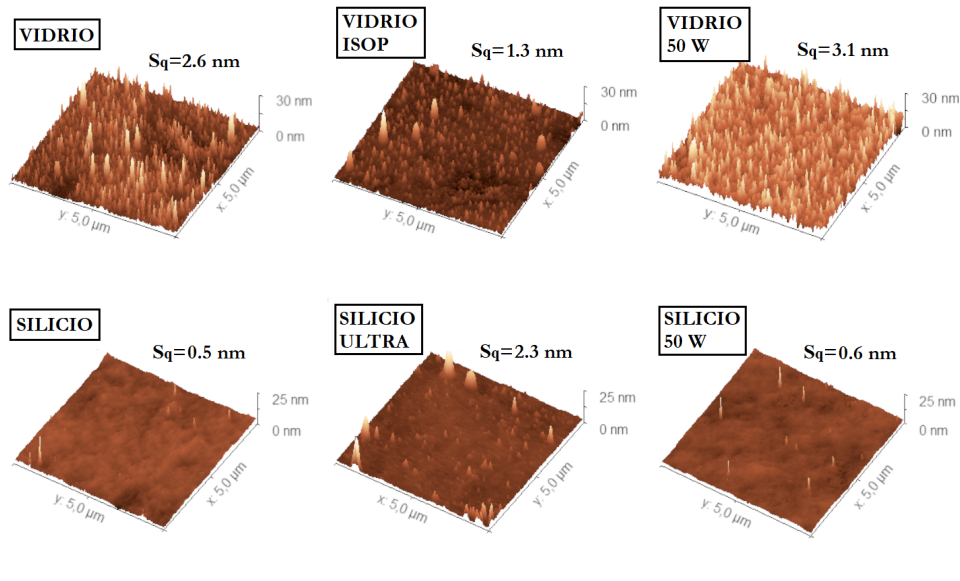


Figura 3.6: Imágenes AFM en modo intermitente de vidrio cubreobjetos FOB, limpiado con isopropanol (ISOP) y tratado con plasma Ar (potencia 50 W, tiempo 300 s), silicio FOB, limpiado con ultrasonido (ULTRA) y tratado con plasma Ar (50 W, 300 s). S_q es la rugosidad RMS en nm.

Inmediatamente podemos ver la gran diferencia en la rugosidad de las superficies en las muestras de silicio y vidrio. Las piezas de silicio presentan superficies mucho más planas que las láminas de vidrio. Como podemos ver en las imágenes de $5 \times 5 \text{ } [\mu\text{m}^2]$, la topografía y la rugosidad de las muestras de silicio no presentan cambios significativos como resultado de la exposición al plasma. Los valores de la rugosidad sufren un ínfimo cambio, con una variación de tan solo 0.1 nm entre los valores iniciales y luego de la exposición, coincidiendo con las variaciones leves medidas en estudios previos^[44]. La estructura del silicio tratado con plasma es similar a la del silicio original (FOB). Se observan peaks aislados, que no se sabe con exactitud a qué se deben, pero se cree que puede ser basura o parte de la estructura del silicio. Podemos concluir que la limpieza de silicio solo con maquina ultrasónica no es suficiente, ya que al ser una limpieza donde la muestra se sumerge en un vaso de precipitado con isopropanol, debe haber un secado posterior, proceso donde la muestra puede contaminarse si no es manejada apropiadamente. El plasma permite ahorrarse este proceso posterior, al ser un tratamiento en seco.

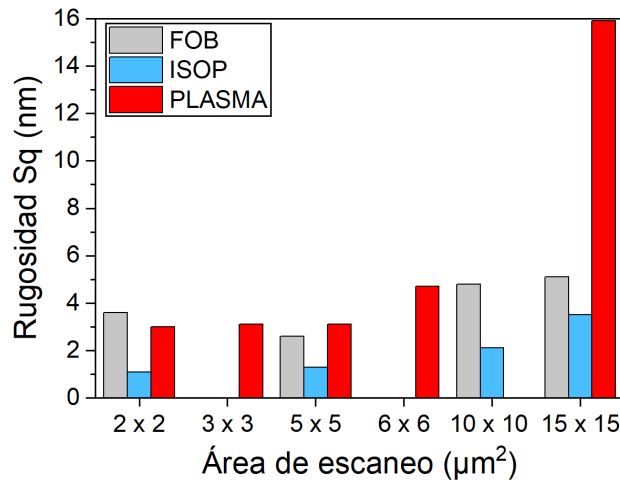


Figura 3.7: Rugosidad RMS S_q (nm) en imágenes topográficas de distintos tamaños de muestras de vidrio cubreobjetos FOB, limpiado con isopropanol y tratado con plasma de argón (potencia 50 W, tiempo 300 s).

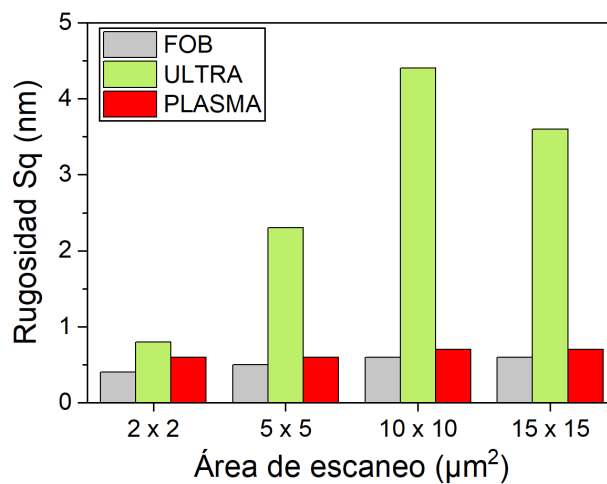


Figura 3.8: Rugosidad RMS S_q (nm) en imágenes topográficas de distintos tamaños de muestras de silicio FOB, limpiado con ultrasonido y tratado con plasma de argón (potencia 50 W, tiempo 300 s).

Las áreas de escaneo para la lámina cubreobjetos de vidrio tratada con plasma son distintas debido a que no se logró mantener completamente limpia la muestra antes de poder obtener imágenes con el AFM, lo cual es problemático a la hora de intentar obtener los mismos resultados en estudios posteriores. Sin embargo, en las zonas limpias de la imagen de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ para esta lámina (ver Figura 3.9) se puede llegar a observar una rugosidad similar a la exhibida por la lámina cubreobjetos FOB en las imágenes de menor dimensión.

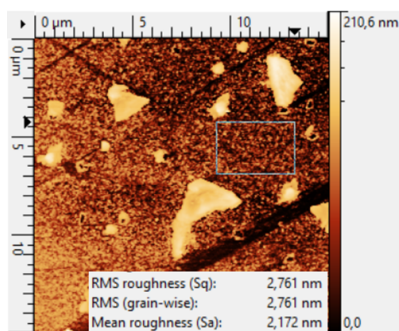


Figura 3.9: Imagen 15x15 [μm^2] de la lámina cubreobjetos tratada con plasma. Se pueden notar pequeños trozos de basura de hasta 200 nm de altura en la muestra, que provocan el aumento de la rugosidad en toda la imagen. Sin embargo, al analizar secciones limpias, se logran valores similares a los reportados para la lámina cubreobjetos FOB.

3.3. Análisis de variación de ángulo de contacto y rugosidad en silicio tratado con plasma a distintas potencias

En esta última sección, se estudia el comportamiento del ángulo de contacto y la rugosidad en muestras de silicio tratadas con plasmas a diferentes potencias. En este caso, las potencias de los plasmas aplicados son de 20, 50 y 100 W. Para la comparación, se utilizan los datos para la muestra de silicio tratada a 50 W en la sección anterior. En la Figura 3.10 se pueden observar los gráficos hechos con los datos arrojados por el software OneAttention y el tensiómetro, que muestran el cambio en el ángulo de contacto según la potencia del tratamiento con plasma a lo largo de 10 segundos.

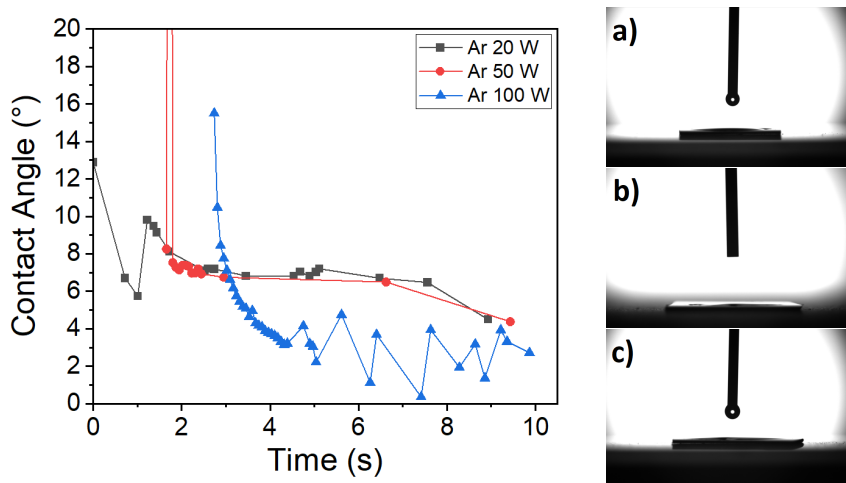


Figura 3.10: Propiedades del ángulo de contacto en la superficie de silicio bajo tratamiento con plasma a distintas potencias. Se pueden observar gotas estabilizadas en muestras de silicio tratadas con potencias de (a) 20, (b) 50 y (c) 100 W.

Como se puede ver en la Figura 3.10, aunque es más notorio para el caso de 100 W, el ángulo de contacto disminuye a medida que aumenta la potencia de la descarga de plasma. Como vimos en la segunda sección, el ángulo de contacto para la muestra de silicio FOB es de 76 ± 2 [°]. Luego de las descargas con plasma de 20, 50 y 100 W, pudimos medir los valores 7 ± 1 [°], 7 ± 3 [°] y 3 ± 1 [°] respectivamente. Con esto, podemos concluir que la mojabilidad de la superficie es directamente proporcional a la potencia del plasma aplicado durante el tratamiento, resultado que coincide con lo obtenido en estudios de otros grupos^[47]. Esta relación es aún más visible si realizamos el mismo procedimiento en el vidrio (Figura 3.11).

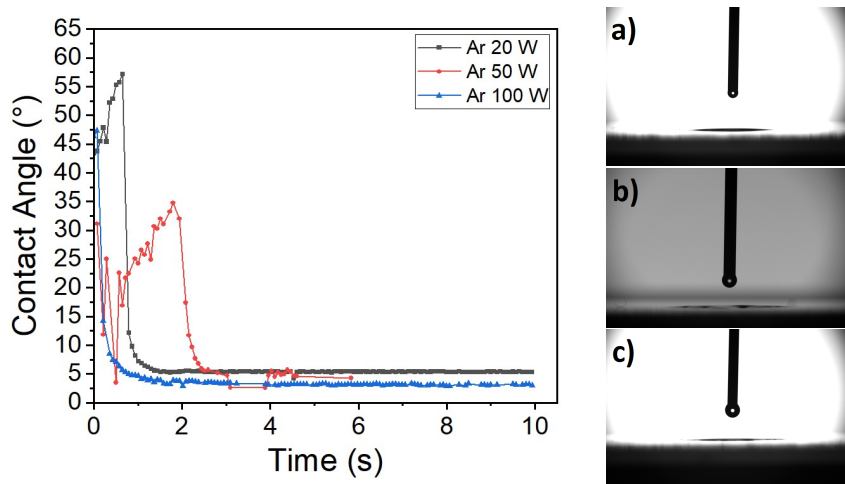


Figura 3.11: Propiedades del ángulo de contacto en la superficie de vidrio cubreobjetos bajo tratamiento con plasma a distintas potencias. Se pueden observar gotas estabilizadas en vidrios cubreobjetos tratadas con potencias de (a) 20, (b) 50 y (c) 100 W.

Para analizar el cambio en la rugosidad según la potencia de la descarga, se comparan imágenes topográficas con dimensiones 10×10 [μm^2]. La pieza de silicio FOB tiene una rugosidad original de 0.6 nm en la imagen 10×10 de [μm^2]. En el caso de la descarga de 20 W, vemos un cambio de mayor magnitud en el valor S_q en comparación con el que ocurre tras la descarga de 50 W. No obstante, siguen siendo variaciones leves.

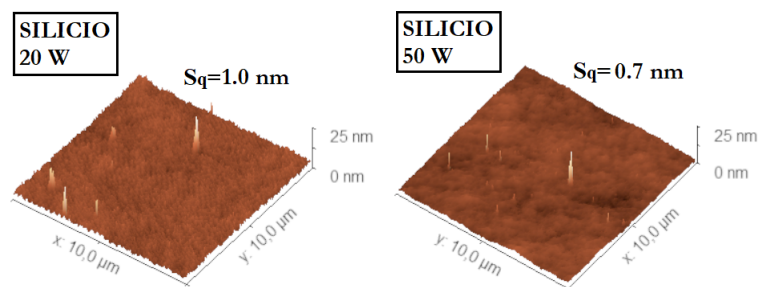


Figura 3.12: Imágenes AFM en modo intermitente de silicio tratado con plasma Ar a potencias de 20 y 50 W, con un tiempo de exposición de 300 s. S_q es la rugosidad RMS en nm.

Capítulo 4

Conclusiones y proyecciones futuras

En este estudio, láminas de vidrio y silicio se sometieron a distintos tratamientos de limpieza y, posteriormente, se investigaron sus propiedades de mojabilidad y rugosidad. Más específicamente, se midieron, de manera experimental, el ángulo de contacto y la rugosidad. En el caso de las láminas de vidrio, porta y cubreobjetos, la limpieza con isopropanol mostró un aumento en el ángulo de contacto y una disminución de la rugosidad, por lo que se especula un cambio en la estructura y comportamiento de la superficie producido por este alcohol^[46]. Por otro lado, el tratamiento con plasma exhibe una disminución significativa del ángulo de contacto, al punto de llegar a mostrar comportamiento superhidrofílico, con valores de $3.5 \pm 0.4^\circ$ y $4.9 \pm 0.7^\circ$. La rugosidad en las láminas de vidrio cubreobjetos luego de la exposición al plasma se vió modificada, pero muy levemente (menos de un nanómetro de diferencia en las imágenes de $5 \times 5 \text{ } [\mu\text{m}^2]$). En las piezas de silicio se ve el mismo comportamiento que en el vidrio posterior al tratamiento con plasma, con valores de ángulo de contacto que llegan a $7 \pm 3^\circ$, siendo el valor inicial $76 \pm 2^\circ$, y rugosidad que varía desde 0.5 nm a 0.6 nm. A partir de estos resultados, se concluye que el tratamiento con plasma modifica en mayor medida las superficies, volviéndolas más hidrofílicas y aumentando la mojabilidad. El tratamiento con plasma también influye en la rugosidad de las superficies de manera ligera. La limpieza con plasma resulta ser mejor que la limpieza ultrasónica, debido que la muestra no necesita un secado posterior al tratamiento, además de mostrar mejores resultados de ángulo de contacto.

Adicionalmente, se comprobó que la modificación de la potencia del plasma aplicado a la superficie tiene relación directa con los valores de ángulo de contacto resultantes en la muestra.

Para proyectos posteriores, existe la posibilidad de investigar el envejecimiento^[45] visto en la lámina portaobjetos, donde, después de una semana, el ángulo de contacto alcanza valores mayores a los originales. Puede tratarse una muestra, y ver como evoluciona el ángulo de contacto con el paso del tiempo. Para evitar contaminación durante el transcurso de la medición, la muestra debe ser aislada del entorno.

También se puede expandir en el análisis de cómo los parámetros del plasma afectan los efectos del proceso. El dispositivo Zepto de Diener, además de la potencia,

permite controlar el tiempo de exposición, el flujo de gas, el tipo de gas y la presión en la cámara del reactor. Estos se convierten en parámetros tentativos para futuras investigaciones, sobre todo probar con otros gases, como el oxígeno, que facilita la modificación y activación de superficies de materiales químicamente inertes como polímeros, textiles, vidrio, entre otros, a través de la incorporación de grupos funcionales^[48].

Referencias

- [1] Magnum Augusto Moraes Lopes de Jesus, Gianluca Timò, Cecilia Agustín-Sáenz, Iñigo Braceras, Marina Cornelli, and Angela de Mello Ferreira. Anti-soiling coatings for solar cell cover glass: Climate and surface properties influence. *Solar energy materials and solar cells*, 185:517–523, 2018.
- [2] Mohammad Reza Maghami, Hashim Hizam, Chandima Gomes, Mohd Amran Radzi, Mohammad Ismael Rezadad, and Shahrooz Hajighorbani. Power loss due to soiling on solar panel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59:1307–1316, 2016.
- [3] KK Banerjee, S Kumar, KE Bremmell, and HJ Griesser. Molecular-level removal of proteinaceous contamination from model surfaces and biomedical device materials by air plasma treatment. *Journal of Hospital Infection*, 76(3):234–242, 2010.
- [4] Tong Sun, Pierre-Yves Blanchard, and Michael V Mirkin. Cleaning nanoelectrodes with air plasma. *Analytical chemistry*, 87(8):4092–4095, 2015.
- [5] Paul K Chu, JY Chen, LP Wang, and Nan Huang. Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 36(5-6):143–206, 2002.
- [6] EM Liston, L Martinu, and MR Wertheimer. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. *Journal of adhesion science and technology*, 7(10):1091–1127, 1993.
- [7] Nina Recek. Biocompatibility of plasma-treated polymeric implants. *Materials*, 12(2):240, 2019.
- [8] J Leon Shohet. *Encyclopedia of Plasma Technology-Two Volume Set*. CRC press, 2016.
- [9] Ximena Yopez, Alba E Illera, Haci Baykara, and Kevin Keener. Recent advances and potential applications of atmospheric pressure cold plasma technology for sustainable food processing. *Foods*, 11(13):1833, 2022.
- [10] Douglas Main. Humankind’s most important material. *The Atlantic*.
- [11] Stephen Eskilson. *The Age of Glass: A Cultural History of Glass in Modern and Contemporary Architecture*. Bloomsbury Publishing, 2018.

- [12] R Wananuruksawong, S Jinawath, P Padipatvuthikul, and T Wasanapiarnpong. Fabrication of silicon nitride dental core ceramics with borosilicate veneering material. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, volume 18, page 192010. IOP Publishing, 2011.
- [13] Yuanzheng Yue, Manzila I Tuheen, and JC Du. Borosilicate glasses. In *Encyclopedia of materials: technical ceramics and glasses*, pages 519–539. Elsevier, 2021.
- [14] Kenji Yamamoto, Masashi Yoshimi, Y Tawada, Y Okamoto, A Nakajima, and S Igari. Thin-film poly-si solar cells on glass substrate fabricated at low temperature. *Applied Physics A*, 69:179–185, 1999.
- [15] Tsutomu Minami, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago. Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries. *Solid State Ionics*, 177(26-32):2715–2720, 2006.
- [16] Francesco Baino. Bioactive glasses—when glass science and technology meet regenerative medicine. *Ceramics International*, 44(13):14953–14966, 2018.
- [17] A Omazic, G Oreski, M Halwachs, GC Eder, C Hirschl, L Neumaier, G Pinter, and M Erceg. Relation between degradation of polymeric components in crystalline silicon pv module and climatic conditions: A literature review. *Solar energy materials and solar cells*, 192:123–133, 2019.
- [18] M Akbar, R Ullah, and SJMRE Alam. Aging of silicone rubber-based composite insulators under multi-stressed conditions: an overview. *Materials Research Express*, 6(10):102003, 2019.
- [19] Giancarlo C Righini and Francesco Enrichi. Solar cells’ evolution and perspectives: a short review. *Solar Cells and Light Management*, pages 1–32, 2020.
- [20] Corsin Battaglia, Andres Cuevas, and Stefaan De Wolf. High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives. *Energy & Environmental Science*, 9(5):1552–1576, 2016.
- [21] Roger T Howe, Richard S Muller, Kaigham J Gabriel, and William SN Trimmer. Silicon micromechanics: sensors and actuators on a chip. *IEEE spectrum*, 27(7):29–31, 1990.
- [22] Yongzhao Xu, Xiduo Hu, Sudip Kundu, Anindya Nag, Nasrin Afsarimanesh, Samta Sapra, Subhas Chandra Mukhopadhyay, and Tao Han. Silicon-based sensors for biomedical applications: a review. *Sensors*, 19(13):2908, 2019.
- [23] Guo-Jun Zhang and Yong Ning. Silicon nanowire biosensor and its applications in disease diagnostics: a review. *Analytica chimica acta*, 749:1–15, 2012.

- [24] Jeffery L Coffey, Melanie A Whitehead, Dattatri K Nagesha, Priyabrat Mukherjee, Giridhar Akkaraju, Mihaela Totolici, Roghieh S Saffie, and Leigh T Canham. Porous silicon-based scaffolds for tissue engineering and other biomedical applications. *physica status solidi (a)*, 202(8):1451–1455, 2005.
- [25] Lavanya Madhura, Suvadhan Kanchi, Myalowenkosi I Sabela, Shalini Singh, Krishna Bisetty, and Inamuddin. Membrane technology for water purification. *Environmental Chemistry Letters*, 16:343–365, 2018.
- [26] Binbin Zhang and Weichen Xu. Superhydrophobic, superamphiphobic and slips materials as anti-corrosion and anti-biofouling barriers. *New Journal of Chemistry*, 45(34):15170–15179, 2021.
- [27] Liang Zhang, Ning Zhao, and Jian Xu. Fabrication and application of superhydrophilic surfaces: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28(8-9):769–790, 2014.
- [28] EA Neppiras. Macrosonics in industry 1. introduction. *Ultrasonics*, 10(1):9–13, 1972.
- [29] Francis F Chen and Jane P Chang. *Lecture notes on principles of plasma processing*. Springer Science & Business Media, 2003.
- [30] Paul K Chu and XinPei Lu. *Low temperature plasma technology: methods and applications*. CRC press, 2013.
- [31] Michael A Lieberman and Allan J Lichtenberg. Principles of plasma discharges and materials processing. *MRS Bulletin*, 30(12):899–901, 1994.
- [32] Kanesh Kumar Jayapalan, Oi Hoong Chin, and Chiow San Wong. Radio frequency planar inductively coupled plasma: Fundamentals and applications. *Plasma Science and Technology for Emerging Economies: An AAAPT Experience*, pages 527–591, 2017.
- [33] Yong-Xin Liu, Wei Jiang, Xiao-Song Li, Wen-Qi Lu, and You-Nian Wang. An overview of diagnostic methods of low-pressure capacitively coupled plasmas. *Thin solid films*, 521:141–145, 2012.
- [34] Simon Min Sze. *Semiconductor devices: physics and technology*. John wiley & sons, 2008.
- [35] Theodore Anderson. *Plasma antennas*. Artech House, second edition, 2020.
- [36] Robert N Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & engineering chemistry*, 28(8):988–994, 1936.
- [37] Andrea Alessandrini and Paolo Facci. Afm: a versatile tool in biophysics. *Measurement science and technology*, 16(6):R65, 2005.
- [38] Muneer Ahmad, Sang A Han, D Hoang Tien, Jongwan Jung, and Yongho Seo. Local conductance measurement of graphene layer using conductive atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 110(5), 2011.

- [39] Thorsten Hugel and Markus Seitz. The study of molecular interactions by afm force spectroscopy. *Macromolecular rapid communications*, 22(13):989–1016, 2001.
- [40] Qian Tang, San-Qiang Shi, and Limin Zhou. Nanofabrication with atomic force microscopy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(8):948–963, 2004.
- [41] Eugene L Church and JM Zavada. Residual surface roughness of diamond-turned optics. *Applied Optics*, 14(8):1788–1795, 1975.
- [42] Despina D Deligianni, Nikoleta D Katsala, Petros G Koutsoukos, and Yian-nis F Missirlis. Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength. *Biomaterials*, 22(1):87–96, 2000.
- [43] Konrad Terpilowski and Diana Rymuszka. Surface properties of glass plates activated by air, oxygen, nitrogen and argon plasma. *Glass Physics and Chemistry*, 42:535–541, 2016.
- [44] I Umezu, K Kohno, K Aoki, Y Kohama, A Sugimura, and M Inada. Effects of argon and hydrogen plasmas on the surface of silicon. *Vacuum*, 66(3-4):453–456, 2002.
- [45] XM Yang, ZW Zhong, EM Diallo, ZH Wang, and WS Yue. Silicon wafer wettability and aging behaviors: Impact on gold thin-film morphology. *Materials science in semiconductor processing*, 26:25–32, 2014.
- [46] Georg Schnell, Christian Polley, Stephan Bartling, and Hermann Seitz. Effect of chemical solvents on the wetting behavior over time of femtosecond laser structured titanium surfaces. *Nanomaterials*, 10(6):1241, 2020.
- [47] Kyung-Bum Lim and Duck-Chool Lee. Surface modification of glass and glass fibres by plasma surface treatment. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 36(3):254–258, 2004.
- [48] Richard Thompson, David Austin, Chun Wang, Anne Neville, and Long Lin. Low-frequency plasma activation of nylon 6. *Applied Surface Science*, 544:148929, 2021.
- [49] Wenceslao González Viñas and Héctor L Mancini. *Ciencia de los materiales*. Grupo Planeta (GBS), 2003.
- [50] Fernando Bartolomé, Juan de Damborenea, José Luis García Fierro, Albert Figueras, José González de la Campa, Antonio Hernando, Jordi Pascual, Julio San Román, and Carlos Zaldo. *Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España), 2007.
- [51] Sean M Garner. *Flexible Glass: Enabling Thin, Lightweight, and Flexible Electronics*. John Wiley & Sons, 2017.

- [52] John Berg. *Wettability*, volume 49. CRC Press, 1993.
- [53] Malcolm E Schrader and George I Loeb. *Modern approaches to wettability*. Plenum New York, 1992.
- [54] Abraham Marmur. Hydro-hygro-oleo-omni-phobic? terminology of wettability classification. *Soft Matter*, 8(26):6867–6870, 2012.
- [55] Timothy J Mason. Ultrasonic cleaning: An historical perspective. *Ultrasonics sonochemistry*, 29:519–523, 2016.
- [56] Douglas Williams. *Guide to cleaner technologies: cleaning and degreasing process changes*. DIANE Publishing, 1994.
- [57] N Gomathi, A Sureshkumar, and Sudarsan Neogi. Rf plasma-treated polymers for biomedical applications. *Current science*, pages 1478–1486, 2008.
- [58] Sami Franssila. *Introduction to microfabrication*. John Wiley & Sons, 2010.
- [59] Pierre-Gilles De Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Reviews of modern physics*, 57(3):827, 1985.
- [60] Victor Bellitto. *Atomic force microscopy: imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale*. BoD–Books on Demand, 2012.
- [61] Tomas P Corrales. *Local dynamics and bending mechanics of mesostructured materials*. PhD thesis, Universitätsbibliothek Mainz, 2013.
- [62] KC Khulbe and T Matsuura. Characterization of synthetic membranes by raman spectroscopy, electron spin resonance, and atomic force microscopy; a review. *Polymer*, 41(5):1917–1935, 2000.
- [63] Abdulaziz R Alharbi, Ibrahim M Alarifi, Waseem S Khan, Ramazan Asmatulu, et al. Highly hydrophilic electrospun polyacrylonitrile/polyvinylpyrrolidone nanofibers incorporated with gentamicin as filter medium for dam water and wastewater treatment. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 5(2):38–56, 2016.