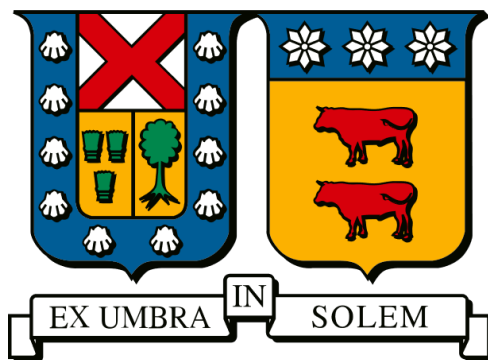


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

VALPARAISO – CHILE



**“MÁSCARAS DE ORO PARA
NANOESTRUCTURACIÓN DE VIDRIO”**

JUAN FRANCISCO CHIAPPE BARRIENTOS

**PROYECTO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIATURA EN CIENCIAS
MENCIÓN FÍSICA**

PROFESORA GUÍA:

Dra. Valeria del Campo Sfeir

COMITÉ DE PROYECTO:

Dr. Patricio Häberle Tapia

Dr. Ricardo Henriquez Correa

Abril – 2023

Agradecimientos

El autor de este trabajo agradece el apoyo financiero de los siguientes proyectos:

- “Graphene as transparent current spreading electrode in silicon heterojunction solar cells” proyecto ANID-ECOS210038 #C21E08
- “Millennium Nucleus in NanoBioPhysics” proyecto ANID - Millennium Science Initiative Program NNBP # NCN2021_021
- “Glass nanopatterning for self cleaning photovoltaic modules” proyecto Fondecyt # 1210490
- “Óxidos conductores nanoestructurados” proyecto PI_LIR_2020_16,
- “Programa de Investigación y Desarrollo de Tecnologías Fotovoltaicas de alta Radiación y Climas Desérticos” proyecto 17PTECES-75830, CORFO
- “Solar Energy Research Center” proyecto FONDAP # 15110019.

También quisiera agradecer a la Dra. Valeria Del Campo, por brindarme la oportunidad de formar parte de este grupo de trabajo y por su apoyo constante durante todo el proceso de investigación.

Asimismo, agradezco a Luciano Bravo, cuya tesis de magíster ha sido fundamental para el desarrollo de mi tesina, y ha compartido su experiencia y conocimientos en el uso de los implementos necesarios.

Quiero extender mi agradecimiento a todos los profesores e integrantes del laboratorio, por su colaboración, ayuda y enseñanzas, las cuales han sido fundamentales para la realización de este trabajo.

Finalmente, quisiera agradecer a mis amigos y familiares, especialmente a mis padres, por su incondicional apoyo y compañía durante todo este proceso académico y personal.

Resumen

Los vidrios tienen una variedad de uso en sistemas ópticos y optoelectrónicos, y el nanoestructurado del vidrio presenta la posibilidad de aumentar la transmitancia óptica y obtener características autolimpiantes, lo cual es favorable para estas aplicaciones. El uso de máscaras de nanopartículas de metal permite modificar la superficie del vidrio para mejorar estas propiedades.[1], [2]

En esta investigación se buscó fabricar muestras de vidrio nanoestructurado con características autolimpiantes, específicamente hidrofóbicas. Para lograr esto, se depositó una lámina delgada de oro sobre vidrio limpio mediante *sputtering*, se recoció la muestra para generar nanopartículas de oro sobre su superficie y se utilizó esta capa como máscara para grabar el patrón de las nanopartículas a través de *Reactive Ion Etching*. Luego, se removió la máscara de oro para obtener muestras de vidrio nanoestructurado, las cuales se caracterizaron midiendo el ángulo de contacto con agua en un goniómetro.

Durante la investigación, se logró generar máscaras de Au con un *dewetting* incompleto y se caracterizaron sus propiedades de mojabilidad, transmitancia óptica y morfología. Las películas depositadas eran de 20 nm de Au y se hornearon a 300, 400 y 500°C, observándose agujeros en las muestras de 300°C y estructuras fractales en las muestras de 500°C. Sin embargo, las máscaras generadas mostraron variaciones que aún no se ha determinado si son significativas para la creación de vidrios hidrofóbicos. Además, se

determinó que aún se necesita ajustar los parámetros utilizados para obtener vidrios con las características deseadas de manera consistente.

Finalmente, se utilizó una de las máscaras para generar una muestra de vidrio nanoestructurado, la cual presentó un ángulo de contacto mayor que un vidrio sin nanoestructurar.

Abstract

Glasses have a variety of uses in optical and optoelectronic systems, and nanostructuring of glass presents the possibility of increasing optical transmittance and obtaining self-cleaning characteristics, which is favorable for these applications. The use of metal nanoparticle masks allows modifying the glass surface to improve these properties [1], [2].

In this research, we aimed to fabricate nanostructured glass samples with self-cleaning characteristics, specifically hydrophobic ones. To achieve this, a thin layer of gold was deposited on clean glass using sputtering, the sample was annealed to generate gold nanoparticles on its surface, and this layer was used as a mask to etch the pattern of the nanoparticles through Reactive Ion Etching. Then, the gold mask was removed to obtain nanostructured glass samples, which were characterized by measuring the contact angle with water on a goniometer.

During the research, incomplete dewetting gold masks were generated, and their wettability, optical transmittance, and morphology properties were characterized. The deposited films were 20 nm of gold and were annealed at 300, 400, and 500°C, observing holes in the 300°C samples and fractal structures in the 500°C samples. However, the generated masks showed variations that have not yet been determined if they are significant for the creation of hydrophobic glasses. Additionally, it was determined that the parameters used to obtain glasses with the desired characteristics still need to be adjusted consistently.

Finally, one of the masks was used to generate a nanostructured glass sample, which showed a higher contact angle than an unstructured glass.

Índice

Agradecimientos	1
Resumen	1
Abstract.....	2
Índice	2
1. Motivación.....	3
2. Estado del Arte	3
2.1. Dewetting.....	4
2.1.1. Dewetting en estado líquido	5
2.1.2. Dewetting en estado sólido.....	6

2.1.3.	Dependencia del espesor inicial	8
3.	Nanoestructurado de vidrio	9
3.1.1.	Propiedades.....	9
3.1.2.	Durabilidad	12
4.	Objetivo General.....	14
5.	Objetivos Específicos	14
6.	Metodología.....	14
7.	Resultados.....	16
7.1.	Dewetting de películas de oro	16
7.2.	Nanoestructurado de Vidrio	20
8.	Conclusiones Preliminares	21
9.	Proyecciones.....	22
10.	Referencias	22
11.	Anexos.....	24
11.1.	Imágenes SEM	24
11.1.1.	Sin Calentar.....	24
11.1.2.	Recocidas a 300°C	24
11.1.3.	Recocidas a 500°C	25

1. Motivación

La nanoestructuración del vidrio puede mejorar su transmitancia óptica y generar características autolimpiantes, lo que lo hace útil en sistemas ópticos y optoelectrónicos. Para lograr esto, se pueden utilizar máscaras de nanopartículas de metal para modificar la superficie del vidrio [1], [2].

En particular, la fabricación de vidrios con propiedades autolimpiantes es muy valiosa en el contexto de las celdas solares. Se han desarrollado vidrios superhidrófilicos, usando máscaras de nanopartículas metálicas, que son capaces de autolimpiarse en condiciones de lluvia [2]. Sin embargo, estos vidrios podrían no ser adecuados para lugares con poca lluvia.

Por lo tanto, se propone que los vidrios superhidrofóbicos, que podrían aprovechar la humedad ambiental para autolimpiarse. Esto podría ampliar el uso de vidrios autolimpiantes a regiones áridas y mejorar su aplicación en sistemas ópticos y optoelectrónicos.

2. Estado del Arte

El efecto autolimpiante, también conocido como efecto loto debido a su similitud con la hoja de loto, se puede observar en superficies superhidrofóbicas y superhidrófilicas. En las superficies superhidrofóbicas, como la hoja de loto, las gotas de agua ruedan por la superficie

llevándose consigo el polvo (Figura 1 [3]), gracias a las características jerárquicamente rugosas (Figura 2 [4]) y la película de cera que la recubre. En las superficies superhidrófilicas, se forma una capa de agua que remueve el polvo depositado en la superficie, permitiendo su limpieza automática [2].



Figura 1 Una gota de agua casi en forma de esfera en una hoja de planta no mojable.[3]

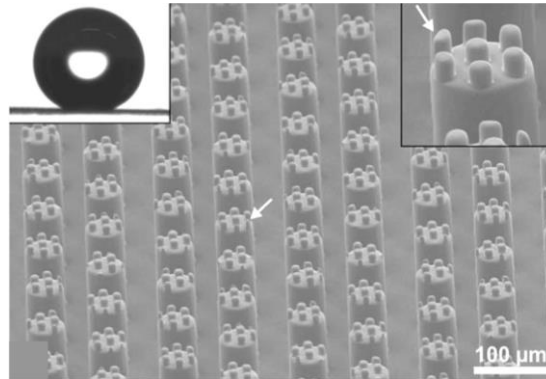


Figura 2 Una estructura jerárquica de pilares de PDMS fabricados mediante moldeo de réplica utilizando plantillas fotolitográficas SU-8.[4]

2.1. Dewetting

El *dewetting* corresponde al proceso que involucra la formación de gotitas de una película continua si ocurre difusión atómica. El proceso ocurre con la película tanto en estado sólido o líquido y es impulsado por la minimización de la energía superficial libre total del sistema.

En las películas no mojantes la energía libre total asociada con las superficies e interfaces de una película son minimizadas si la película se rompe y forma gotitas. Por tanto, cuando películas no mojantes en la superficie son calentadas, de tal forma que ocurra difusión atómica, éstas se aglomeran para formar islas.

La naturaleza mojannte o no mojannte de la película en el sustrato es determinada por el coeficiente de dispersión S

$$S = \gamma_S - \gamma_F - \gamma_{S/F}$$

Donde γ_S , γ_F y $\gamma_{S/F}$ son la energía libre de la superficie del sustrato, la energía libre de la superficie de la película y la energía libre de la interfaz del sustrato respectivamente. Cuando $S > 0$, la película es termodinámicamente estable en la superficie y la moja. Cuando $S < 0$

la película es termodinámicamente inestable y no moja la superficie por lo que tiende a formar gotitas.

2.1.1. Dewetting en estado líquido

En un fenómeno de *dewetting* general una película delgada líquida se rompe en partículas mediante uno de tres mecanismos, nucleación heterogénea (catalizado por un defecto en la superficie de la película o en la interfaz película-substrato), nucleación homogénea (causado por la densidad) y *dewetting* espinodal. En todos los casos, los pasos involucrados en el proceso de *dewetting* de una película sobre una superficie (Figura 3 [5]) pueden ser resumidos de la siguiente forma:

1. Nucleación de agujeros en la película que alcanzan la superficie del sustrato.
2. Los agujeros crecen con el tiempo, desarrollando un borde engrosado debido a la conservación de la masa y un gradiente de curvatura local en sus bordes
3. El borde continúa aumentando en grosor, reduciendo su curvatura neta y la velocidad de retracción del borde.
4. Las esquinas del agujero en crecimiento se vuelven termodinámicamente inestables.
5. Los bordes se rompen debido a una inestabilidad *fingering*, formando líneas de material.
6. Las líneas de material se descomponen en gotas a través de una inestabilidad similar a la de *Rayleigh*

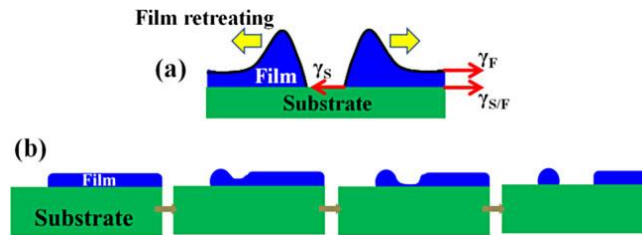


Figura 3 (a) Representación esquemática del proceso de retroceso de una película delgada sobre un sustrato como primer paso del fenómeno de dewetting si $S < 0$. (b) Se ilustra de manera esquemática (sección transversal) el proceso de dewetting que conduce a la producción de gotas a partir de una película delgada. [5]

En general, cuando $S < 0$ la película tiende a formar gotitas de tal forma que un ángulo de contacto finito entre la película y el sustrato es energéticamente favorable. El ángulo de contacto característico, θ_c , en primera aproximación, expresado por la ecuación *Young-Dupree*.

$$\cos(\theta_c) = (\gamma_S - \gamma_{S/F})/\gamma_F$$

En general S es negativo para películas metálicas delgadas sobre sustratos no metálicos, debido a que típicamente las interacciones metal-metal son mucho más fuertes que las metal-no metal.

Este tipo de películas delgadas suelen ser inestables termodinámicamente a temperaturas elevada, y el *dewetting* ocurrirá muy por debajo de la temperatura de fusión, de tal forma que la transformación ocurre en el estado sólido. La energía necesaria para iniciar el proceso de *dewetting* puede ser provista a través de recocido térmico, o irradiación mediante laser, iones o rayos de electrones.[5]

2.1.2. *Dewetting* en estado sólido

En cuanto al *dewetting* en estado sólido, el proceso de aglomeración de agujeros en una película metálica puede ser analizado en un mecanismo de dos fases: nucleación de vacíos y crecimiento de los vacíos en forma de fractal. Generalmente, una película depositada tiene una concentración de vacantes mayor a la concentración de equilibrio en la temperatura de recocido. La nucleación de agujeros en la película es determinada por el exceso supersaturado de vacantes. La teoría de nucleación heterogénea dicta que la energía libre crítica para la formación de un núcleo en forma de casquete esférico se expresa como

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_F^3 F(\theta_c)}{3\Delta G_v^2}$$

Donde ΔG_v es la variación de la energía libre del volumen dado debido a la aglomeración de vacantes en exceso en un núcleo vacío, y donde $F(\theta_c)$ es

$$F(\theta_c) = (2 - \cos \theta_c) \frac{(1 + \cos \theta_c)^2}{4}$$

Generalmente las triple intersecciones de frontera en la interfaz película-substrato son lugares de nucleación posibles. Después de la nucleación el agujero crece a medida que los átomos de la película se difunden y los vacíos se difunden en agujero para reducir la energía libre del sistema. Eventualmente el agujero perfora la película generando una perforación que se expande lateralmente, creando un borde abultado. Luego el borde abultado se vuelve termodinámicamente inestable generando ramas de agujeros. Cada rama actúa como una perforación inicial, generando un nuevo set de ramas. Los grupos de ramas siguen creciendo hasta que se encuentran entre sí creando la morfología fractal de los agujeros. En general, se pueden reconocer tres regímenes del proceso de *dewetting*: régimen **I** en el que la nucleación de agujeros en la película metálica ocurre; un régimen **II** en donde el proceso de retracción de la película comienza; un régimen **III** en donde ocurre el cruce de las esquinas de los agujeros que se acercan entre sí ocurre (y por consecuencia la formación de nanopartículas metálicas). Estos tres regímenes son claramente reconocibles en un gráfico de fracción de área *dewetted* F_S como función de tiempo de *dewetting*. Por ejemplo, la Figura 4 muestra una secuencia de imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) que muestran el proceso de *dewetting* de una película de Ag de 40 nm de espesor depositada sobre una superficie de mica y recocida a varias temperaturas y tiempos para destacar las varias etapas del proceso de *dewetting*.

En la Figura 5a, para el mismo caso (recocido a 500°C), se grafica la fracción de área de la superficie de mica como función del tiempo de *dewetting* y la representación esquemática de las tres principales etapas del proceso de *dewetting* se observa en la Figura 5(b-d).

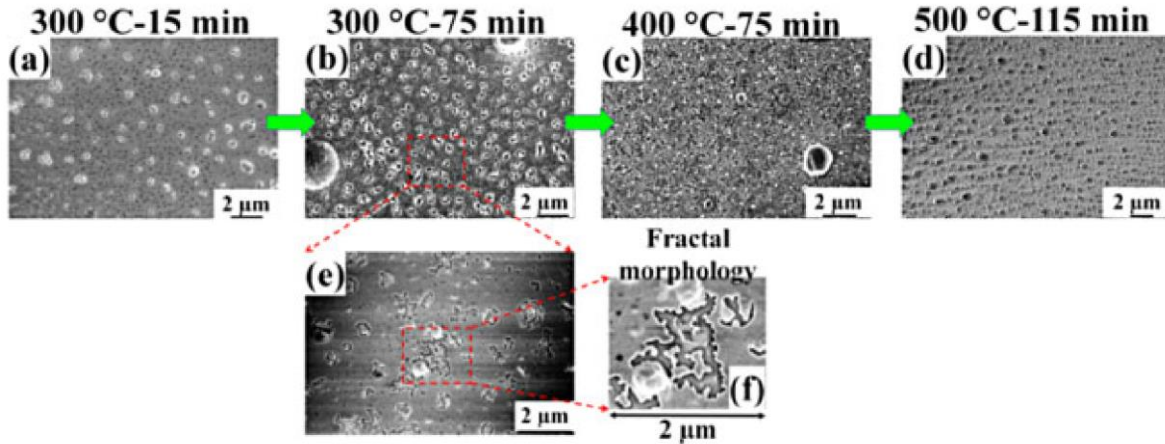


Figura 4 Imágenes SEM que muestran una secuencia de los pasos de dewetting de una película de Ag de 40 nm de espesor en mica debido al recocido térmico: (a) 300 8C, 15 min: formación de agujeros; b) 300 8C, 75 min: crecimiento de agujeros con morfología fractal; c) 400 8C, 75 min: coalescencia de agujeros y formación de nanofilamentos; d) 500 8C, 115 min: formación de nanopartículas; (e) Ampliación de (b);(f) Ampliación de (c) resaltando la morfología fractal del agujero.[5]

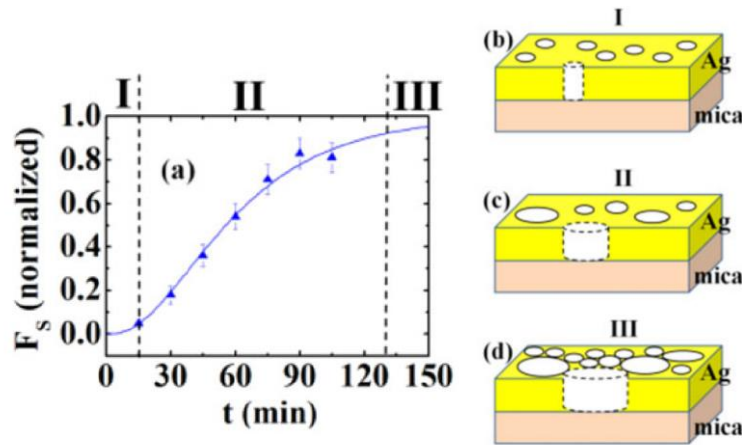


Figura 5 (a) Fracción de área de superficie de mica expuesta después del proceso de dewetting a 500°C a varios tiempos, de una capa de Ag de 40 nm de espesor. Representación esquemática de las tres principales etapas temporales del proceso de dewetting (b)-(d).[5]

Otra característica del proceso de *dewetting* es que depende de la temperatura en el sentido de que mientras más gruesa la película mayor es la temperatura para observar el proceso de *dewetting* completo de la película. Por ejemplo, en la Tabla 1 se muestra la temperatura T_D en la que ocurre el *dewetting* completo para películas de Au, Cu, Pt, y Ru depositadas sobre SiO_2 para distintos espesores. La Tabla 1 [5] muestra que al menos se necesita una temperatura de 100°C para inducir un proceso de *dewetting* completo para una película metálica delgada (10 nm).

Tabla 1 Resumen de varios ejemplos de casos de *dewetting* de películas metálicas en sustratos, inducidos por procesos térmicos o irradiaciones de electrón, ion, rayos láser. h corresponde al espesor de la película y T_D . [5]

Au		Cu		Pt		Ru	
h (nm)	T_D (°C)	h (nm)	T_D (°C)	h (nm)	T_D (°C)	h (nm)	T_D (°C)
10	~150	10	~100	10	~300	10	~450
20	~350	20	~250	20	~450	20	~650
50	~550	50	~500	50	~650	50	~900
100	~750	100	~700	100	~800		

También para procesos térmicos de películas metálicas ultradelgadas (<10 nm) es necesario temperatura mayor a la de ambiente. Esto en contraste, por ejemplo, con películas delgadas poliméricas, para las cuales son necesarias temperaturas ambiente o un poco sobre ambiente. Para las películas metálicas, el proceso de *dewetting* necesita movilidad atómica de largo alcance. En general la difusión atómica a temperatura ambiente es muy poca. Las películas delgadas producidas por métodos de deposición por vapor, generalmente, presentan estructuras formadas fuera del equilibrio, dado que los átomos que llegan a la superficie tienen una longitud de difusión pequeña (unos cuantos nanómetros). Estas películas son inestables, o metaestables y, si son recocidas a temperaturas lo suficientemente altas como para aumentar la longitud de difusión, estas espontáneamente formaran matrices de gotitas.

2.1.3. Dependencia del espesor inicial

Una última característica del proceso de *dewetting* es que el radio medio de nanopartículas $\langle r \rangle$ y el espaciado (distancia entre superficie y superficie) $\langle s \rangle$ están relacionados con el espesor inicial h de la película. En general, $\langle r \rangle$ y $\langle s \rangle$ pueden ser expresados como funciones de h mediante relaciones de ley de potencias ($\langle r \rangle \propto h^\alpha$, $\langle s \rangle \propto h^\beta$) en donde los valores de los exponentes están relacionados al mecanismo dominante de transporte de masa involucrado en el proceso de *dewetting*. Como discutido anteriormente el fenómeno de *dewetting* involucra uno de tres mecanismos: nucleación heterogénea, nucleación homogénea y *dewetting* espinodal. Mientras que el *dewetting* espinodal es característico de una película líquida, para películas sólidas el proceso comienza, usualmente, con nucleación de vacíos seguido del crecimiento de vacíos y formación de gotitas. En películas depositadas policristalinas, la nucleación de vacíos es catalizado por los surcos de los bordes de grano (a través de difusión de los bordes de los granos) y por uniones triples de los bordes de grano (disminuyendo la curvatura del borde). Un aumento en el espesor de la película aumenta el diámetro medio de los granos crecidos y del espaciado característico de las uniones triples de los bordes de grano. El aumentar el espesor de la película hace que la densidad de vacíos nucleados disminuya. Como consecuencia, esperamos que el tamaño y el espaciado de las gotitas formadas en el proceso de *dewetting* aumente cuando el espesor h aumente. Estas tendencias son usualmente confirmadas de forma experimental a pesar de todos los otros factores de borde que pueden influenciar a $\langle r \rangle$ y $\langle s \rangle$.

Predicciones teóricas para α y β son más accesibles para los casos de *dewetting* espinodal. Para la inestabilidad de un *dewetting* espinodal, una película homogénea inicial es inestable a fluctuaciones de alturas ya que las fuerzas intermoleculares exceden el efecto estabilizador de la tensión interfacial entre película-substrato. Como resultado, bandas angostas de longitud de onda pueden crecer espontáneamente, eventualmente haciendo que la película se rompa en nanofilamentos. Bajo inestabilidades posteriores (i.e. inestabilidad de Rayleigh) de los nanofilamentos se obtienen nanopartículas. El caso de *dewetting* espinodal puede ser tratado exactamente dentro de la teoría hidrodinámica lineal para películas delgadas obteniendo $\alpha = 5/3$ y $\beta = 2$.

3. Nanoestructurado de vidrio

3.1.1. Propiedades

En el artículo de Leem *et. al.*[1] se estudian las propiedades ópticas y de mojabilidad de vidrios nanoestructurados a partir de máscaras de nanopartículas de Au desordenadas, las cuales fueron a formadas a partir de *dewetting* térmico.

La Figura 6 [1] muestra una ilustración esquemática de los pasos para el proceso de fabricación de nanoestructuras con forma de pilares y conos en un substrato de vidrio. En el artículo se prepararon muestras de vidrio pulido por ambos lados de 0.5 mm de espesor, las muestras eran cuadradas de 3×3 cm². Los substratos fueron limpiados por 10 min en un baño ultrasónico con acetona, metanol y agua desionizada y luego secada con gas de nitrógeno (N₂). También se realizó un enjuague con ácido nítrico para remover contaminantes metálicos de la superficie de los substratos. Para formar la nanomáscara de grabado, películas delgadas de oro (Au) con un espesor de 5, 10, 15 nm fueron depositadas en las muestras usando un evaporador térmico. El tratamiento térmico fue llevado a cabo a una temperatura de 600°C por 3 min en un ambiente de N₂ usando un sistema recocido térmico rápido (RTA). Usando las nanopartículas de oro como máscara de grabado de patrón, se fabricaron nanoestructuras con diferentes formas de pilares y conos en substratos de vidrio usando plasma acoplado inductivamente (ICP). Tras el grabado las partículas de Au restantes fueron eliminadas con una solución de remoción de oro. La morfología y geometría de las muestras producidas fueron observadas a través de imágenes SEM.

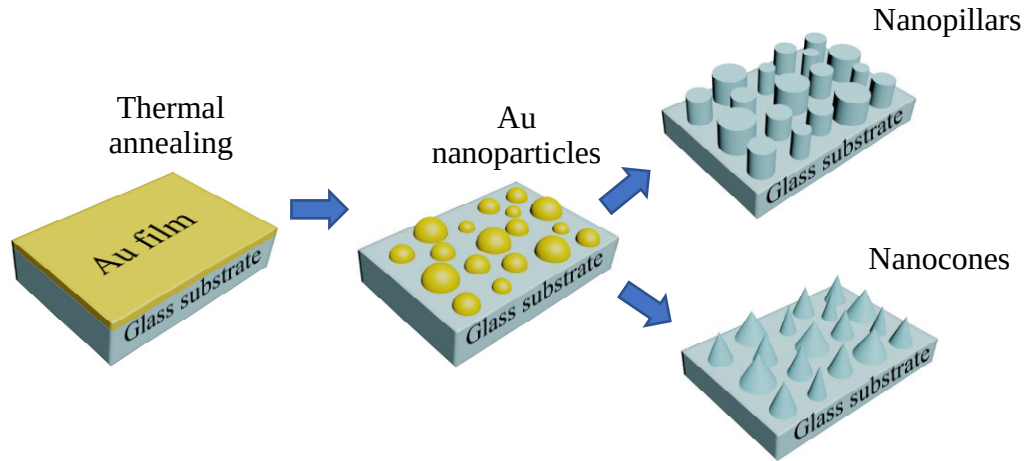


Figura 6 Ilustración esquemática de las etapas del proceso de fabricación de nanoestructuras con forma de pilar y cono en sustratos de vidrio[1]

En la Figura 7 [1] se observa el espectro de transmitancia total para vidrio fabricado (a) nanopilares y (b) nanoconos con diferentes alturas. El proceso de grabado fue realizado con 50 W de potencia RF y adicionalmente 1000 W de potencia ICP a 5 mTorr en 45 sscm/5 sscm de plasma de C_4F_8/O_2 . Para fabricar los nanopilares a distintas alturas se varió el tiempo de grabado, obteniendo pilares de 130, 220, 350 nm de altura promedio los cuales fueron grabados durante 100, 180 y 260 s respectivamente. El diámetro promedio de los nanopilares fabricados fue de 192 ± 73 nm. En la Figura 7(a) se observan oscilaciones en la transmitancia para los nanopilares con 350 nm de altura, esto se debe a interferencias del rayo de luz en las interfaces superiores (rejilla/aire) e inferiores (rejilla/sustrato) dado el cambio abrupto del índice de refracción en las estructuras cilíndricas. Para las muestras con pilares de 130 y 220 nm de espesor no se observó oscilaciones en la transmitancia debido a su pequeño tamaño. Los valores de transmitancia promedio ($93.9 \pm 0.2\%$) fueron mayores que los 92.7% del vidrio plano. En contraste, las nanoestructuras de conos en la Figura 7(b) fueron fabricadas con las condiciones de 100 W de potencia RF, 5 mTorr, una tasa de flujo de 45 sccm/ 5 sccm de una mezcla de C_4F_8/O_2 , y un tiempo de grabado de 100 s. Los nanoconos de vidrio con diferentes alturas de 140, 230, y 320 nm fueron producidos a diferentes potencias adicionales de ICP de 2000, 1500, y 1000 W respectivamente. En el caso de mayor potencia de RF (i.e., 100 W) con una alta potencia adicional de ICP, los nanopilares de forma cilíndrica son transformados en nanoconos truncados debido a el sobre grabado de los nanopilares como también la erosión de la máscara de Au. Como se observa en la Figura 7 el espectro de transmitancia de los nanoconos es mayor que la de los nanopilares debido a su distribución lineal e índice de refracción graduado entre el aire y el sustrato a través de los nanoconos, lo que está relacionado al llamado efecto ojo de polilla. Para las estructuras de nanopilares y nanoconos se observaron transmitancias mayores a las del sustrato de vidrio plano para longitudes de onda sobre a 400 nm.

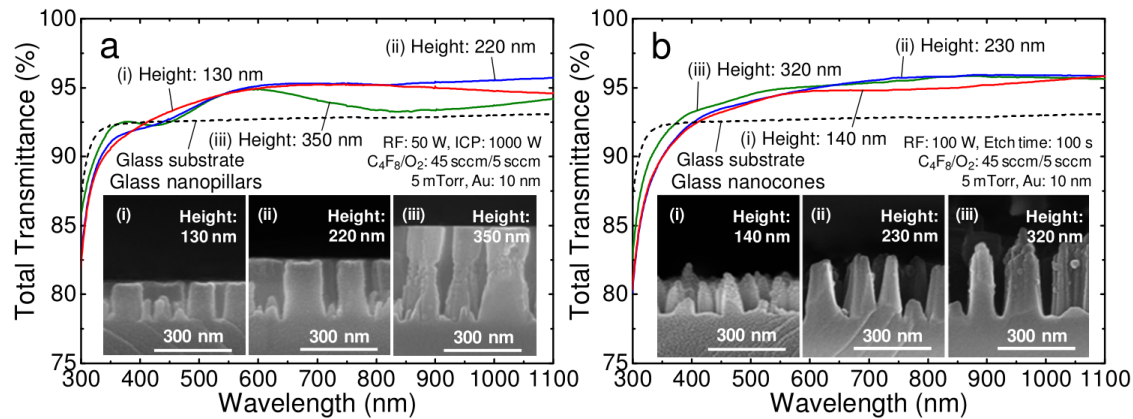


Figura 7 Espectro de transmitancia total medida para vidrio fabricado (a) nanopilares y (b) nanoconos con diferentes alturas usando patrones de nanomáscaras de Au de 10 nm de espesor después de RTA a 600°C. Los recuadros muestran imágenes SEM correspondientes a las estructuras.[1]

La Figura 8 [1] muestra el diámetro promedio, la densidad de nanopartículas y periodo promedio de nanopatrones en función del espesor de la película de Au usada y también se muestran imágenes SEM de (b) nanopartículas de Au formadas a partir de *dewetting* térmico como patrones de máscara tras RTA a 600°C por 3 min y nanoestructuras de vidrio (Vista oblicua inclinada de 30°) fabricadas a través de películas de Au de diferentes espesores 5, 10 y 15 nm. Las vistas de perfil para las distintas estructuras se muestran en los recuadros de Figura 8(c). Como se muestra en la Figura 8 (a) y (b), La matriz de patrones de nanopartículas es fuertemente influenciado por el espesor de la película depositada. A medida que se aumentó el espesor de las películas de Au el diámetro promedio de nanopartículas aumentó mientras que la densidad de partículas disminuyó. Para estas muestras el proceso de grabado fue hecho bajo las condiciones de 50 W de potencia de RF, con poder de ICP adicional de 1000 W. Para las películas de ≥ 10 nm, los nanopilares fueron formados en el sustrato. Para el caso de la película de 5 nm, el perfil grabado presenta una estructura cónica de nanoestructura de vidrio debido a que los bordes fueron grabados mucho más rápido que los de las películas más gruesas al tener un proceso de grabado en iguales condiciones. Además, la altura promedio de los nanoconos fabricados fue reducida debido a que las máscaras de grabado fueron erosionadas rápidamente.

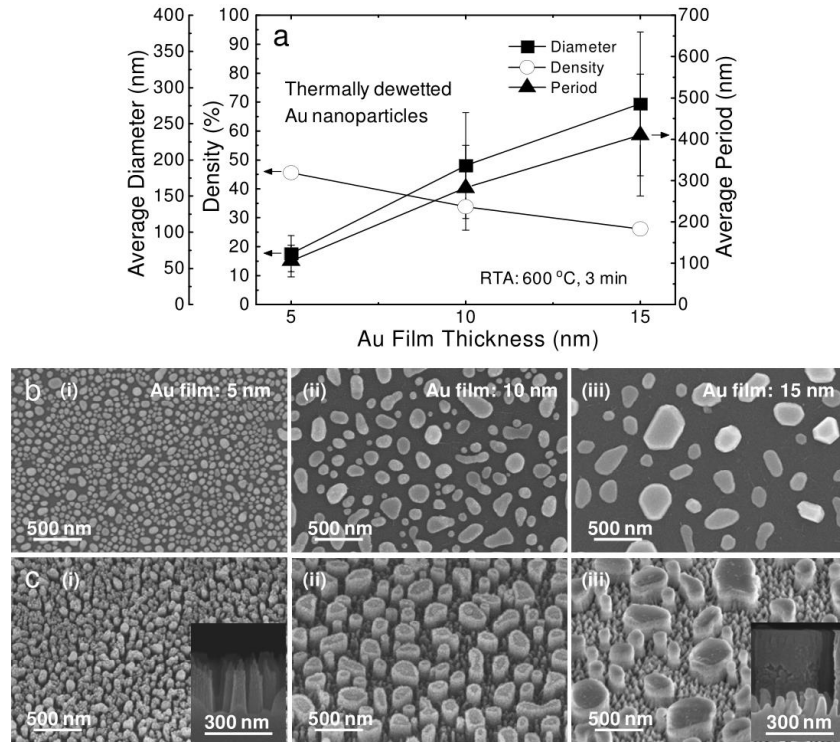


Figura 8 (a) Diámetro promedio, densidad de nanopartículas y periodo promedio de nanopartículas como función del espesor del Au. Imágenes SEM (mirado desde arriba) de (b) nanopartículas de Au formadas a través de dewetting térmico como patrones de máscara tras RTA a 600°C por 3 min y (c) nanoestructuras fabricadas a partir de películas de Au de distintos espesores de (i) 5 nm (ii) 10 nm, (iii) 15 nm. [1]

Las nanoestructuras fabricadas produjeron superficies más hidrofílicas, comparado con las superficies de vidrio plano, con ángulos de contacto de 31°, 41° y 46° para espesores de película de Au de 5, 10, 15 nm (Figura 9 [1]).

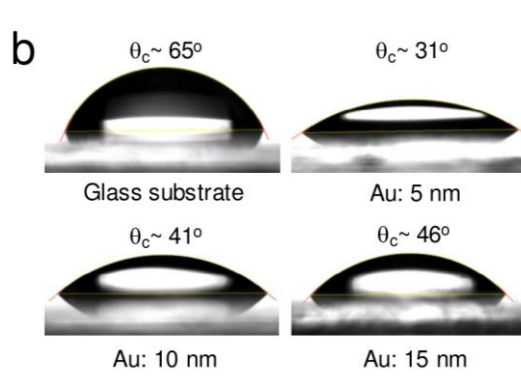


Figura 9 Imágenes fotográficas de (a) el sustrato de vidrio plano y las nanoestructuras de vidrio fabricadas para diferentes espesores de película Au de 5, 10 y 15 nm y (b) gotas de agua en las muestras.[1]

3.1.2. Durabilidad

En el artículo de Ruffino *et. al.*[2] se estudia el Desarrollo de superficies antireflectantes y autolimpiantes creadas mediante el uso de máscaras de nanopartículas metálicas desordenadas, se evalúa la efectividad del revestimiento mediante la variación del Ángulo de Contacto (AC) y desempeño fotovoltaico en condiciones controladas de intemperie. Se generaron muestras con distintas morfologías y con o sin funcionalización química.

Se realizaron pruebas en el exterior durante 3 meses sobre el techo de un edificio imitando la instalación de un panel solar, las condiciones climáticas de la zona durante el experimento fueron de lluvia con una temperatura promedio de 23°C. Se observa una variación del CA para las muestras con recubrimiento de PFTS (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilane) empeorando sus propiedades superhidrofóbicas con el tiempo, los cristales estampados sin recubrimiento no vieron afectadas sus propiedades superhidrófilicas.

Para evaluar la aplicabilidad de los cristales en módulos solares, se ocuparon muestras de cristal como empaquetado para celdas solares de silicio. Se hacen mediciones ópticas para medir los efectos autolimpiantes y anireflectivos a lo largo de las 12 semanas, para el cristal desnudo y el cristal desnudo recubierto con PFTS ven reducida su transmitancia de forma considerable durante las primeras 2 semanas tras lo cual el desempeño empeora de forma más gradual (Figura 10(c-d) [2]). Los cristales nanoestampados con recubrimiento de PFTS también presentan disminución en su desempeño debido a la pérdida de su característica superhidrofóbica (Figura 10b [2])., las gotas que arrastran suciedad comienzan a dejar residuos al evaporarse. Los cristales nanoestampados sin recubrimiento muestran un mejor desempeño autolimpiante y no presentan disminución en su desempeño sin importar su topología. Para evaluar el efecto autolimpiante se tomaron imágenes SEM del cristal desnudo y cristal con nanoagujeros sin recubrir después de las 12 semanas de exposición a la intemperie, en el cristal desnudo se acumulan partículas de polvo, pero el cristal con nanoagujeros

casi no tiene. El tamaño de las partículas en el cristal desnudo tiene un tamaño que se encuentra entre medio de el régimen para dispersión de Rayleigh y dispersión de Mie. Las longitudes de onda más pequeñas presentan mayor dispersión en el régimen de Rayleigh resultando en mayor pérdida de transmitancia para estas longitudes de onda. Partículas de polvo de mayor tamaño ($\geq \lambda$) están presentes en ambos tipos de cristales lo cual puede causar dispersión de Mie, pero la pérdida de transmitancia debido a esto es insignificante debido a que la radiación dispersada es dominante en la dirección de avance y no en la dirección de retroceso.

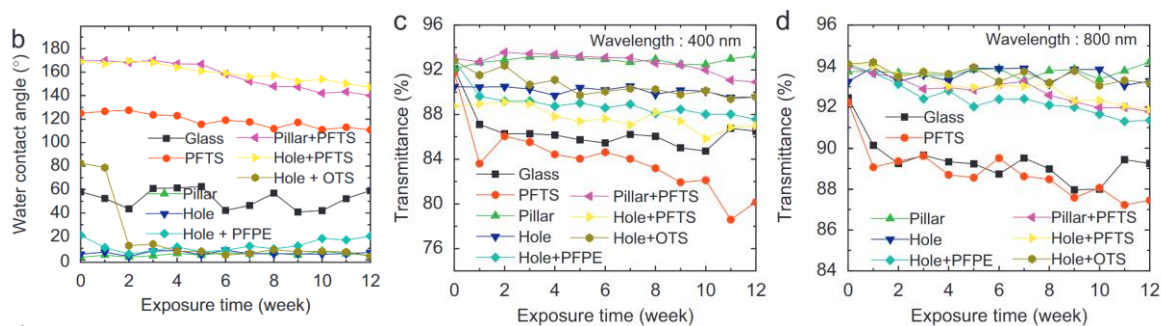


Figura 10 La variación a largo plazo de (b) ángulo de contacto y transmitancia óptica a (c) 400 nm y (d) 800 nm.[2]

Tras comparar los distintos tipos de cristales con distinta nanoestructura y con o sin funcionalización química en condiciones de intemperie por un largo tiempo, se encontró que las superficies nanoestampadas sin mayor tratamiento químico presentaron mejor desempeño autolimpiante y antireflectante, estos cristales pueden encontrar aplicaciones en varios dispositivos optoelectrónicos que deben ubicarse en la intemperie.

4. Objetivo General

Estudiar el *dewetting* de películas de oro para su uso como máscara para la nanoestructuración de vidrio.

5. Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones necesarias para producir un *dewetting* de películas de oro de 20 nm
- Caracterizar las propiedades ópticas y de mojado de vidrios nanoestructurados.

6. Metodología

Para crecer las muestras de oro sobre vidrio, se utilizó la técnica de *sputtering*. Primero, se cortaron trozos de vidrio con un cortador de vidrio y luego se limpiaron usando lavalozas. Posteriormente, se sumergieron en agua destilada en un baño ultrasónico durante 5 minutos, se repitió el proceso en otro vaso precipitado con isopropanol y en un tercero con etanol, ambos también en un baño ultrasónico por 5 minutos. Finalmente, se secaron con aire comprimido y se almacenaron en cajas porta muestra.

La deposición de oro se realizó en una máquina de *sputtering* (Q150T ES Plus ,Quorum), utilizando la receta de 20 nm de espesor registrada en el equipo usando los mismos parámetros para todas las muestras. La configuración de la máquina fue de 1 mA de corriente de *sputtering*, un tiempo máximo de *sputtering* de 40 minutos y un *tooling factor* de 2.3. Durante el proceso, se registró una tasa de deposición de 1.3 nm/min para las muestras. Debido al tamaño del equipo, se realizó la deposición de una muestra a la vez y no se llevaron a cabo todas las deposiciones el mismo día.

Las muestras con la capa de oro ya añadida fueron calentadas a distintas temperaturas (300°C, 400°C y 500°C) en un horno (TFM2-1200 Tube Furnace, Across International) que consiste en un tubo de cuarzo rodeado de resistencias.

Las muestras fueron caracterizadas mediante imágenes obtenidas por SEM, utilizando la señal de electrones secundarios. Además, se llevaron a cabo mediciones de transmitancia óptica en un fotospectrómetro, y se midió el ángulo de contacto en un goniómetro (Attension Theta, Biolin Scientific) en diferentes etapas de las muestras. Usando los datos de transmitancia se obtuvo la transmitancia total, calculada como la fracción de luz que atraviesa la muestra en todo el espectro medido (Figura 11).

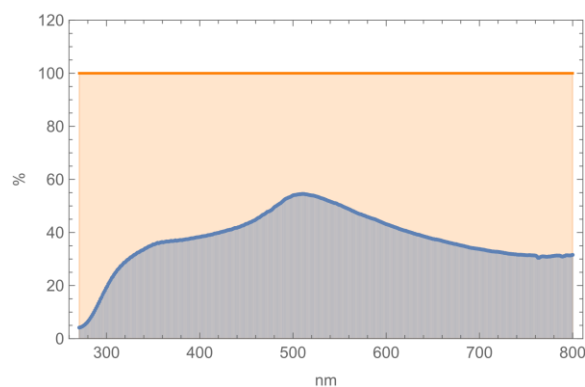


Figura 11 Representación esquemática de la transmitancia total la curva superior corresponde a una transmitancia óptima y la curva inferior a la transmitancia medida. La transmitancia total corresponde a el cociente entre el área bajo la curva superior y el área bajo la curva inferior.

Las imágenes SEM fueron analizadas usando el programa FIJI (FIJI Is Just ImageJ) [6] . Se etiquetaron los agujeros generados en las muestras con colores (Figura 12) y se extrajo información de área, circularidad, diámetro geodésico y porcentaje de agujeros.

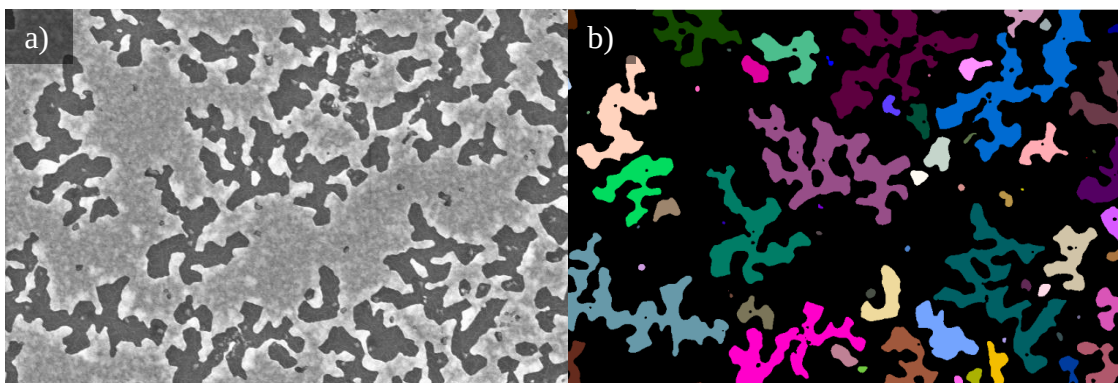


Figura 12 a) Imagen SEM de una muestra de oro sobre vidrio horneada a 500°C. b) Misma imagen SEM segmentada por colores usando el programa ImageJ.

Ángulo de Contacto: El ángulo de contacto es el ángulo formado entre la superficie de un líquido y la superficie sólida con la que está en contacto. Este ángulo se mide en la intersección de las dos superficies y se utiliza para caracterizar la mojabilidad de la superficie sólida por el líquido. Si el ángulo de contacto es menor de 90 grados, se considera que la superficie es hidrofílica, lo que significa que el líquido se extenderá sobre la superficie y mojará la misma. Si el ángulo de contacto es mayor de 90 grados, se considera que la superficie es hidrofóbica, lo que significa que el líquido se quedará en una gota y no se extenderá sobre la superficie.

Circularidad: La circularidad se define como

$$\text{Circularidad} = \frac{4\pi \times \text{Área}}{\text{Perímetro}^2}$$

Esta relación tiene el valor de 1 para un círculo y tiende al valor de 0 para figuras altamente no circulares.

Ruta Geodésica: Corresponde a la menor ruta que une dos puntos a través de una superficie

Diámetro geodésico: Corresponde a la mayor ruta geodésica que existe en la superficie. [7]
De ahora en adelante no referiremos a esto simplemente como diámetro.

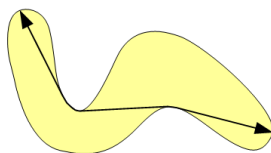


Figura 13 Esquema del diámetro geodésico para una partícula. Las flechas negras representan el diámetro geodésico.[8]

Para grabar el patrón de la máscara de Au en el vidrio se realiza grabado iónico reactivo (RIE) con una maquina comercial (Plasma Prep RIE, SPI Supplies), durante 10 min a 100 mT de presión usando una potencia de 200 W. En la Figura 14 se ilustra el proceso de fabricación de vidrios nanoestructurados. (a) Preparación del sustrato. (b) Deposición de película de Au. (c) *Dewetting* de película de Au. (d) grabado de patrón usando las nanopartículas formadas como máscara. (e) Eliminación de nanopartículas de Au restantes.

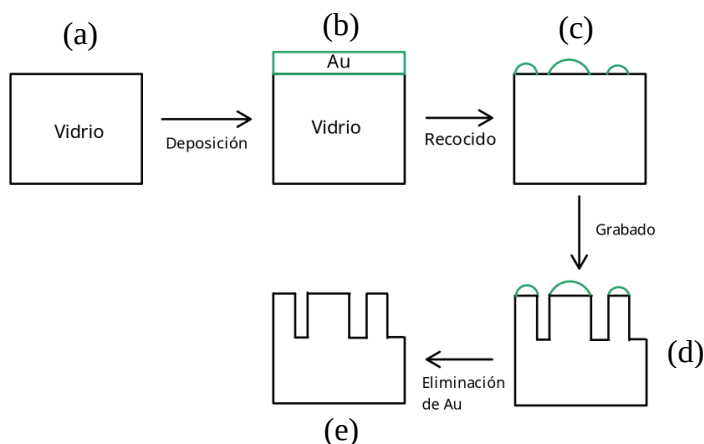


Figura 14 Ilustración esquemática para el proceso de fabricación de vidrio nanoestructurado. (a) Preparación del sustrato. (b) Deposición de película de Au. (c) *Dewetting* de película de Au. (d) grabado de patrón usando las nanopartículas formadas como máscara. (e) Eliminación de nanopartículas de Au restantes.

Las muestras de vidrio nanoestructurado se caracterizan a través de mediciones de ángulo de contacto y fotoespectroscopía, con tal de identificar las características

7. Resultados

7.1. *Dewetting* de películas de oro

La Figura 15 muestra imágenes SEM de una película de oro 20[nm] de espesor, antes y después ser horneada a 500°C por una hora. Antes de ser horneada, se observan agujeros en la muestra, tras ser horneada se observan algunos agujeros más grandes y otros de tamaño similar a los encontrados antes de haber horneado la muestra, esto corresponde a la primera

y segunda etapa del proceso de *dewetting* descrita en Ruffino *et. al.* [5]. La Figura 16 muestra una comparación de 4 parámetros obtenidos de las imágenes SEM antes y después del recocido (% de agujeros, área promedio de agujeros, circularidad de agujeros y diámetro de agujeros). Se observó un aumento significativo de todos los parámetros, excepto la circularidad promedio. Específicamente el porcentaje de agujeros aumenta de 0.83% a 3.69%, el área promedio aumenta de $1.07[\mu\text{m}^2]$ a $2.6[\mu\text{m}^2]$ y el diámetro promedio aumenta de $0.36[\mu\text{m}]$ a $0.8[\mu\text{m}]$. La circularidad observada se encuentra entre 0.79 y 0.9 lo que indica agujeros altamente circulares.

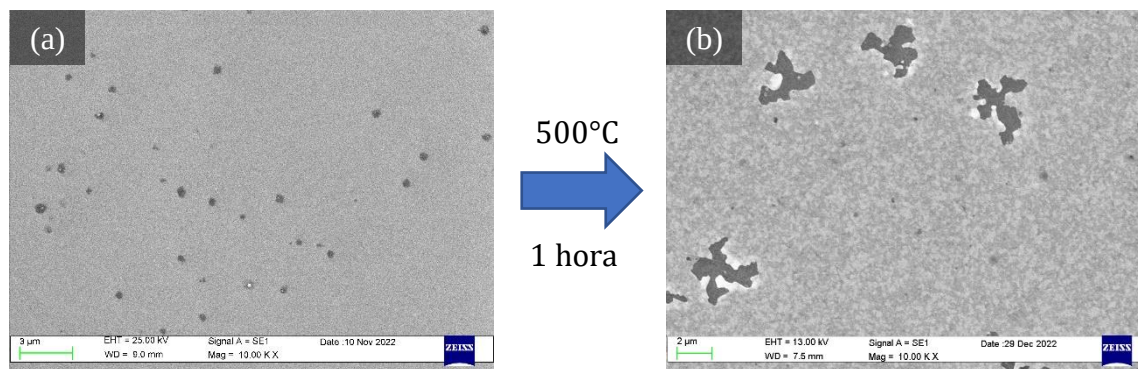


Figura 15 Imágenes SEM de la muestra JC02 que corresponde a una película de oro $20[\text{nm}]$ depositada sobre vidrio: a) es una imagen de la película tras haber ido depositada, b) es la misma película tras ser calentada a 500°C por una hora.

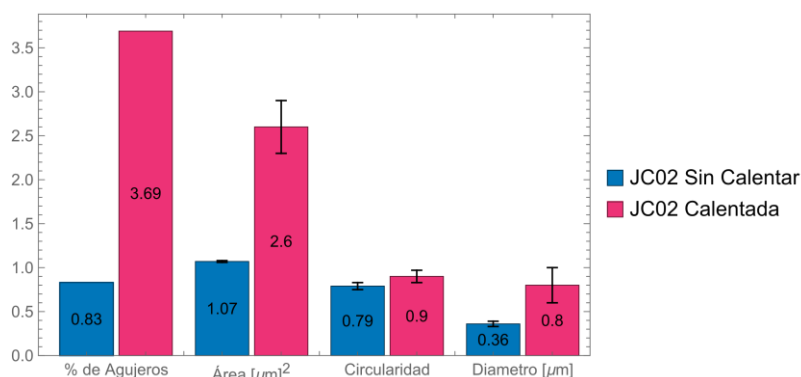


Figura 16 Gráficos de barras comparando distintos parámetros de la muestra JC02 (película de 20 nm de Au depositada sobre vidrio) antes y después de ser calentada a 500°C por una hora. De izquierda a derecha los parámetros son: % de agujeros, Área promedio de agujeros, Circularidad de Agujeros y Diámetro Geodésico.

En la Figura 17 se observan tres muestras distintas de películas delgadas de oro con un espesor de 20 nm depositado sobre vidrio que fueron horneadas a 300°C por una hora. Se pueden observar agujeros en las tres muestras, en (c) los agujeros se formaron en zonas circulares. En la Figura 18 se observan cuatro muestras de películas delgadas de oro depositado sobre vidrio que fueron horneadas a 500°C por una hora, (a), (b) y (d) tienen un espesor de 20 nm y la muestra (c) un espesor de 21.3 nm . Se observan agujeros significativamente mayores que en las muestras horneadas a 300°C , y además forman estructuras fractales.

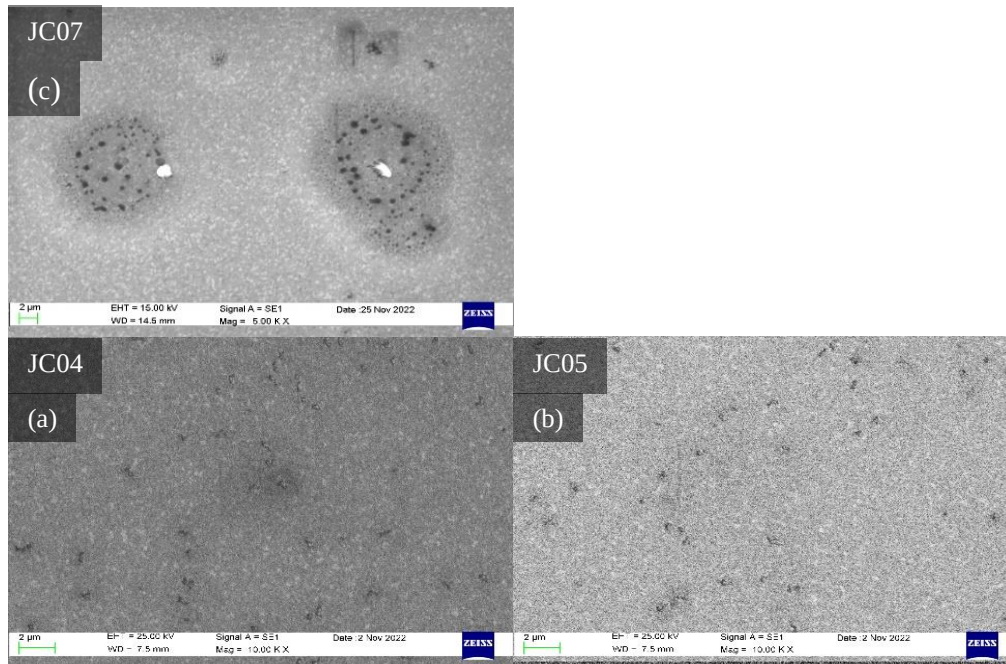


Figura 17 Imágenes SEM de 3 muestras de 20[nm] de oro depositado sobre vidrio las cuales fueron calentadas a 300°C por 1 hora.

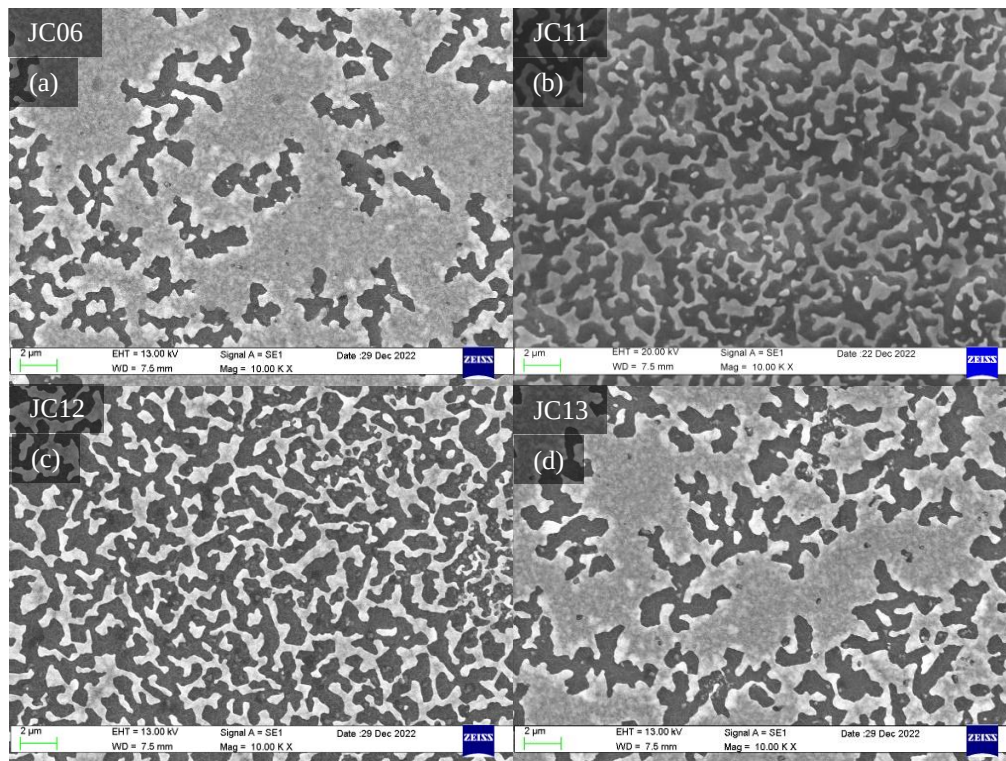


Figura 18 Imágenes SEM de 4 muestras de oro depositado sobre vidrio las cuales fueron calentadas a 500°C, Las muestras (a), (b) y (d) tienen un espesor nominal de 20[nm] y la muestra (c) uno de 21.6[nm]. (a), (c) y (d) fueron horneadas al mismo tiempo, mientras que (b) fue horneada por separado.

En la Figura 19 se muestra el aumento considerable en el porcentaje de agujeros, diámetro y área de agujeros en las muestras horneadas a 500°C con respecto a las muestras horneadas a

300°C. La circularidad disminuye en general pasando de ser agujeros altamente circulares, a agujeros medianamente circulares. Concretamente le diámetro, en promedio, cambia de 0.25 ± 0.01 a 2.1 ± 0.2 μm , el % de agujeros de 1.2 ± 0.2 a 38 ± 9 y el área de agujeros de 0.74 ± 0.2 a 11 ± 1 μm^2 .

Podemos notar que las muestras horneadas a 300°C se encuentran en la primera etapa del proceso de *dewetting* (nucleación de agujeros), las muestras horneadas a 500°C muestran un mayor avance en el proceso de *dewetting*. Se observa que las Figura 18 (a) y (d) se encuentran en la etapa del proceso en donde los vacíos comienzan a crecer en forma de fractal, para las Figura 18 (b) y (c) observamos que se encuentran en la etapa donde las ramas de los vacíos comienzan a juntarse. Podemos notar en Figura 19 (a) que a pesar de que para generar las muestras se utilizaron los mismos parámetros, las variaciones que pueden haber ocurrido en la preparación de cada muestra han sido lo suficiente para notar variaciones en las características del *dewetting*, el determinar si estas variaciones son significativas para el producto final de nanoestructurado requerirá un análisis más detallado.

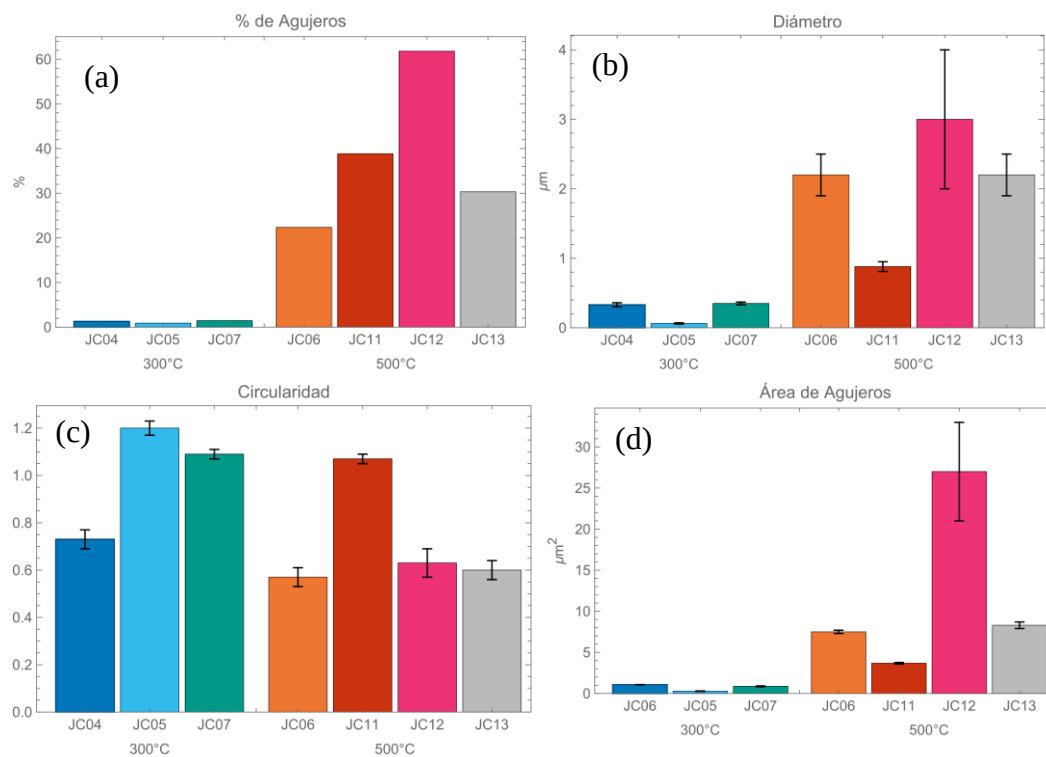


Figura 19 Gráficos de barras comparando distintos parámetros entre las muestras horneadas a 300°C y las muestras horneadas a 500°C. (a) % de agujeros; (b) Diámetro geodésico; (c) Circularidad; (d) Promedio de área de agujeros.

En la Figura 20 (a) se presentan medidas de transmitancia para muestras de oro sobre vidrio sin horneado, horneadas a 300°C, 400°C y 500°C. Se observa que el pico de transmitancia se desplaza hacia la izquierda al aumentar la temperatura, y también observamos que, si se omite la muestra horneada a 300°C, la transmitancia tiende a aumentar cuando aumentamos la temperatura. En la Figura 20 (b) se grafican los picos de transmitancia según la temperatura en que fue horneada la muestra, Se puede apreciar que el pico de transmitancia disminuye mientras aumentamos la temperatura de horneado, el pico para las muestras sin hornear se

encuentra alrededor de 524.8 nm, para la muestra horneada a 300°C se encuentra alrededor de 522.8 nm. para la muestra horneada a 400° se encuentra alrededor de 524 nm, para las muestras horneadas a 500° se encuentra alrededor de 500 nm. Para muestras horneadas a 600°C se ha reportado el pico de transmitancia alrededor de 497.5 nm [9].

El corrimiento en el pico de transmitancia puede ser atribuido al cambio de la frecuencia de resonancia del plasmón del oro. Se puede asumir que el espesor de las zonas cubiertas por oro aumentará debido a la aglomeración de este, lo que conlleva a que la frecuencia de resonancia para el plasmón aumente, como reportado en Tesler *et. al.* [10]. Sin embargo, para confirmar esta hipótesis, se requiere un estudio más detallado que incluya mediciones de reflectancia y absorbancia. Estas mediciones podrían ayudar a esclarecer el fenómeno observado y permitir una mejor comprensión del proceso.

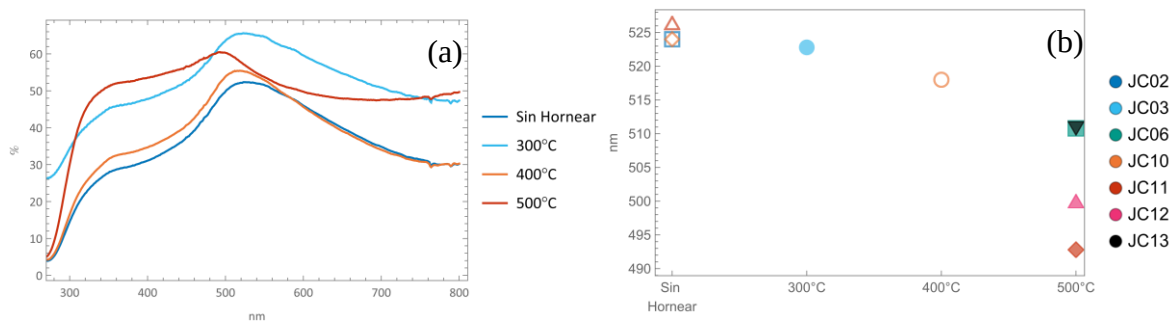


Figura 20 (a) Transmitancia para muestras de oro sobre vidrio horneadas a distintas temperaturas. (b) Pico de transmitancia para muestras horneadas a distintas temperaturas. Los colores indicados en las leyendas indican el nombre de la muestra, en (b) la opacidad de los colores fue reducida para permitir visualizar todos los puntos.

En la Figura 21 se grafican los ángulos de contacto medidos para muestras de oro sobre vidrio horneadas a distintas temperaturas. Se observa que, tanto para la muestra sin horneado como para la muestra horneada a 300°C, el ángulo de contacto se acerca 70°. Para las muestras calentadas a 500°C se observa un ángulo de contacto de cercano a 90°.

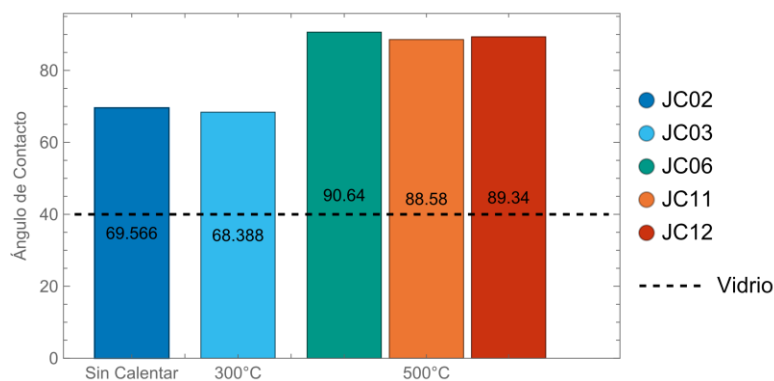


Figura 21 Ángulo de contacto para muestras de oro sobre vidrio horneadas a distintas temperaturas.

7.2. Nanoestructurado de Vidrio

Se seleccionó la muestra con oro recocido a 500°C y agujeros de $3 \pm 1 \mu\text{m}$ JC12 para hacer nanoestructurado de vidrio. El nanoestructurado se realizó al someter la muestra a RIE (Reactive Ion Etching) por 10 min con 200 W de potencia, tras esto se caracterizó la muestra antes y después de remover la película de oro.

La Figura 22 muestra el ángulo de contacto para vidrio sin tratar, vidrio sometido a RIE, vidrio con una película de oro horneada a 500°C por una hora (JC12) y este mismo tras haber sido sometido a RIE como también tras ser removida la película de oro, la línea segmentada corresponde al ángulo de contacto para el vidrio sin tratamiento. Se observa que el ángulo de contacto para la muestra JC12 disminuye tras ser sometida a RIE y tras remover el oro el ángulo de contacto aumenta significativamente. También observamos que al someter una muestra de vidrio a RIE el ángulo de contacto disminuye.

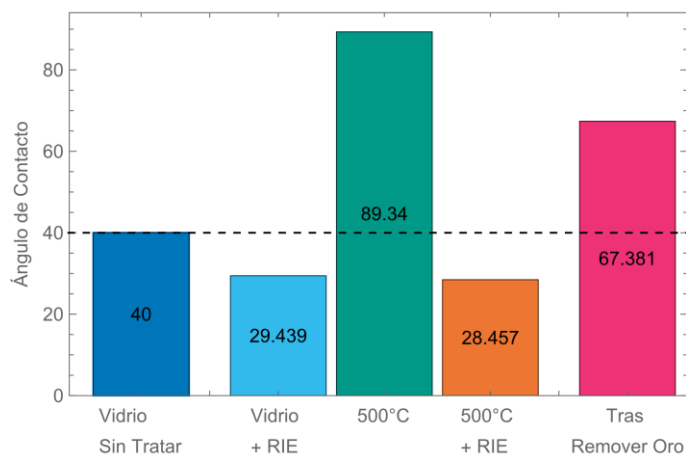


Figura 22 Ángulo de contacto para dos muestras: JC12, una muestra de oro depositado sobre vidrio y horneada a 500°C que fue sometida a RIE, antes y después de remover el oro depositado. JC14, muestra de vidrio que fue sometida a RIE. También se muestra el ángulo de contacto para una muestra de vidrio sin tratamiento.

En la Figura 23 se observa que la transmitancia no varía significativamente tras haber nanoestructurado el vidrio, la transmitancia total calculada es de 88% para el vidrio sin tratar, 88% para el vidrio sometido a RIE, 73% para la muestra RIE y sometida a RIE, y 87% para la muestra tras remover oro. Estos valores son menores que los reportados en Leem *et. al.*[1], esto puede ser debido a que la altura de las nanoestructuras está fuera del rango reportado, o bien que otros aspectos de la morfología son significativamente diferentes.

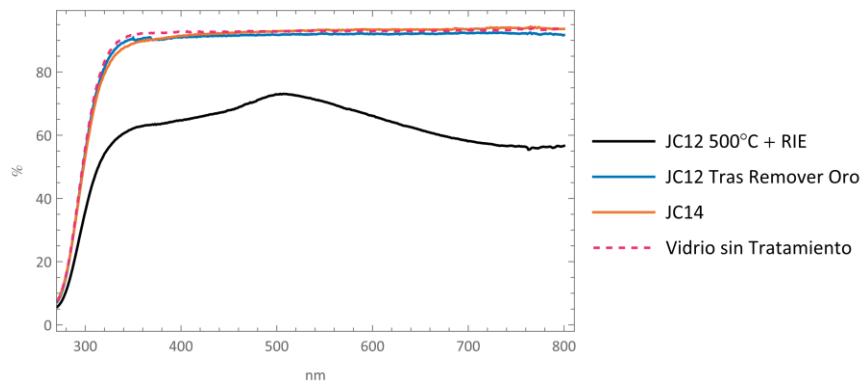


Figura 23 Gráfico de transmitancia óptica para muestras: JC12, muestra de oro depositado sobre vidrio horneado a 500°C que fue sometida a RIE, antes y después de remover el oro. JC14, muestra de vidrio sometida a RIE. JC15 muestra de vidrio sin tratamiento.

8. Conclusiones Preliminares

En esta tesina se ha logrado la fabricación de máscaras de Au mediante el uso de *dewetting* térmico en películas delgadas, permitiendo registrar las distintas etapas del *dewetting*

reportadas en Ruffino *et. al.* [5] sin llegar a un *dewetting* completo. Además, se ha observado un desplazamiento en el pico de transmitancia lo que podría estar asociado al cambio en la frecuencia de resonancia para el plasmón del oro debido al cambio en el espesor de la película, lo que debe ser confirmado en futuras investigaciones.

Asimismo, se ha determinado que la superficie cubierta por oro disminuye a medida que se aumenta la temperatura de, lo que indica que el uso de temperaturas más elevadas acelera el proceso de *dewetting*. El proceso de grabado realizado en una muestra ha logrado mejorar la hidrofobicidad de esta, pasando de un ángulo de contacto de alrededor de 40° para el vidrio sin tratamiento a uno de alrededor de 67°, lo que es prometedor para futuras aplicaciones. De esta forma, la caracterización de las máscaras nos ha permitido acercarnos a identificar las características que deben tener para producir vidrios más hidrofóbicos.

En particular, la máscara utilizada para producir el vidrio nanoestructurado tenía una película de 21,3 nm de Au que fue horneada a 500°C por una hora, mostrando estructuras fractales, pero no al punto de formarse nanoislas de oro, lo que correspondería a un *dewetting* completo. Estos resultados son alentadores para futuras investigaciones en la búsqueda de vidrios nanoestructurados con características autolimpiantes e hidrofóbicas.

9. Proyecciones

En cuanto a proyecciones futuras, se plantea la necesidad de repetir el experimento con el fin de obtener muestras de vidrio nanoestructurado con las características deseadas de forma consistente. Una vez logrado esto, se podrá evaluar el ángulo de caída de las gotas sobre la superficie de los vidrios hidrofóbicos, lo cual permitirá determinar su efectividad en términos de autolimpieza.

Otra línea de investigación sugerida es explorar el uso de técnicas de grabado químico en lugar del grabado RIE, para fabricar vidrios nanoestructurados con formas y tamaños diferentes. También se propone la modificación del espesor de las películas de oro depositadas, el usar películas más gruesas podría lograr generar nanopartículas más espaciadas lo que podría aumentar el ángulo de contacto como lo muestran las simulaciones de Chen *et. al.*[11]. El aumentar la temperatura de horneado de las películas podría permitir obtener estructuras de oro con un *dewetting* completo y, por lo tanto, generándose nanoislas de oro lo que podría mejorar las propiedades del vidrio nanoestructurado. Además, se busca expandir el método utilizado para la fabricación de nanoestructuras jerárquicamente rugosas, lo que permitiría obtener vidrios con propiedades más complejas y potencialmente útiles en diversas aplicaciones.

Es importante destacar que se debe comprobar la durabilidad de los vidrios nanoestructurados en diferentes condiciones ambientales y situaciones de uso, para evaluar su resistencia a la abrasión, a la corrosión y a otros factores que podrían afectar su desempeño.

10. Referencias

- [1] J. W. Leem, Y. Yeh, y J. S. Yu, “Enhanced transmittance and hydrophilicity of nanostructured glass substrates with antireflective properties using disordered gold

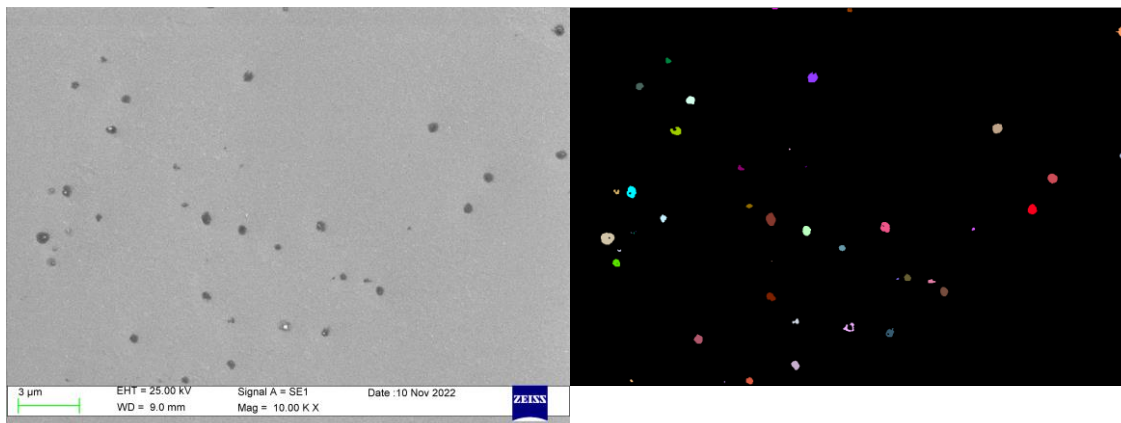
nanopatterns”, *Opt Express*, vol. 20, nº 4, p. 4056, feb. 2012, doi: 10.1364/OE.20.004056.

- [2] J. Son *et al.*, “A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 46–51, mar. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.10.011.
- [3] R. Blossey, “Self-cleaning surfaces — virtual realities”, *Nat Mater*, vol. 2, nº 5, pp. 301–306, may 2003, doi: 10.1038/nmat856.
- [4] D. Brodoceanu, C. T. Bauer, E. Kroner, E. Arzt, y T. Kraus, “Hierarchical bioinspired adhesive surfaces—a review”, *Bioinspir Biomim*, vol. 11, nº 5, p. 051001, ago. 2016, doi: 10.1088/1748-3190/11/5/051001.
- [5] F. Ruffino y M. G. Grimaldi, “Controlled dewetting as fabrication and patterning strategy for metal nanostructures”, *physica status solidi (a)*, vol. 212, nº 8, pp. 1662–1684, ago. 2015, doi: 10.1002/pssa.201431755.
- [6] D. Legland, I. Arganda-Carreras, y P. Andrey, “MorphoLibJ: Integrated library and plugins for mathematical morphology with ImageJ”, *Bioinformatics*, vol. 32, nº 22, 2016, doi: 10.1093/bioinformatics/btw413.
- [7] C. Lantuejoul y S. Beucher, “On the use of the geodesic metric in image analysis”, *J Microsc*, vol. 121, nº 1, pp. 39–49, ene. 1981, doi: 10.1111/J.1365-2818.1981.TB01197.X.
- [8] D. Legland y I. Arganda-Carreras, *MORPHOLIBJ USER MANUAL*. 2023.
- [9] L. Bravo Yovanovich, “Vidrio Nanoestructurado Como Superficie Autolimpiante Hidrofóbica Para Módulos Fotovoltaicos”, Universidad Técnica Federico Santa María, 2023.
- [10] A. B. Tesler, B. M. Maoz, Y. Feldman, A. Vaskevich, y I. Rubinstein, “Solid-state thermal dewetting of just-percolated gold films evaporated on glass: Development of the morphology and optical properties”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, nº 21, pp. 11337–11346, may 2013, doi: 10.1021/JP400895Z/SUPPL_FILE/JP400895Z_SI_001.PDF.
- [11] L. Chen, S. Y. Wang, X. Xiang, y W. Q. Tao, “Mechanism of surface nanostructure changing wettability: A molecular dynamics simulation”, *Comput Mater Sci*, vol. 171, p. 109223, ene. 2020, doi: 10.1016/J.COMMATSCI.2019.109223.

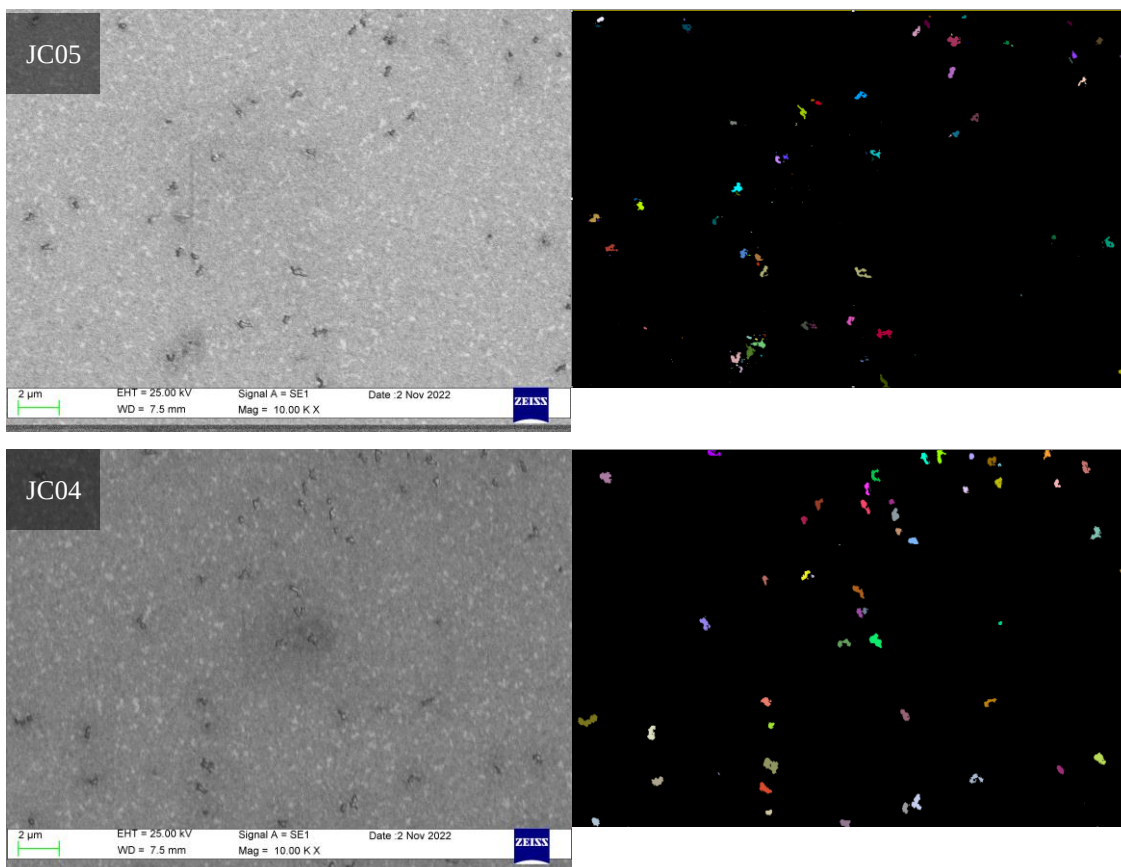
11. Anexos

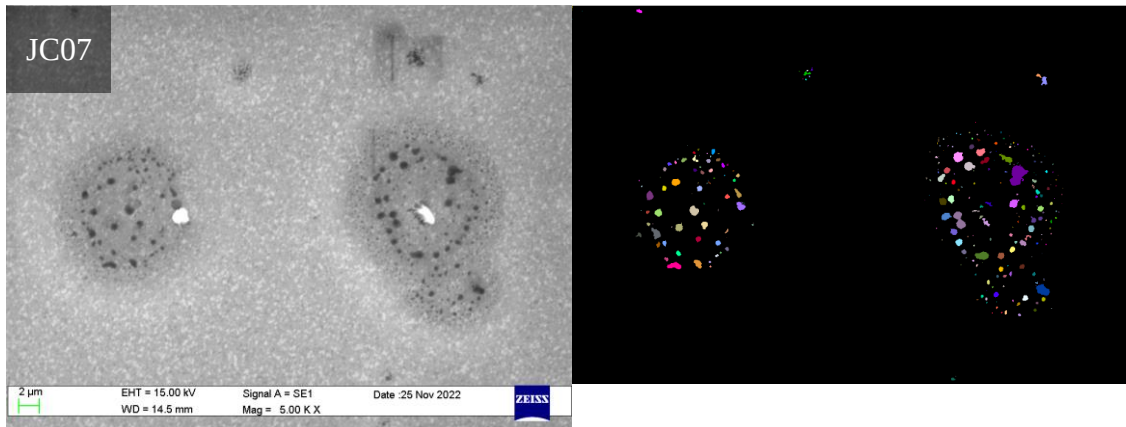
11.1. Imágenes SEM

11.1.1. Sin Calentar



11.1.2. Recocidas a 300°C





11.1.3. Recocidas a 500°C

