



Tesis Doctoral

***Estudio de las propiedades
fisicoquímicas de superficies
de silicio biocompatibles***

Joaquín KLUG

Directora: Gabriela I. Lacconi

2014

El presente trabajo de Tesis fue realizado en el Departamento de Fisicoquímica, INFIQC (CONICET-UNC), de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección de la Prof. Dra. Gabriela I. Lacconi y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Prof. Dra. Gabriela I. Lacconi

Comisión Evaluadora:

Prof. Dra. Natalia Wilke

Prof. Dra. Mabel Lidia Yudi

Prof. Dr. Alejandro Granados

Prof. Dr. Celso Aldao

(Evaluador Externo)

Indice

Capítulo 1: <i>Introducción y objetivos</i> -----	1
1.1 Importancia de Silicio y antecedentes -----	1
1.2 Propiedades del silicio -----	4
1.3 Interface semiconductor/solución -----	9
1.4 Objetivos-----	13
Referencias -----	14
Capítulo 2: <i>Materiales y Métodos</i> -----	23
2.1 Sustratos de silicio -----	23
2.2 Pretratamientos de limpieza e hidrogenación -----	23
2.3 Soluciones y reactivos -----	25
2.4 Celdas de electrólisis y electrodos -----	25
2.5 Instrumental y Equipamiento -----	26
2.6 Métodos Electroquímicos -----	27
2.6.1 Voltamperometría Cíclica -----	27
2.6.2 Pulsos de Potencial -----	28
2.6.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica -----	28
2.7 Técnicas Microscópicas -----	33
2.7.1 Microscopía de fuerza atómica -----	33
2.7.2 Microscopía de barrido electrónico -----	35
2.8 Metodos espectroscópicos -----	37
2.8.1 Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) -----	37
2.8.2 Espectroscopía Raman -----	38
2.8.3 Espectroscopía Raman Incrementada por la Superficie (SERS) -----	40
2.8.4 Espectroscopía infrarroja (IR) en el estudio de superficies -----	42
Referencias -----	46
Capítulo 3: <i>Caracterización de superficies hidrogenadas de silicio (Si-H)</i> -----	49
3.1 Importancia de la hidrogenación de superficies de silicio -----	49
3.2 Caracterización morfológica mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) -----	49
3.3 Caracterización electroquímica -----	50
3.3.1 Voltamperometría cíclica -----	50
3.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica-----	55
3.4 Resumen -----	59
Referencias -----	60
Capítulo 4: <i>Caracterización de superficies de silicio oxidadas (Si-Ox)</i> -----	63
4.1 Generalidades de la oxidación de superficies de Si -----	63
4.2 Caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica -----	63
4.3 Caracterización electroquímica -----	65
4.3.1 Voltamperometría cíclica -----	65
4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica -----	66
4.4 Caracterización por Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X -	68
4.5 Resumen -----	69
Referencias -----	69

Capitulo 5: Caracterización de superficies de silicio funcionalizadas con 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) -----	71
5.1 Generalidades de la funcionalización de superficies de Si con APTES-----	71
5.2 Caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica -----	73
5.3 Caracterización electroquímica -----	75
5.3.1 Voltamperometría cíclica -----	75
5.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica -----	76
5.4 Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X -	78
5.5 Resumen -----	82
Referencias -----	83
Capitulo 6: Cinética de anclaje de Nanopartículas de Au sobre superficies de silicio funcionalizadas con APTE -----	85
6.1 Características generales de plataformas con nanopartículas -----	85
6.2 Caracterización de las nanopartículas de oro (NPs-Au) -----	85
6.3 Cinética de anclaje de las NPs-Au -----	87
6.4 Actividad SERS de las plataformas para la detección de la capa de APTES -----	93
6.5 Resumen -----	95
Referencias -----	95
Capitulo 7: Superficies de silicio como plataformas activas para SERS -----	97
7.1 Generalidades de superficies activas para SERS -----	97
7.2 Superficies de Silicio con partículas de plata electrodepositadas para plataformas SERS -----	98
7.2.1 Características generales de los sustratos de silicio y las soluciones empleadas -----	98
7.2.2 Caracterización electroquímica de las superficies de Si^b-H en soluciones $KClO_4$ y H_2SO_4 en ausencia y presencia de iones Ag^+ -----	98
7.2.3 Electrodeposición de Ag sobre superficies de Si^b-H en solución de $KClO_4$ 0,1 M + $AgClO_4$ 1,0 mM y actividad SERS -----	99
7.2.4 Electrodeposición de Ag sobre superficies de Si^b-H en solución de H_2SO_4 0,1 M + $AgNO_3$ 1,0 mM y actividad SERS -----	106
7.3. Imagen Raman de monocapas de DPPC transferidas sobre plataforma activa SERS -----	106
7.4 Resumen -----	113
Referencias -----	113
Capitulo 8: Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico -----	117
8.1 Método para la obtención de terrazas monoatómicas en superficies de Si-H -	117
8.2 Propiedades de la física del estado sólido de Silicio -----	122
8.3 Desviación de la dirección cristalina [111] y morfología superficial -----	127
8.3.1 Magnitud del desvío de la orientación y densidad de escalones atómicos -----	128
8.3.2 Dirección del desvío de la orientación y morfología de los escalones atómicos -----	129
8.3.3 Poros triangulares en las terrazas -----	131
8.4 Caracterización de superficies de Si(111)-H con terrazas monoatómicas mediante microscopía de fuerza atómica -----	132
8.4.1 Superficie $Si^{b-1500}(111)-H$ con terrazas atómicas -----	133
8.4.2 Superficie $Si^b(111)-H$ con terrazas atómicas -----	136

8.4.3 Superficie <i>Si(111)-H</i> con terrazas atómicas y su posible uso como patrón metrológico en la nanoescala -----	143
8.5 Caracterización electroquímica de las superficies de <i>Si(111)-H</i> con terrazas atómicas -----	147
8.5.1 Voltamperometría cíclica -----	147
8.5.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica -----	148
8.6 Caracterización espectroscópica de las superficies de <i>Si(111)-H</i> con terrazas atómicas -----	152
8.7 Resumen -----	157
Referencias -----	158
Capitulo 9: <i>Conclusiones</i> -----	163
Apendice: A 1- Transformada de Fourier 2D-----	167

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1 Importancia del Silicio y antecedentes

La industria de dispositivos de microelectrónica emplea diferentes materiales semiconductores como plataformas base, siendo los más empleados, el silicio y el arseniuro de galio. La diversidad de dispositivos con semiconductores es muy amplia y sus funciones y utilidades son muy variadas en la actualidad. Los mismos son utilizados en sensores ópticos, celdas solares, biosensores, catalizadores, etc., con aplicaciones en comunicaciones, medicina, computadoras, etc.

En los últimos años, el desarrollo de metodologías innovadoras de miniaturización y el descubrimiento de nuevos materiales (materiales híbridos inorgánicos-orgánicos), han producido notables avances en la tecnología de la microelectrónica. Por ejemplo, el número de componentes electrónicos en un chip de silicio simple, se duplica cada 18 meses y la memoria de una computadora que costaba miles de dólares, actualmente se fabrica por algunos centavos.¹ De esta manera, la amplia accesibilidad de máquinas controladas mediante dispositivos microelectrónicos depende de los avances en la investigación básica de estos materiales y componentes, así como también de las posibilidades prácticas de miniaturización de la mayoría de los dispositivos electrónicos. En la actualidad, gran cantidad de unidades activas son empaquetadas en elementos semiconductores cada vez más pequeños y los circuitos integrados pueden contener aproximadamente un billón de transistores incorporados en un chip de menos de 1 cm² de tamaño.^{2,3}

Los fenómenos superficiales han sido siempre un punto clave en la industria electrónica. Procesos químicos y físicos, tales como el crecimiento epitaxial,⁴ la deposición química desde el vapor, la corrosión, la oxidación y la pasivación^{5,6} de las superficies de los sustratos semiconductores son ampliamente utilizados en la industria de la microelectrónica. Sin embargo, debido a la acelerada tendencia actual hacia la miniaturización de los dispositivos, el conocimiento de estos fenómenos en dimensiones nanométricas y a nivel atómico, es aún más crítico. El tamaño de los chips que la microelectrónica proyecta alcanzar en un futuro cercano, implica algunas pocas capas atómicas. Como resultado, la funcionalidad del dispositivo deberá compatibilizar los procesos físicos que ocurren entre pocas moléculas, que conforman el espacio de alguna interfase, por ejemplo: Si/SiO₂, Si/Metal, Si/dieléctrico, etc. Por esta razón, la investigación de las propiedades fisicoquímicas de la interfase conteniendo una superficie semiconductor se ha incrementado notablemente en las últimas décadas.⁷

1- Introducción y objetivos

En forma simultánea se ha pronunciado un creciente interés en el desarrollo de las áreas de la nanociencia y la nanotecnología. En los últimos años existen numerosos estudios sobre la formación de nanoestructuras sobre soportes sólidos, formados principalmente mediante deposición de metales. Además, el desarrollo de diferentes materiales híbridos de tipo general semiconductor/dieléctrico/metál, constituye uno de los sistemas de alto interés tecnológico.⁸⁻¹⁰ El silicio es uno de los materiales semiconductores más predominantes en la industria de la microelectrónica, en parte por su abundancia y su bajo costo económico, y debido a que puede ser manufacturado con alto grado de pureza. Sin embargo, la principal razón es por la estabilidad química y eléctrica de la interfase con el óxido respectivo.^{11,12} De hecho, la baja concentración de defectos de estados electrónicos en la interfase Si/SiO₂ ha sido un importante motor, para su empleo en dispositivos como biosensores eléctricos y componentes de celdas solares fotovoltaicas.^{1,11-15}

En relación a las superficies de estos materiales, muchos estudios se han dedicado a la modificación de superficies de SiO₂, enlazando moléculas orgánicas mediante los grupos OH-terminales generados por el tratamiento de limpieza en soluciones químicas.¹⁶⁻¹⁸ Distintos métodos son aplicados para obtener capas de óxido de silicio hidroxiladas y limpias. Los más utilizados son el proceso de limpieza conocido como limpieza RCA (desarrollado por Werner Kern en los laboratorios de la empresa Radio Corporation of America, de allí su nombre limpieza RCA),¹⁹ limpieza en solución de piraña (H₂SO₄:H₂O₂) o el método seco de oxidación con plasma de oxígeno.^{18,20} La limpieza RCA consiste en la inmersión sucesiva de las obleas de silicio en soluciones de peróxido de hidrogeno alcalinas (NH₄OH:H₂O₂:H₂O) y ácidas (HCl:H₂O₂:H₂O). En el caso de la limpieza en solución de piraña se utiliza una mezcla de ácido sulfurico y peróxido de hidrógeno. En estos métodos las soluciones se emplean a temperaturas de aproximadamente 80°C.

Los sustratos de SiO₂ limpios son funcionalizados principalmente mediante dos métodos.²¹ Uno de ellos consiste en la silanización de la superficie con moléculas orgánicas.^{22,23} El cubrimiento completo de la superficie deriva de la polimerización amorfa de las moléculas de siloxano, y el grado de condensación cruzada de los siloxanos depende críticamente del contenido de agua del solvente utilizado en la funcionalización.²³ El proceso necesario para obtener un orden estructural en estas películas es de gran complejidad y actualmente no es una situación totalmente resuelta.²⁴ El otro método utiliza moléculas orgánicas con grupos fosfato para lograr la unión con la superficie de SiO₂ y obtener monocapas autoensambladas.²⁴

El método de silanización de superficies de SiO₂ ha sido extensamente utilizado y en particular, la molécula de 3-aminopropil-trietoxisilano (APTES) es ampliamente utilizada para la obtención de monocapas autoensambladas.²⁵⁻²⁹ En la adsorción de moléculas de APTES, el grupo amino terminal disponible permite que las superficies puedan interactuar específicamente con diferentes tipos de moléculas y materiales, en particular moléculas de interés biológico tales como proteínas³⁰⁻³³ y el anclaje de nanopartículas metálicas.³⁴⁻³⁸ Como consecuencia, los sustratos de SiO₂ modificados con APTES son actualmente empleados como plataformas sensoras y biosensoras.³⁹⁻⁴³ Sin embargo, los enlaces Si-O-Si en la interfase entre la capa orgánica y el SiO₂ poseen baja estabilidad química debido a la facilidad de hidrólisis bajo condiciones de pH neutro o

básico.²⁴ Por ello, el empleo de superficies de silicio libres de óxido ha captado especial interés, ya que los enlaces covalentes entre átomos de silicio y carbono son en principio, inmunes a la hidrólisis. Por otra parte, las superficies de silicio sin óxido ofrecen la posibilidad de alcanzar un control químico hasta la escala atómica, mediante un procedimiento relativamente sencillo que incluye la disolución química adecuada de la película de óxido en soluciones de ión fluoruro (por ejemplo, soluciones acuosas de HF). Como resultado, se obtienen superficies de silicio altamente hidrofóbicas, terminadas en átomos de hidrógeno.⁴⁴

Superficies hidrogenadas de silicio con orientación cristalina (111) lisas a nivel atómico fueron obtenidas por Chabal y colaboradores, mediante un método de química húmeda en solución de NH_4F .⁴⁴ Estos autores confirmaron mediante espectroscopía IR la formación de enlaces Si-H orientados normales a la superficie. El procedimiento original fue modificado por Wade y Chidsey,⁴⁵ quienes evidenciaron la presencia de poros sobre la superficie de silicio, producidos por el oxígeno disuelto en la solución al potencial de circuito abierto. Además, Allongue y colab.⁵⁰ establecieron la importancia de utilizar superficies con un lado rugoso para obtener superficies atómicamente lisas de muy alta calidad estructural y electrónica.⁴⁶ De esta manera se observa que el mecanismo del proceso de hidrogenación en NH_4F ha sido sujeto de amplia investigación. El aspecto liso de las superficies de Si(111) conteniendo terrazas y bordes bien definidos es consecuencia de la disolución química con NH_4F que ocurre a diferentes velocidades en los distintos sitios superficiales.⁵¹

Una variedad de procedimientos alternativos de síntesis química en fase líquida han sido exploradas para obtener disponibilidad de grupos orgánicos funcionales en las superficies de silicio hidrogenado a través de la formación de enlaces covalentes Si-C.⁴⁷⁻⁵¹ Esto incluye métodos químicos tales como la hidrosililación de alquenos ó alquinos,^{49,52-67} o por reacciones con reactivos de Grignard en una o dos etapas⁶⁸⁻⁷⁷ y mediante experimentos electroquímicos⁷⁸ empleando compuestos de diazonio,⁷⁹⁻⁸⁵ reactivos de Grignard,⁸⁶⁻⁹⁰ halogenuros de alquilo⁹¹ ó de alquino.⁹² Estas superficies de silicio funcionalizadas pueden ser aplicadas como dispositivos de electrónica molecular y biosensores.^{18,93-104}

Por otra parte, la metalización de superficies semiconductoras es llevada a cabo generalmente en vacío por evaporación-deposición de metales. El proceso en sí mismo, tiene una gran importancia tecnológica por la formación de la unión entre semiconductores y metales en los dispositivos electrónicos. La electrodeposición de metales es un método alternativo que permite la deposición de pequeñas cristalitas de diferentes metales a partir de una solución electrolítica. De esta manera, mediante la variación del potencial del electrodo, el programa de potencial aplicado, ó la composición y concentración del electrolito, es posible controlar la morfología y tamaño de las cristalitas.¹⁰⁵⁻¹⁰⁸ Es de amplio conocimiento que las superficies con electrodeósitos metálicos pueden ser utilizadas para producir el incremento de la dispersión Raman (SERS) de adsorbatos sobre la superficie. El efecto SERS permite la observación de moléculas adsorbidas sobre la superficie de metales nobles con determinada rugosidad o dimensiones, mediante los espectros Raman cuya intensidad es incrementada 10^5 - 10^6 veces el valor de la dispersión producida por las moléculas no adsorbidas. Extensivos esfuerzos han sido realizados en los últimos años, alcanzando

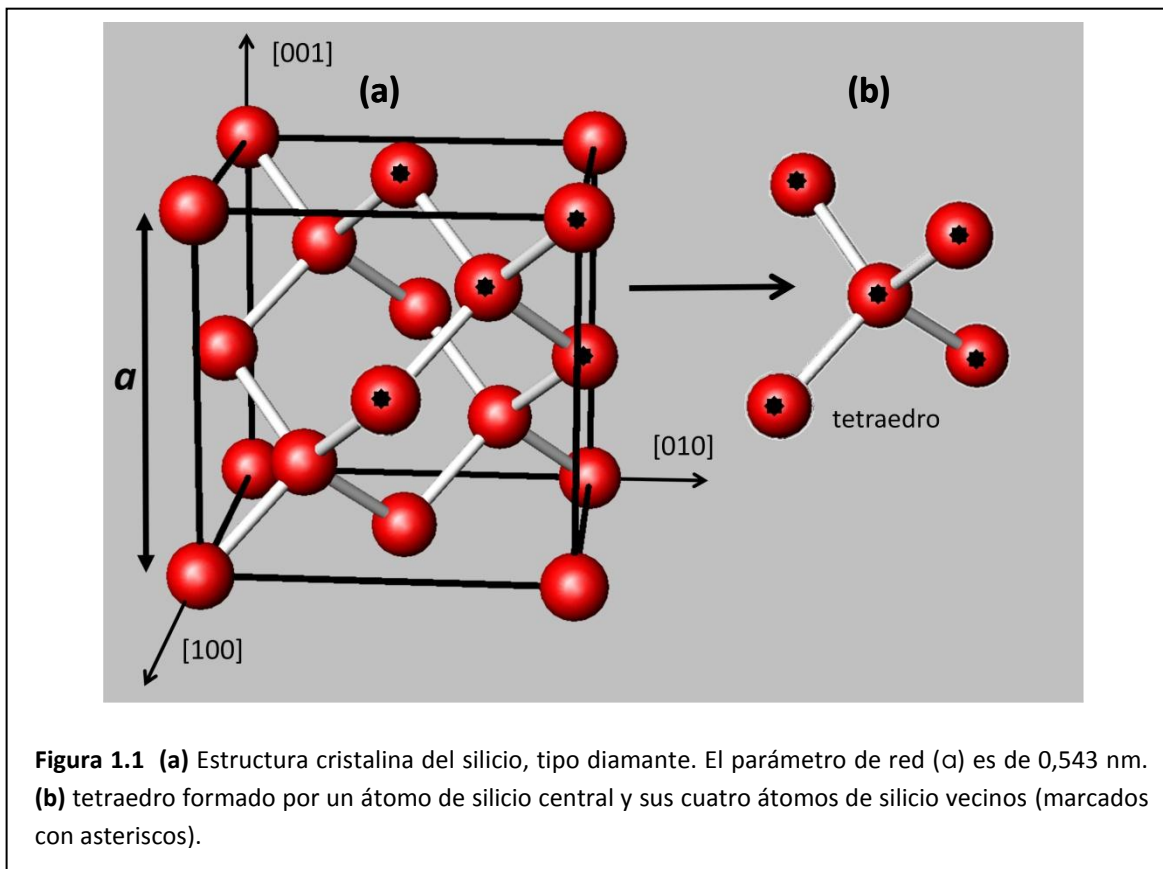
1- Introducción y objetivos

incrementos de 10^{10} y 10^{14} con mayor reproducibilidad de los sustratos activos SERS¹⁰⁹⁻¹¹¹ a escala nanométrica.

Por otro lado las superficies de silicio (111) hidrogenadas con estructuras de terrazas y escalones atómicos tienen la capacidad de ser utilizadas como patrones metrológicos para la microscopia de fuerza atómica.¹¹²⁻¹¹⁴

1.2 Propiedades del silicio

El silicio es un semiconductor con una conductividad intrínseca de $4,3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y una diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia de 1,12 eV a 300 K. Posee una estructura cristalina tipo diamante (**figura 1.1 (a)**), la cual puede ser considerada como dos estructuras cúbicas centradas en las caras interpenetradas entre sí. El parámetro de red "a" es de 0,543 nm, su masa molar es $28,09 \text{ g mol}^{-1}$ y su número atómico es 14. Su configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ posee 4 electrones en su nivel de valencia y se requieren 4 electrones para completarlo. La hibridación atómica cuando forma el sólido es sp^3 , lo que permite que cada átomo de Si en la red cristalina tenga cuatro uniones covalentes con una geometría tetraédrica. En la **figura 1.1 (b)** se muestra el tetraedro formado por un átomo de silicio central y cuatro átomos de Si enlazados covalentemente en los vértices.



En la **tabla 1.1** se presenta un listado de algunas propiedades físicas del silicio a 300 K.¹¹⁵

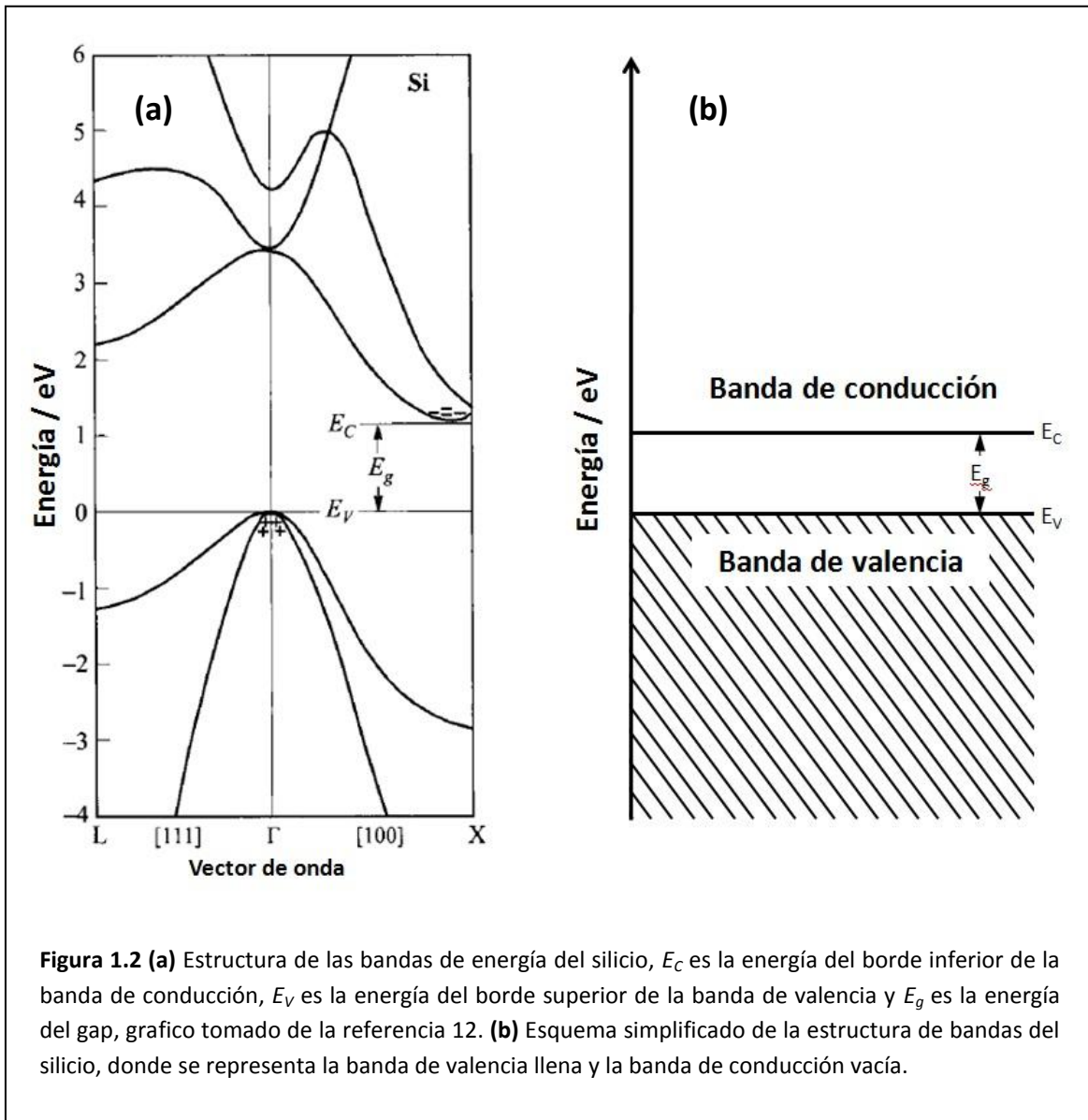
Propiedad	Valor	Unidad
Número atómico	14	
Masa molar	28,09	g mol ⁻¹
Densidad	2,328	g cm ⁻³
Estructura cristalina	Diamante	
Átomos por celda unidad	8	
Parámetro de red	5,43	Å
Distancia entre dos átomos vecinos	2,35	Å
Radio atómico	1,18	Å
Afinidad electrónica	4,05	eV
Energía entre la banda de valencia y la de conducción	1,12	eV
Índice de refracción	3,44	
Punto de fusión	1412	°C
Resistividad intrínseca	2,3 x 10 ⁵	Ω cm
Densidad de portadores de carga intrínseca	1,45 x 10 ¹⁰	cm ⁻³
Constante dieléctrica	11,9	

Tabla 1.1 Algunas propiedades físicas del silicio a 300 K, tomadas de la referencia 115.

Un átomo de silicio aislado tiene ciertos orbitales atómicos, los cuales tienen valores definidos de energía. Los electrones en el átomo de silicio se encuentran distribuidos en los distintos orbitales como se muestra en la configuración electrónica, así, un electrón no puede tener cualquier energía, sólo la permitida por los orbitales atómicos. En la unión de dos átomos de silicio, los orbitales atómicos de ambos se combinan para dar orbitales moleculares, y los electrones que participan en el enlace son distribuidos en estos orbitales moleculares (con energía definida). Cuando se forma un sólido, se combina una cantidad enorme de átomos, lo que origina una gran cantidad de orbitales ó estados que se superponen formando una estructura de bandas de energía. En la estructura de bandas del silicio mostrada en la **figura 1.2 (a)** se observa una región de energía prohibida donde no existen estados permitidos en el semiconductor. Las bandas de energía permitidas se encuentran por encima o por debajo de esta zona prohibida o gap. Las bandas que se encuentran por encima del gap se conocen como bandas de conducción, mientras que las bandas que se encuentran por debajo del gap se conocen como bandas de valencia.¹² La separación de energía entre el borde inferior de la menor banda de conducción (E_C) y el borde superior de la mayor banda de valencia (E_V), es la energía del gap, $E_g = E_C - E_V$, que en el caso del silicio es de 1,12 eV (**tabla 1.1**). Las bandas de valencia se encuentran completamente llenas de

1- Introducción y objetivos

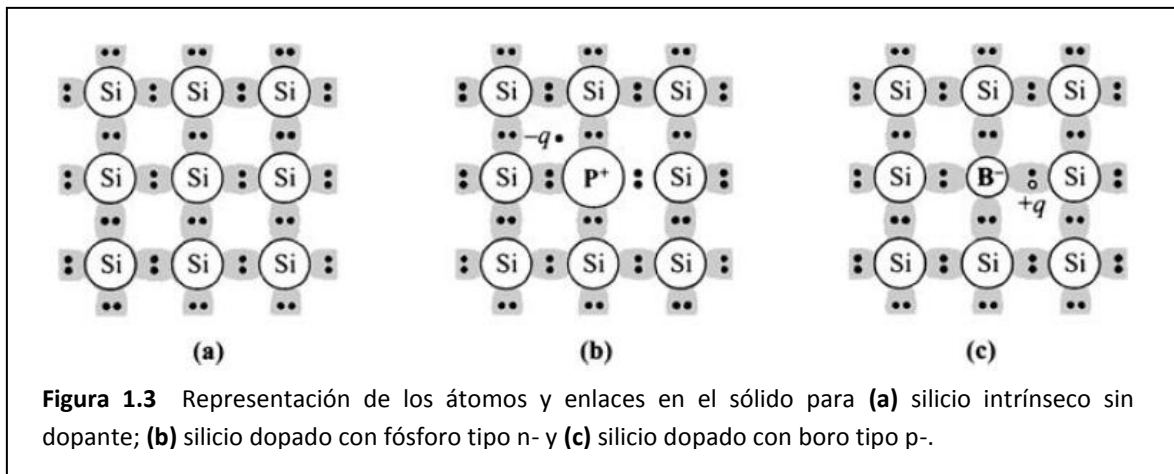
electrones, mientras que las bandas de conducción se encuentran completamente vacías. Si un electrón es excitado de la banda valencia a la banda de conducción se genera un hueco o vacancia positiva en la banda de valencia, conocido como par electrón-hueco y se encuentra representado en la **figura 1.2 (a)**, con un signo negativo para los electrones y un signo positivo para los huecos. La estructura compleja de bandas puede ser simplificada utilizando una representación como la mostrada en la **figura 1.2 (b)**, donde se muestra la banda de valencia completamente llena y la banda de conducción completamente vacía.



Una de las propiedades más importante de los semiconductores como el silicio es que pueden ser dopados con distintos tipos de impurezas y variando la concentración de dopante puede modificarse su conductividad eléctrica. Además, cuando las impurezas ganan o pierden electrones y los portadores de carga (electrones ó huecos) son removidos, ellos dejan una

densidad de carga por exceso o defecto resultando un campo eléctrico y/o una barrera de potencial dentro del semiconductor. Estas propiedades están ausentes en los metales y en los materiales aislantes.

En la **figura 1.3**, se muestran los tres tipos posibles de dopado para el silicio: sin dopar, dopado tipo n- y dopado tipo p-. En la **figura 1.3 (a)** se muestra el silicio intrínseco, sin dopar, el cual es muy puro y contiene una cantidad insignificante de impurezas. Cada átomo de silicio está unido a 4 átomos vecinos mediante enlaces covalentes con lo cual cada átomo de silicio completa su último nivel de energía (nivel de valencia). En la **figura 1.3 (b)** se muestra un silicio tipo n-, donde un átomo de silicio ha sido reemplazado por un átomo de fósforo con 5 electrones de valencia y el electrón extra es donado a la banda de conducción de la estructura cristalina. En la **figura 1.3 (c)** se muestra lo que sucede cuando un átomo de silicio es reemplazado por un átomo de boro con tres electrones de valencia, un electrón menos que el silicio. Este electrón faltante genera un hueco de carga positiva en la banda de valencia. En este caso, el silicio es tipo p- y el átomo de boro es llamado aceptor.



El silicio intrínseco tiene la misma cantidad de portadores de carga positivos (p) que negativos (n) por unidad de volumen, ya que los portadores de carga se generan como pares electrón-hueco. El producto de p por n es una constante y se conoce como La ley de acción de masas (**ec 1.1**):

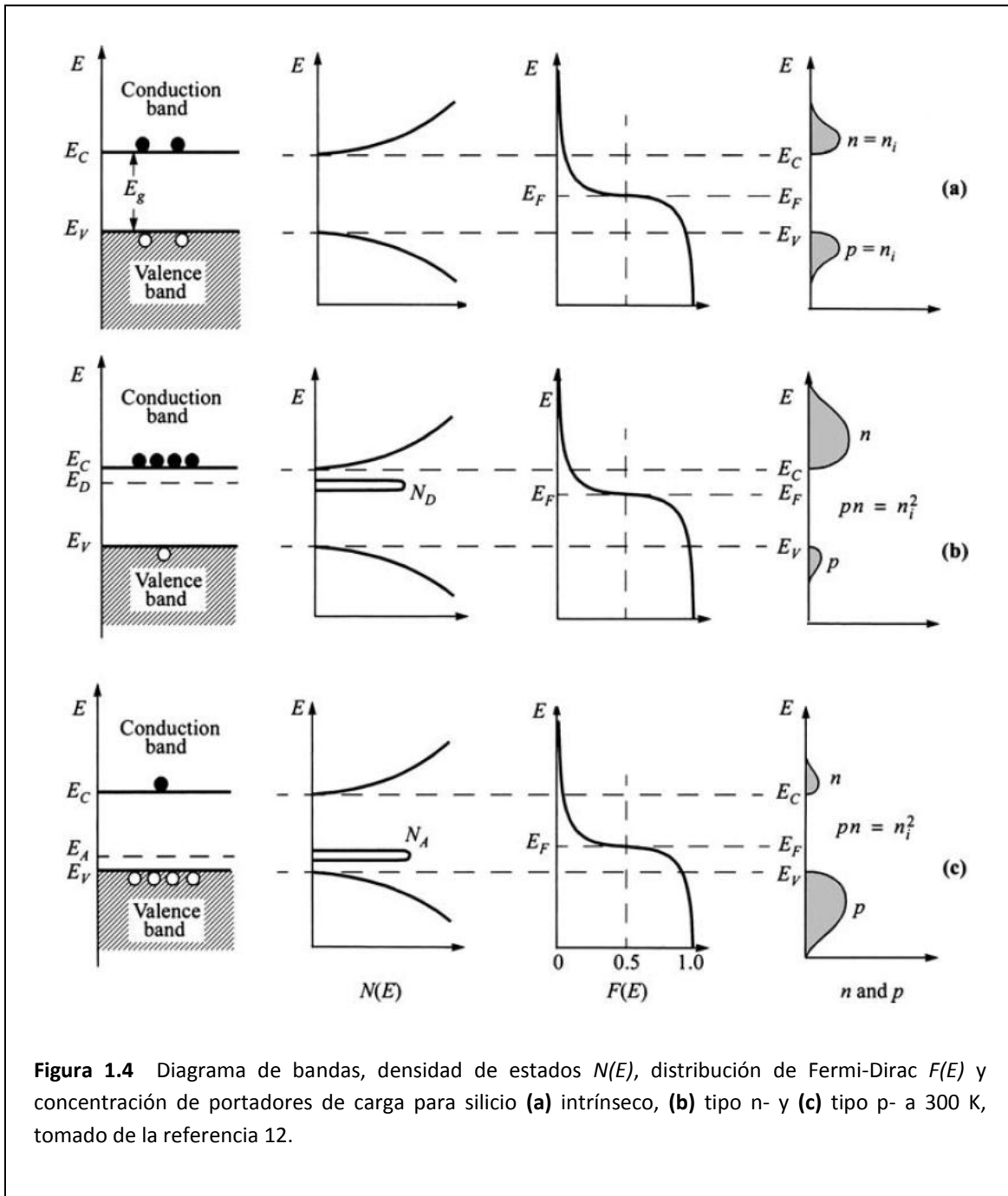
$$n p = n_i^2 \quad \text{ec 1.1}$$

donde n_i es la densidad de portadores de carga intrínsecos (**tabla1.1**).

Cuando el silicio es dopado con una impureza donora (tipo n-), aumenta la cantidad de n (portadores de carga negativos), debido a los electrones extra que la impureza dona a la banda de conducción. A su vez, el número de aceptores p (portadores de carga positivos) disminuye en base a la **ec. 1.1**. Lo mismo ocurre para un silicio tipo p-, donde se aumenta la cantidad de p y se disminuye la cantidad de n . En la **figura 1.4** se muestra comparativamente la estructura de bandas,

1- Introducción y objetivos

la densidad de estados $N(E)$, la distribución de Fermi-Dirac $F(E)$ y la densidad de portadores de carga para el silicio intrínseco, tipo n- y tipo p-, **figura 1.4 (a), (b) y (c)** respectivamente. La energía de los niveles de las impurezas donoras (E_D) y aceptoras (E_A) se encuentran en el gap, estando E_D más próxima a la banda de conducción E_C a la banda de valencia.



La distribución de Fermi-Dirac muestra cómo es la ocupación de estados con la temperatura. A $T = 0$ K todos los estados por debajo de la energía de Fermi (E_F) están ocupados,

mientras que todos los estados por encima de E_F (nivel de Fermi) están desocupados. A medida que aumenta la temperatura se comienzan a poblar algunos estados con energía mayor que E_F y se comienzan a despoblar algunos estados con energía menor que E_F .

1.3 Interface semiconductor/solución

El potencial electroquímico de los electrones en una solución conteniendo una cupla redox (de óxido reducción) está dado por la ecuación de Nernst:



$$E_{redox} = E_{redox}^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad \text{ec 1.3}$$

donde R es la constante universal de los gases, F es la constante de Faraday, n es el número de moles de electrones intercambiados, T es la temperatura en Kelvin, $[Ox]$ y $[Red]$ son las concentraciones de las especies oxidada y reducida (como aproximación de las actividades), E_{redox}^o es el potencial estándar de la cupla y E_{redox} es el potencial electroquímico de los electrones de la cupla (ec 1.4).

$$E_{redox} = \mu_{e, redox} \quad \text{ec 1.4}$$

El potencial electroquímico de la cupla en solución puede identificarse con el nivel de Fermi de la cupla redox en solución ($E_{F, redox}$). La energía del nivel de Fermi es un concepto de la física del estado sólido y la escala de energía se mide respecto de la energía del electrón en el vacío. Mientras que en electroquímica la escala de energía se mide respecto al electrodo estándar de hidrógeno (EEH), cuyo valor respecto del vacío es -4,5 eV.¹¹⁶ La relación existente entre el nivel de Fermi y el potencial electroquímico de una cupla redox se expresa según:

$$E_{F, redox} = -4,5eV - e_0 E_{redox} \quad \text{ec 1.5}$$

donde e_0 es la carga del electrón.

Cuando un semiconductor se sumerge en una solución con una cupla redox, los potenciales electroquímicos (los niveles de Fermi) son diferentes de un lado y del otro de la interface, de tal manera que para alcanzar el equilibrio en la interface se necesita que se produzca el flujo de carga desde una fase a la otra, generando un doblamiento de las bandas del semiconductor.¹¹⁵⁻¹¹⁷ La situación antes y después del contacto entre las dos fases es mostrada en la **figura 1.5 (a) y (b)** para un semiconductor tipo n - y tipo p -, respectivamente. Luego del contacto entre fases, el resultado neto del equilibrio es la igualación del nivel de Fermi del semiconductor y el nivel de Fermi de la cupla redox, formando la respectiva doble capa eléctrica.

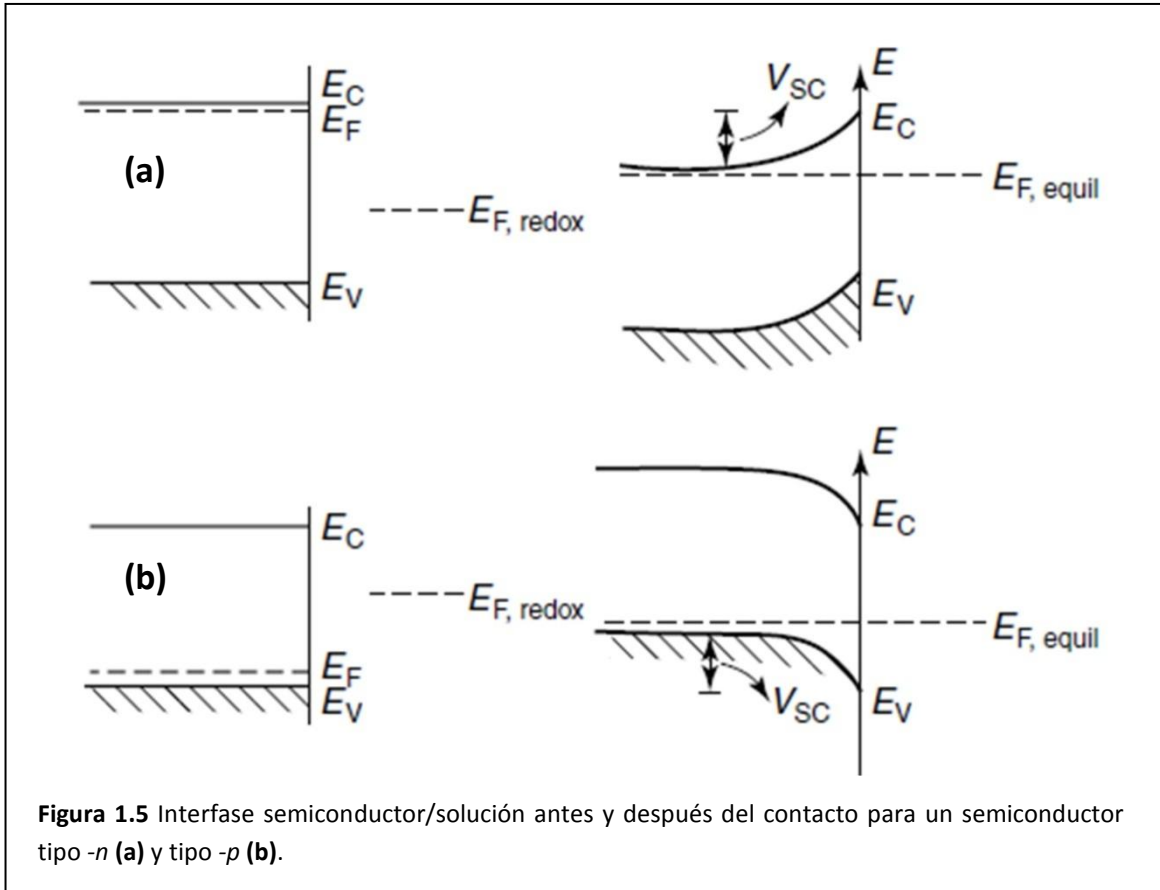
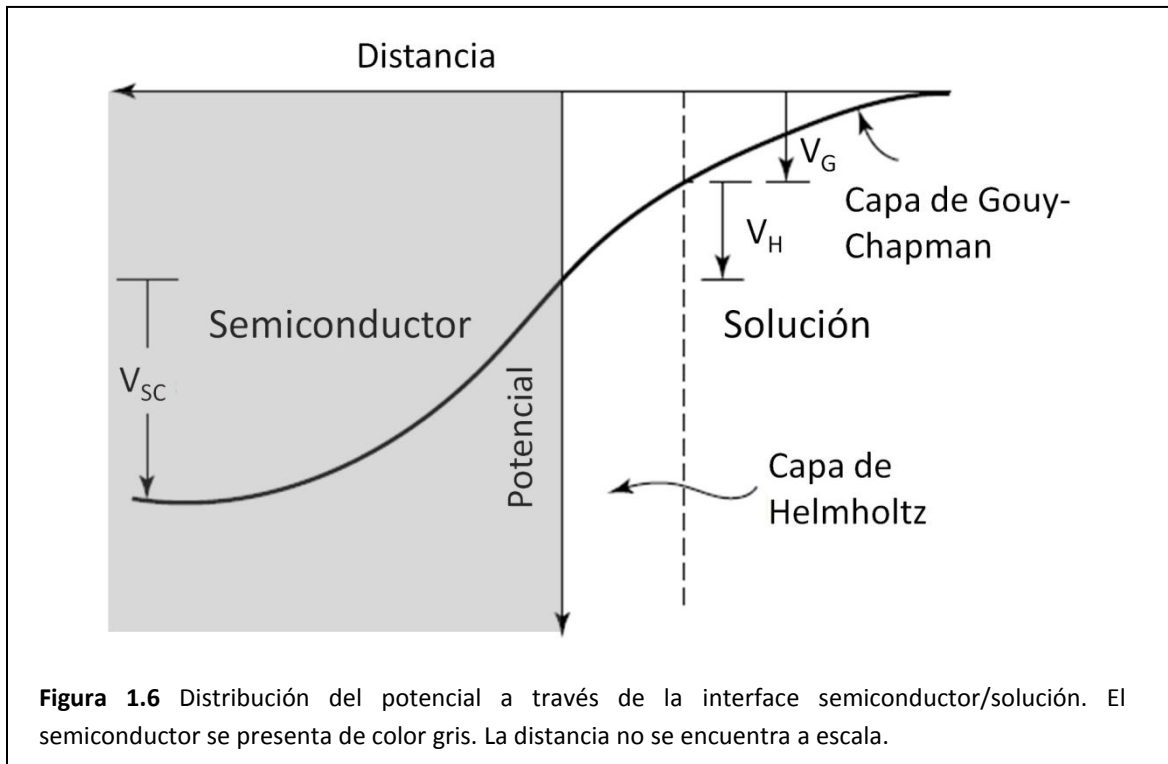


Figura 1.5 Interfase semiconductor/solución antes y después del contacto para un semiconductor tipo -n (a) y tipo -p (b).

En cualquier interface se forman planos cargados o capas de carga espacial casi inevitablemente, incluida la interface sólido/líquido, lo que conduce a la formación de una estructura de doble capa eléctrica. La estructura de la doble capa eléctrica consiste en capas paralelas de cargas positivas, capas de cargas negativas, y regiones de campo eléctrico alto generado entre o dentro de las capas cargadas. Estas estructuras afectan de manera directa las propiedades eléctricas y químicas de la superficie del sólido. Tres componentes en la estructura de la doble capa existen en la interfase semiconductor/líquido, **figura 1.6**. Primero la capa de carga espacial del semiconductor (**SC**), desde la superficie hacia el seno del material; segundo la capa de Helmholtz (**H**), entre el sólido y el plano externo de Helmholtz (que es la distancia de aproximación más cercana de los iones no adsorbidos a la superficie); y tercero, la capa de Gouy-Chapman en la solución cerca del sólido, donde existe un exceso de iones de un dado signo.

En la **figura 1.6** se muestra la distribución del potencial a través de la interface semiconductor/solución con las contribuciones presentes en la estructura compleja de la doble capa, el potencial de la carga espacial del semiconductor (V_{SC}), el potencial de la capa de Helmholtz (V_H) y el potencial debido a la región de Gouy-Chapman (V_G). Los espesores de las capas que componen la estructura de la interface semiconductor/electrodo dependen de las condiciones específicas del sistema, por ejemplo dependen del nivel de dopado del semiconductor, la

concentración del electrolito en la solución y el potencial aplicado. Valores típicos de estos espesores son:^{115,118} 100 nm para la región de carga espacial del semiconductor (densidad de dopado $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), 0,3 nm para la capa de Helmholtz y 10 nm para la capa de Gouy-Chapman (solución diluída, 1 mM). Si la concentración de los electrolitos en la solución es suficientemente alta ($\sim 0,1 \text{ M}$), la doble capa de Gouy-Chapman tiene un espesor menor que 0,1 nm y por lo tanto es despreciable frente a la doble capa de Helmholtz.



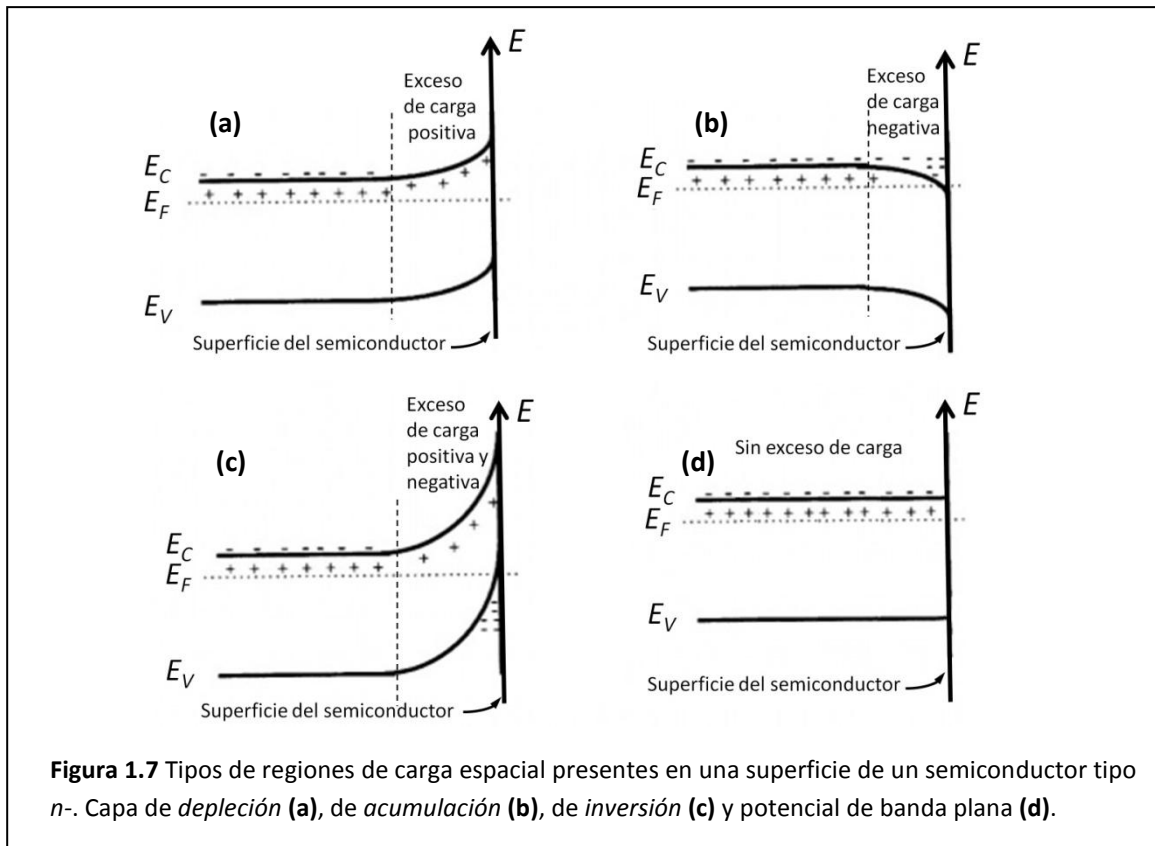
El proceso por el cual se alcanza el equilibrio entre un semiconductor tipo n- y una solución con una cupla redox (**Figura 1.5 (a)**) ocurre de la siguiente manera: Debido a que el nivel de Fermi del semiconductor es mayor que el nivel de Fermi de la cupla redox, los electrones fluyen desde el semiconductor hacia la solución (reduciendo la especie oxidada) y se produce el descenso del nivel de Fermi en el semiconductor hasta que los niveles de Fermi tengan el mismo valor a ambos lados de la interfase. La diferencia sustancial en la densidad de estados a ambos lados, determina que el nivel de Fermi del semiconductor se desplace más que el nivel de Fermi de la cupla redox en la solución. Los electrones necesarios para igualar los niveles de Fermi provienen de las impurezas donoras en el semiconductor tipo n-. Por lo tanto, la capa de carga espacial generada dentro del semiconductor es una consecuencia del contenido de cargas positivas de las impurezas donoras.

Cuando se aplica un potencial a la interfase semiconductor/solución y considerando que la contribución de la capa de Gouy-Chapman al potencial, es despreciable (concentración de los electrolitos suficientemente alta), en la estructura de la doble capa solo están presentes la región

1- Introducción y objetivos

de carga espacial del semiconductor y la capa de Helmholtz. Por otra parte, el potencial aplicado puede producir cambios en la región de carga espacial del semiconductor (modificando el doblamiento de las bandas del semiconductor), y en la capa de Helmholtz. En general cuando no existen estados superficiales, el potencial aplicado sólo afecta la región de carga espacial del semiconductor sin afectar la capa de Helmholtz.

En particular, al analizar el caso en que el potencial aplicado afecta solamente la región de carga espacial para un semiconductor tipo n-, ocurren tres situaciones distintas según sea el potencial aplicado: formación de la **capa de depleción**, **capa de acumulación** y **capa de inversión** (Figura 1.7).



Cuando se aplica un potencial en la interface tal que el semiconductor no posee ningún exceso de cargas, es decir que no existe una región de carga espacial y las bandas no se doblan (Ver **Figura 1.7 (d)**), el potencial corresponde al potencial de banda plana E_{FB} (del inglés Flat-band). La capa de depleción de la carga espacial es obtenida cuando se aplica un potencial mayor que el E_{FB} . En este caso, en la región cercana a la superficie los portadores de carga mayoritarios (electrones) se han agotado, es decir que no hay portadores de carga móviles en la región de carga espacial. Sin embargo, existe un exceso de carga positiva debido a las impurezas dopantes (**Figura 1.7 (a)**). La capa de acumulación de la carga espacial surge cuando se aplica un potencial menor que el E_{FB} y los electrones son inyectados en la banda de conducción produciendo un exceso de los portadores de cargas mayoritarios (electrones) y consecuentemente, se observa un exceso de

cargas negativas (**Figura 1.7 (b)**). Mientras que cuando se forma una capa de inversión, el nivel de Fermi se mueve dentro de la banda de conducción y la superficie pasa de un comportamiento de semiconductor a un comportamiento metálico.¹¹⁵ De esta manera, la capa de inversión tiene lugar cuando se aplica un potencial suficientemente mayor que el E_{FB} , pasando de una situación de capa de depleción (sin portadores de carga móviles) a una acumulación de portadores de carga minoritarios (huecos) cerca de la superficie, produciendo un exceso de carga positiva en la región de carga espacial, debido a los dopantes (inmóviles) y a los huecos (portadores de carga minoritarios, móviles) (**Figura 1.7 (c)**).

La capacidad diferencial de las capas en la interface semiconductor/electrolito se define como la derivada de la carga respecto del potencial (**ec 1.6**):

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad \text{ec 1.6}$$

Considerando el caso en que el potencial aplicado solo afecta la región de carga espacial del semiconductor, se infiere que la capacidad de la región de carga espacial C_{SC} depende del potencial aplicado.^{116,118}

1.4 Objetivos

Generales

Estudio de las propiedades fisicoquímicas de superficies de Si(111) modificadas, para lograr un control adecuado y optimización de las interacciones específicas con diferentes moléculas en plataformas para la detección a nivel molecular.

Modificación controlada de las superficies de Si-H con terrazas y escalones a nivel atómico para su utilización como patrón metrológico.

Específicos

- Estudio de la formación anódica del Si-Ox y análisis de las propiedades eléctricas, características de pasivación y estructura, asociadas con las propiedades del semiconductor.
- Modificación de las superficies de Si-H, Si-Ox y Si-R, para la construcción de arquitecturas moleculares. Caracterización electroquímica, estructural y molecular de las superficies.
- Obtención de plataformas activas SERS mediante la incorporación de nanopartículas de Au y mediante la electrodeposición de cristalitas de Ag en la superficie. Empleo de moléculas sonda para evaluar la actividad SERS y detección de monocapas lipídicas transferidas al sustrato.
- Estudio de la obtención de superficies de Si-H con terrazas y escalones a nivel atómico, caracterización morfológica, electroquímica y molecular. Aplicación de estas superficies como patrón de medición a escala nanométrica.

Referencias

1. Huff, H. R. *Into The Nano Era Moore's Law Beyond Planar Silicon CMOS*. (Springer, 2009).
2. Campbell, S. A. *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*. (Oxford, 1996).
3. Chang, C. Y. & Sze, S. M. *ULSI Technology*. (McGraw Hill, 1996).
4. Scheel, H. J. & Fukuda, T. *Crystal Growth Technology*. 0–667 (wiley, 2003).
5. Arthur, J. R. Molecular beam epitaxy. *Surf. Sci.* **500**, 189–217 (2002).
6. Finnie, P. & Homma, Y. Epitaxy: the motion picture. *Surf. Sci.* **500**, 437–457 (2002).
7. Weldon, M. K., Queeney, K. ., Eng Jr, J., Raghavachari, K. & Chabal, Y. J. The surface science of semiconductor processing: gate oxides in the ever-shrinking transistor. *Surf. Sci.* **500**, 859–878 (2002).
8. Wolkow, R. A. Controlled Molecular Adsorption On Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 413–441 (1999).
9. Hamers, R. J. *et al.* Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces. *Acc. Chem. Res.* **33**, 617–624 (2000).
10. Bent, S. F. Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces: principles, examples, applications, and prospects. *Surf. Sci.* **500**, 879–903 (2002).
11. Helms, C. R. & Poindexter, E. H. The silicon-silicon dioxide system: Its microstructure and imperfections. *Reports Prog. Phys.* **57**, 791–852 (1994).
12. Sze, S. M. & Kwok, N. K. *Physics of Semiconductor Devices*. (John Wiley & Sons, 2007).
13. Tanaka, M. Recent progress in crystalline silicon solar cells. *IEICE Electron. Express* **10**, 20132006–20132006 (2013).
14. Green, M. a. Silicon solar cells: state of the art. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **371**, 20110413 (2013).
15. Touahir, L. *et al.* Molecular monolayers on silicon as substrates for biosensors. *Bioelectrochemistry* **80**, 17–25 (2010).
16. Miller, J. B., Schwartz, J. & Bernasek, S. L. The importance of ligand kinetic basicity on the preparation of surface-supported zirconium complexes by proton transfer from hydroxylated aluminum or silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8239–8247 (1993).
17. Rye, R. R., Nelson, G. C. & Dugger, M. T. Mechanistic Aspects of Alkylchlorosilane Coupling Reactions. *Langmuir* **13**, 2965–2972 (1997).

18. Aswal, D. K., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J. V & Vuillaume, D. Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. *Anal. Chim. Acta* **568**, 84–108 (2006).
19. Reinhardt, K. A. & Werner, K. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. (William Andrew, 2008).
20. McIntire, T. M. *et al.* Substrate changes associated with the chemistry of self-assembled monolayers on silicon. *Langmuir* **22**, 5617–24 (2006).
21. Thissen, P., Seitz, O. & Chabal, Y. J. Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon. *Prog. Surf. Sci.* **87**, 272–290 (2012).
22. Rozlosnik, N., Gerstenberg, M. C. & Larsen, N. B. Effect of Solvents and Concentration on the Formation of a Self-Assembled Monolayer of Octadecylsiloxane on Silicon (001). *Langmuir* **19**, 1182–1188 (2003).
23. Wang, Y. & Lieberman, M. Growth of Ultrasooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO₂. *Langmuir* **19**, 1159–1167 (2003).
24. Hanson, E. L., Schwartz, J., Nickel, B., Koch, N. & Danisman, M. F. Bonding self-assembled, compact organophosphonate monolayers to the native oxide surface of silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16074–80 (2003).
25. Acres, R. G. *et al.* Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6289–6297 (2012).
26. Arranz, A. *et al.* Influence of surface hydroxylation on 3-aminopropyltriethoxysilane growth mode during chemical functionalization of GaN Surfaces: an angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy Study. *Langmuir* **24**, 8667–71 (2008).
27. Pasternack, R. M., Rivillon Amy, S. & Chabal, Y. J. Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature. *Langmuir* **24**, 12963–71 (2008).
28. Tong, Y. *et al.* Preferential adsorption of amino-terminated silane in a binary mixed self-assembled monolayer. *Langmuir* **27**, 5420–6 (2011).
29. Blümel, J. Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State NMR Study. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2112–2113 (1995).
30. Aissaoui, N., Bergaoui, L., Landoulsi, J., Lambert, J.-F. & Boujday, S. Silane layers on silicon surfaces: mechanism of interaction, stability, and influence on protein adsorption. *Langmuir* **28**, 656–65 (2012).
31. Xia, Y. *et al.* Immobilization of recombinant vault nanoparticles on solid substrates. *ACS Nano* **4**, 1417–24 (2010).

1- Introducción y objetivos

32. Lapin, N. A. & Chabal, Y. J. Infrared characterization of biotinylated silicon oxide surfaces, surface stability, and specific attachment of streptavidin. *J. Phys. Chem. B* **113**, 8776–83 (2009).
33. Maria Chong, a. S. & Zhao, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. *J. Phys. Chem. B* **107**, 12650–12657 (2003).
34. Zhang, Z. & Wu, Y. Investigation of the NaBH₄-induced aggregation of Au nanoparticles. *Langmuir* **26**, 9214–23 (2010).
35. Taue, S., Nishida, K., Sakaue, H. & Takahagi, T. Immobilization of Gold Nanoparticles on Silanized Substrate for Sensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance. *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.* **5**, 74–79 (2007).
36. Enders, D., Nagao, T., Pucci, A. & Nakayama, T. Reversible adsorption of Au nanoparticles on SiO₂/Si: An in situ ATR-IR study. *Surf. Sci.* **600**, L71–L75 (2006).
37. Aureau, D. *et al.* Controlled Deposition of Gold Nanoparticles on Well-Defined Organic Monolayer Grafted on Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14180–14186 (2010).
38. Klug, J., Pérez, L. A., Coronado, E. A. & Lacconi, G. I. Chemical and Electrochemical Oxidation of Silicon Surfaces Functionalized with APTES: The Role of Surface Roughness in the AuNPs Anchoring Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **117**, 11317–11327 (2013).
39. Kajiura, M., Nakanishi, T., Iida, H., Takada, H. & Osaka, T. Biosensing by optical waveguide spectroscopy based on localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles used as a probe or as a label. *J. Colloid Interface Sci.* **335**, 140–5 (2009).
40. Hiraoui, M. *et al.* Spectroscopy studies of functionalized oxidized porous silicon surface for biosensing applications. *Mater. Chem. Phys.* **128**, 151–156 (2011).
41. Fu, X.-C., Chen, X., Wang, J., Liu, J.-H. & Huang, X.-J. Amino functionalized mesoporous silica microspheres with perpendicularly aligned mesopore channels for electrochemical detection of trace 2,4,6-trinitrotoluene. *Electrochim. Acta* **56**, 102–107 (2010).
42. Li, H. *et al.* Aminosilane micropatterns on hydroxyl-terminated substrates: fabrication and applications. *Langmuir* **26**, 5603–9 (2010).
43. Dubiel, E. A., Martin, Y. & Vermette, P. Bridging the gap between physicochemistry and interpretation prevalent in cell-surface interactions. *Chem. Rev.* **111**, 2900–36 (2011).
44. Higashi, G. S., Chabal, Y. J., Trucks, G. W. & Raghavachari, K. Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656 (1990).
45. Wade, C. P. & Chidsey, C. E. D. Etch-pit initiation by dissolved oxygen on terraces of H-Si(111). *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1679 (1997).

46. Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Morin, S., Boukherroub, R. & Wayner, D. D. M. The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% NH₄F revisited. *Electrochim. Acta* **45**, 4591–4598 (2000).
47. Ciampi, S., Harper, J. B. & Gooding, J. J. Wet chemical routes to the assembly of organic monolayers on silicon surfaces via the formation of Si-C bonds: surface preparation, passivation and functionalization. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2158–83 (2010).
48. Hamers, R. J. Formation and characterization of organic monolayers on semiconductor surfaces. *Annu. Rev. Anal. Chem. (Palo Alto, Calif.)* **1**, 707–36 (2008).
49. Buriak, J. M. Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces. *Chem. Rev.* **102**, 1271–308 (2002).
50. Zanoni, R. Double and Triple carbon-carbon bonds in covalently anchored molecules on silicon oriented surfaces. *Sci. Adv. Mater.* **3**, 378–387 (2011).
51. Gooding, J. J. & Ciampi, S. The molecular level modification of surfaces: From self-assembled monolayers to complex molecular assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 2704–2718 (2011).
52. Linford, M. R. & Chidsey, C. E. D. Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12631–12632 (1993).
53. Linford, M. R., Fenter, P., Eisenberger, P. M. & Chidsey, C. E. D. Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3145–3155 (1995).
54. Buriak, J. M. & Allen, M. J. Lewis Acid Mediated Functionalization of Porous Silicon with Substituted Alkenes and Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1339–1340 (1998).
55. Effenberger, F., Götz, G., Bidlingmaier, B. & Wezstein, M. Photoactivated Preparation and Patterning of Self-Assembled Monolayers with 1-Alkenes and Aldehydes on Silicon Hydride Surfaces. *Angew. Chemie Int. Ed.* **37**, 2462–2464 (1998).
56. Sieval, A. B. *et al.* Highly Stable Si-C Linked Functionalized Monolayers on the Silicon (100) Surface. *Langmuir* **14**, 1759–1768 (1998).
57. Sieval, A. B., Vleeming, V., Zuilhof, H. & Sudhölter, E. J. R. An Improved Method for the Preparation of Organic Monolayers of 1-Alkenes on Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces. *Langmuir* **15**, 8288–8291 (1999).
58. Boukherroub, R., Morin, S., Sharpe, P., Wayner, D. D. M. & Allongue, P. Insights into the Formation Mechanisms of Si-OR Monolayers from the Thermal Reactions of Alcohols and Aldehydes with Si(111)-H 1. *Langmuir* **16**, 7429–7434 (2000).

1- Introducción y objetivos

59. Cicero, R. L., Linford, M. R. & Chidsey, C. E. D. Photoreactivity of Unsaturated Compounds with Hydrogen-Terminated Silicon(111). *Langmuir* **16**, 5688–5695 (2000).
60. Sieval, a. B., Linke, R., Zuilhof, H. & Sudhölter, E. J. R. High-Quality Alkyl Monolayers on Silicon Surfaces. *Adv. Mater.* **12**, 1457–1460 (2000).
61. Yang, Z., Iqbal, M., Dobbie, A. R. & Veinot, J. G. C. Surface-induced alkene oligomerization: Does thermal hydrosilylation really lead to monolayer protected silicon nanocrystals? *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17595–17601 (2013).
62. Huang, Y.-S., Chen, C.-H. & Hung, W.-H. Fabrication of octadecyl and octadecanethiolate self-assembled monolayers on oxide-free Si(111) with a one-cell process. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5771–5776 (2013).
63. Henriksson, A. & Hoffmann, H. Structure of alkyne monolayers on hydrogen-terminated Si(100) surfaces investigated by external reflection infrared spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **66**, 1320–1325 (2012).
64. Li, Y. *et al.* Hybrids of organic molecules and flat, oxide-free silicon: High-density monolayers, electronic properties, and functionalization. *Langmuir* **28**, 9920–9929 (2012).
65. Zhong, Y. L. & Bernasek, S. L. Direct photochemical functionalization of Si(111) with undecenol. *Langmuir* **27**, 1796–1802 (2011).
66. Scheres, L., Giesbers, M. & Zuilhof, H. Organic monolayers onto oxide-free silicon with improved surface coverage: Alkynes versus alkenes. *Langmuir* **26**, 4790–4795 (2010).
67. Ng, A., Ciampi, S., James, M., Harper, J. B. & Gooding, J. J. Comparing the reactivity of alkynes and alkenes on silicon 100 surfaces. *Langmuir* **25**, 13934–13941 (2009).
68. Bansal, A. *et al.* Alkylation of Si Surfaces Using a Two-Step Halogenation/Grignard Route. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7225–7226 (1996).
69. Terry, J. *et al.* Determination of the bonding of alkyl monolayers to the Si(111) surface using chemical-shift, scanned-energy photoelectron diffraction. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1056 (1997).
70. Kim, N. Y. & Laibinis, P. E. Derivatization of Porous Silicon by Grignard Reagents at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4516–4517 (1998).
71. Boukherroub, R., Morin, S., Bensebaa, F. & Wayner, D. D. M. New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface. *Langmuir* **15**, 3831–3835 (1999).
72. Fellah, S., Boukherroub, R., Ozanam, F. & Chazalviel, J.-N. Hidden electrochemistry in the thermal grafting of silicon surfaces from grignard reagents. *Langmuir* **20**, 6359–64 (2004).
73. Fellah, S., Lahlil, K., Chazalviel, J.-N. & Ozanam, F. Dense polythene films covalently anchored to silicon. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 4456 (2004).

74. Yang, F. *et al.* Vibrational and electronic characterization of ethynyl derivatives grafted onto hydrogenated si(111) surfaces. *Langmuir* **25**, 9313–9318 (2009).
75. Yang, F., Hunger, R., Rademann, K. & Rappich, J. Photoluminescence and surface photovoltage of ethynyl derivative-terminated Si(111) surfaces. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **7**, 161–164 (2010).
76. Herrera, M. U., Ichii, T., Murase, K. & Sugimura, H. Photochemical preparation of methyl-terminated si(111) surface using a grignard reagent. *Chem. Lett.* **41**, 902–904 (2012).
77. Herrera, M. U., Ichii, T., Murase, K. & Sugimura, H. Photochemical grafting of methyl groups on a Si(111) surface using a Grignard reagent. *J. Colloid Interface Sci.* **411**, 145–151 (2013).
78. Bélanger, D. & Pinson, J. Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3995–4048 (2011).
79. De Villeneuve, C. H., Pinson, J., Bernard, M. C. & Allongue, P. Electrochemical Formation of Close-Packed Phenyl Layers on Si(111). *J. Phys. Chem. B* **101**, 2415–2420 (1997).
80. Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Cherouvrier, G., Cortès, R. & Bernard, M.-C. Phenyl layers on H–Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation. *J. Electroanal. Chem.* **550-551**, 161–174 (2003).
81. Fabre, B., Lopinski, G. P. & Wayner, D. D. M. Functionalization of Si(111) surfaces with alkyl chains terminated by electrochemically polymerizable thienyl units. *Chem. Commun. (Camb)*. **5**, 2904–5 (2002).
82. Cottineau, T., Morin, M. & Bélanger, D. Surface band structure of aryl-diazonium modified p-Si electrodes determined by X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical measurements. *RSC Adv.* **3**, 23649–23657 (2013).
83. Chung, D.-J. *et al.* One-step modification of various electrode surfaces using diazonium salt compounds and the application of this technology to electrochemical DNA (E-DNA) sensors. *Electrochim. Acta* **76**, 394–403 (2012).
84. El Hadj, F. A., Amiar, A., Cherkaoui, M., Chazalviel, J.-N. & Ozanam, F. Study of organic grafting of the silicon surface from 4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate. *Electrochim. Acta* **70**, 318–324 (2012).
85. Fabre, B., Hauquier, F. & Allongue, P. Electrochemical transfer at p-type silicon(1 1 1)-alkyl monolayer hybrid electrodes in acetonitrile medium. *J. Electroanal. Chem.* **629**, 63–68 (2009).
86. Ozanam, F. *et al.* Greffage de molécules à la surface du silicium par voie électrochimique. *Can. J. Chem. Eng.* **76**, 1020–1026 (1998).

1- Introducción y objetivos

87. Fidélis, A., Ozanam, F. & Chazalviel, J.-N. Fully methylated, atomically flat (111) silicon surface. *Surf. Sci.* **444**, L7–L10 (2000).
88. Fellah, S. *et al.* Kinetics of Electrochemical Derivatization of the Silicon Surface by Grignards. *Langmuir* **18**, 5851–5860 (2002).
89. Kim, N. Y. & Laibinis, P. E. Improved Polypyrrole/Silicon Junctions by Surface Modification of Hydrogen-Terminated Silicon Using Organolithium Reagents. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7162–7163 (1999).
90. Vegunta, S. S. S., Ngunjiri, J. N. & Flake, J. C. Electrochemical and thermal grafting of alkyl grignard reagents onto (100) silicon surfaces. *Langmuir* **25**, 12750–12756 (2009).
91. Gurtner, C., Wun, A. W. & Sailor, M. J. Surface Modification of Porous Silicon by Electrochemical Reduction of Organo Halides. *Angew. Chemie Int. Ed.* **38**, 1966–1968 (1999).
92. Robins, E. G., Stewart, M. P. & Buriak, J. M. Anodic and cathodic electrografting of alkynes on porous silicon†. *Chem. Commun.* 2479–2480 (1999). doi:10.1039/a906726d
93. Chazalviel, J.-N. *et al.* Covalent Functionalizations of Silicon Surfaces and Their Application to Biosensors. *Sci. Adv. Mater.* **3**, 332–353 (2011).
94. Aureau, D., Ozanam, F., Allongue, P. & Chazalviel, J.-N. The titration of carboxyl-terminated monolayers revisited: in situ calibrated fourier transform infrared study of well-defined monolayers on silicon. *Langmuir* **24**, 9440–8 (2008).
95. Stutzmann, M., Garrido, J. A., Eickhoff, M. & Brandt, M. S. Direct biofunctionalization of semiconductors: A survey. *Phys. Status Solidi* **203**, 3424–3437 (2006).
96. Zhou, Y., Chiu, C.-W. & Liang, H. Interfacial structures and properties of organic materials for biosensors: An overview. *Sensors (Switzerland)* **12**, 15036–15062 (2012).
97. Gooding, J. J. & Darwish, N. The rise of self-assembled monolayers for fabricating electrochemical biosensors-an interfacial perspective. *Chem. Rec.* **12**, 92–105 (2012).
98. Teplyakov, A. V & Bent, S. F. Semiconductor surface functionalization for advances in electronics, energy conversion, and dynamic systems. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces Film.* **31**, (2013).
99. Gupta, B., Zhu, Y., Guan, B., Reece, P. J. & Gooding, J. J. Functionalised porous silicon as a biosensor: Emphasis on monitoring cells in vivo and in vitro. *Analyst* **138**, 3593–3615 (2013).
100. Dhanekar, S. & Jain, S. Porous silicon biosensor: Current status. *Biosens. Bioelectron.* **41**, 54–64 (2013).

101. Chazalviel, J.-N. Facts and challenges in the electrochemistry and wet surface chemistry of silicon. in *ECS Trans.* **53**, 3–22 (2013).
102. Rück-Braun, K. *et al.* Formation of carboxy- and amide-terminated alkyl monolayers on silicon(111) investigated by ATR-FTIR, XPS, and X-ray scattering: Construction of photoswitchable surfaces. *Langmuir* **29**, 11758–11769 (2013).
103. Bañuls, M.-J., Puchades, R. & Maquieira, A. Chemical surface modifications for the development of silicon-based label-free integrated optical (IO) biosensors: A review. *Anal. Chim. Acta* **777**, 1–16 (2013).
104. Yang, F. *et al.* Near-ideal complete coverage of CD 3 onto Si(111) surfaces using one-step electrochemical grafting: An IR ellipsometry, synchrotron XPS, and photoluminescence study. *J. Phys. Chem. C* **116**, 18684–18690 (2012).
105. Mulcahy, M. E., Berets, S. L., Milosevic, M. & Michl, J. Enhanced Sensitivity in Single-Reflection Spectroscopy of Organic Monolayers on Metal Substrates (Pseudo-ATR). *J. Phys. Chem. B* **108**, 1519–1521 (2004).
106. Sun, Y. Metal Nanoplates on Semiconductor Substrates. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3646–3657 (2010).
107. Munford, M. ., Maroun, F., Cortès, R., Allongue, P. & Pasa, a. . Electrochemical growth of gold on well-defined vicinal H–Si(111) surfaces studied by AFM and XRD. *Surf. Sci.* **537**, 95–112 (2003).
108. Allongue, P. & Maroun, F. Self-ordered electrochemical growth on single-crystal electrode surfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, S97–S114 (2006).
109. Stiles, P. L., Dieringer, J. a, Shah, N. C. & Van Duyne, R. P. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem. (Palo Alto. Calif.)* **1**, 601–26 (2008).
110. Tian, Z., Ren, B. & Wu, D. Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* **106**, 9463–9483 (2002).
111. Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R. R. & Feld, M. S. Surface-enhanced Raman scattering and biophysics. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, R597–R624 (2002).
112. Yacoot, A., Koenders, L. & Wolff, H. An atomic force microscope for the study of the effects of tip–sample interactions on dimensional metrology. *Meas. Sci. Technol.* **18**, 350–359 (2007).
113. Dixon, R. G. *et al.* Silicon single atom steps as AFM height standards. in (Sullivan, N. T.) **4344**, 157–168 (2001).

1- Introducción y objetivos

114. Yacoot, A. & Koenders, L. Recent developments in dimensional nanometrology using AFMs. *Meas. Sci. Technol.* **22**, 122001 (2011).
115. Zhang, X. G. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*. (Kluwer Academic Publishers, 2004). doi:10.1007/b100331
116. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
117. Schmickler, W. & Santos, E. *Interfacial Electrochemistry*. (Springer Berlin Heidelberg, 2010). doi:10.1007/978-3-642-04937-8
118. Lehmann, V. *Electrochemistry of Silicon*. **3**, (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002).

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1 Sustratos de silicio

Se utilizaron tres tipos de sustratos de silicio monocristalinos con orientación (111) cuyas características se detallan en la **tabla 2.1**:

Propiedad	Si ^a	Si ^b	Si ^{b-1500}
<i>Dirección cristalina normal</i>	[111]	[111]	[111]
<i>Tipo de semiconductor</i>	-n	-n	-n
<i>Impureza dopante</i>	As	P	P
<i>Resistividad (ρ)</i>	$2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$	1-20 $\Omega \text{ cm}$	1500 $\Omega \text{ cm}$
<i>Caras pulidas a espejo</i>	una	dos	una
<i>Espesor de la oblea</i>	$(425 \pm 25) \mu\text{m}$	$(425 \pm 25) \mu\text{m}$	$(425 \pm 25) \mu\text{m}$
<i>Diámetro de la oblea</i>	10,0 cm	10,0 cm	10,0 cm

2.2 Pretratamientos de limpieza e hidrogenación

Las obleas de 10,0 cm de diámetro fueron cortadas con un cortavidrio para obtener la muestra de forma rectangular o hexagonal con un área aproximada de 1 cm². Según los experimentos programados, las obleas cortadas fueron limpiadas como se describe a continuación:

Las muestras de Si^a utilizadas como silicio hidrogenado, oxidado y funcionalizado (capítulos 3, 4, 5 y 6) fueron pretratadas con el siguiente protocolo:

Pretratamiento de limpieza

- Sonicado en etanol absoluto durante 5 minutos.
- Enjuague con agua MQ.
- Disolución del óxido nativo del silicio mediante la inmersión de las obleas en solución de HF:H₂O (1:20) v/v, durante 30 segundos.
- Enjuague con agua MQ.

Etapa de hidrogenación

- Desoxigenación de una solución de NH₄F 40 % con N₂ de calidad 99,999 %, durante 10 minutos.

2- Materiales y Métodos

- Inmersión de las muestras limpias en la solución de NH_4F 40 % desoxigenada, durante 3 minutos.
- Enjuague con agua MQ.
- Secado en flujo de N_2 .

Las muestras de Si^b utilizadas para la electrodeposición de plata (capítulo 7) fueron pretratadas con el siguiente protocolo:

Pretratamiento de limpieza

- Oxidación en solución de $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ (5:1:1) v/v a 80 °C durante 10 minutos. Esta etapa es conocida como **SC1** (del inglés Standar Clean 1) del método de limpieza de silicio denominado RCA.^{1,2}
- Enjuague con agua MQ.
- Oxidación en solución de piraña $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1) v/v a 80 °C, durante 10 minutos.
- Enjuague con agua MQ.

Etapas de hidrogenación

- Inmersión de las muestras limpias en la solución de $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}$ 40 % a pH ~ 5, durante 2 minutos.
- Enjuague con agua MQ.
- Secado en flujo de N_2 .

Las muestras de Si^{b-1500} utilizadas para la medición de las terrazas atómicas mediante AFM e IR (capítulo 8) fueron pretratadas con el siguiente protocolo:

- Sonicado en etanol por 5 minutos (desengrase) + enjuague con agua MQ.
- Oxidación en solución piraña $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1) v/v a 80 °C durante 10 minutos (elimina impurezas orgánicas) + enjuague con agua MQ.

Luego de la limpieza se realizó la etapa de decapado *anisotrópico*:

- Decapado en solución NH_4F (40%) desoxigenado durante 20 minutos + enjuague con agua MQ.

Las muestras de Si^b utilizadas para la medición de las terrazas atómicas mediante AFM e IR (capítulo 8) fueron pretratadas con el siguiente protocolo:

- Sonicado en acetona durante 5 minutos (desengrase) + enjuague con agua MQ.
- Oxidación térmica 980 °C bajo flujo de O_2 durante 30 minutos, recocido a 980 °C bajo flujo de N_2 durante 30 minutos + enjuague con agua MQ.

- Oxidación en solución SC1 (H₂O:H₂O₂:NH₄OH (5:1:1) v/v) a 80 °C durante 10 minutos + enjuague con agua MQ.
- Remoción del óxido en solución reguladora de pH de HF(50%):NH₄F(40%) (1:7 v/v) de pH ~4,5.
- Oxidación en solución SC1 (H₂O:H₂O₂:NH₄OH (5:1:1) v/v) a 80 °C durante 10 minutos + enjuague con agua MQ.
- Oxidación en solución SC2 (H₂O:H₂O₂:HCl (5:1:1) v/v) a 80 °C durante 10 minutos + enjuague con agua MQ (opcional).

Luego del protocolo exhaustivo de limpieza se llevó a cabo el decapado *anisotrópico*:

- Decapado en solución NH₄F(40%) desoxigenada durante 20 minutos + enjuague con agua MQ.

2.3 Soluciones y reactivos

Todas las soluciones utilizadas en las etapas de limpieza, hidrogenación, funcionalización y las soluciones electrolíticas para experimentos electroquímicos, fueron preparadas a partir de reactivos de calidad analítica y agua provista por un sistema Milli-Q Millipore (MQ), cuya resistividad es 18,2 MΩ cm. El etanol absoluto, HF, H₂O₂ y H₂SO₄ utilizados fueron de marca J. T. Baker, el NH₄F 40 % de marca Erbatron y el NH₄OH de marca Ciccarelli, todos ellos de calidad pro-análisis. En la caracterización electroquímica de las distintas superficies de silicio se utilizaron soluciones de ácido acético (HAc) y acetato de sodio (NaAc), ambos J. T. Baker, siendo la concentración analítica empleada 0,1 M ($C_a = C_{HAc} + C_{NaAc}$). El pH de las soluciones a C_a constante, se modificó variando la cantidad relativa entre ambas soluciones, HAc y NaAc. Las soluciones electrolíticas empleadas para la electrodeposición de plata fueron (I) KClO₄ 0,1 M + AgClO₄ 1,0 mM y (II) H₂SO₄ 0,1 M + AgNO₃ 1,0 mM, AgNO₃ (Carlo Erba), KClO₄, AgClO₄ y H₂SO₄ (J. T. Baker). En todo momento, las soluciones conteniendo iones Ag⁺ fueron protegidas de la luz para evitar su descomposición. Para la funcionalización de superficies oxidadas se utilizó 3-AminoPropilTriEtoxiSilano (APTES) J. T. Baker, disuelto en tolueno anhidro (Dorwil) en dos concentraciones diferentes 0,100% v/v y 0,001% v/v. Todas las soluciones electrolíticas fueron desoxigenadas con nitrógeno calidad 99,999 %, durante 30 minutos antes de cada experimento electroquímico. Para los experimentos de Raman aumentado por superficies se utilizaron soluciones acuosas de Rod6G 1 10⁻³ M y RodB de 1 10⁻⁵ M.

2.4 Celdas de electrólisis y electrodos

Los experimentos electroquímicos mayoritariamente se llevaron a cabo en una celda convencional de vidrio de tres electrodos, utilizando la solución electrolítica correspondiente a temperatura ambiente. Como electrodos de trabajo se utilizaron las obleas de silicio hidrogenadas, oxidadas o funcionalizadas; colocadas dentro de un soporte de teflón conteniendo

un o´ring final y dejando expuesta un ´area circular de 0,179 cm². Por la parte posterior, las obleas se impregnaron con un eut´ectico In-Ga (Alfa Aesar) a fin de obtener un adecuado contacto el´ectrico con el cable conductor. Como contraelectrodo se utiliz´o una l´amina de platino de gran ´area superficial. En relaci´on al electrodo de referencia se utiliz´o un Electrodo de Calomel Saturado (SCE, del ingl´es saturated calomel electrode), el cual fue introducido en una vaina de vidrio sellada con un alambre de platino, para evitar la contaminaci´on de las soluciones electrol´ticas con aniones Cl⁻. La vaina completa se coloca en la celda dentro de un tubo conteniendo el capilar de Luggin terminal, para disminuir la ca´ida pseudo-´ohmica presente entre el electrodo de trabajo y el de referencia. En los experimentos de electrodeposici´on de plata en soluci´on de AgClO₄ en KClO₄ se utiliz´o una celda de tefl´on cuya ´area de electrodo expuesta es 0,43 cm², el contraelectrodo es un alambre de platino y el electrodo de referencia utilizado fue Ag/Ag⁺ ($E_{SCE} = E_{Ag/Ag^+} + 0,3 \text{ V}$).

2.5 Instrumental y Equipamiento

Las mediciones electroquímicas (experimentos potenciodinámicos, potencioestáticos y de espectroscopía de impedancia electroquímica) fueron realizadas con un potencioestado/galvanostato – analizador Autolab (PGSTAT ECO-CHEMIE), equipado con el programa Nova 1.7 de adquisici´on de datos.

Las mediciones topogr´aficas de las superficies de silicio se obtuvieron mediante Microscopía de Fuerza At´omica (AFM, de su sigla en ingl´es) utilizando un microscopio Bruker, modelo Innova, operado en modo intermitente en aire (capítulos 3, 4 y 5) y en modo contacto (capítulo 8). Las condiciones ambientales fueron controladas, realizando los experimentos a una temperatura de 20,0 ± 0,3 °C y humedad relativa de 45 ± 10 %. Todas las determinaciones topogr´aficas en modo intermitente fueron efectuadas con cantilever de silicio (AppNano con constante de fuerza nominal 45 Nm⁻¹) y frecuencia de 190 kHz con punta de 6 nm de radio de curvatura, mientras que las determinaciones topogr´aficas en modo contacto, fueron realizadas utilizando cantilevers de nitruro de silicio (Bruker con constante de fuerza nominal 0,07 Nm⁻¹) con punta de 2 nm de radio de curvatura. Las medidas AFM fueron realizadas en el laboratorio de CEMETRO perteneciente a la Universidad Tecnol´ogica Nacional-Facultad Regional C´ordoba, Argentina. El procesamiento de las im´agenes y la determinaci´on de la rugosidad superficial se efectuaron con los programas libre WSxM³ y gwideon.

El an´alisis de la distribuci´on de nanopartículas de oro y de partículas electrodepositadas de plata se efectu´o a partir de las im´agenes obtenidas con un microscopio electr´onico de barrido FE-SEM Sigma de Carl Zeiss, disponible en el laboratorio de Microscopía Electrónica y An´alisis por Rayos X (LAMARX-FaMAF, UNC), C´ordoba, Argentina.

Los experimentos de espectroscopía Raman fueron realizados con un espectr´ometro confocal micro-Raman (LabRaman HR Jobin-Yvon, Horiba, Francia), empleando l´aseres de He-Ne de longitud de onda 632,8 nm y potencia en la muestra de 7,6 mW y de iones Ar a 514,5 nm.

Los espectros de extinción de las suspensiones coloidales de nanopartículas de oro fueron medidos con un espectrofotómetro Shimadzu UV-1601. Las imágenes TEM de las nanopartículas de oro fueron registradas en un microscopio electrónico JEM-Jeol 1120, empleando un voltaje de aceleración de 80 kV.

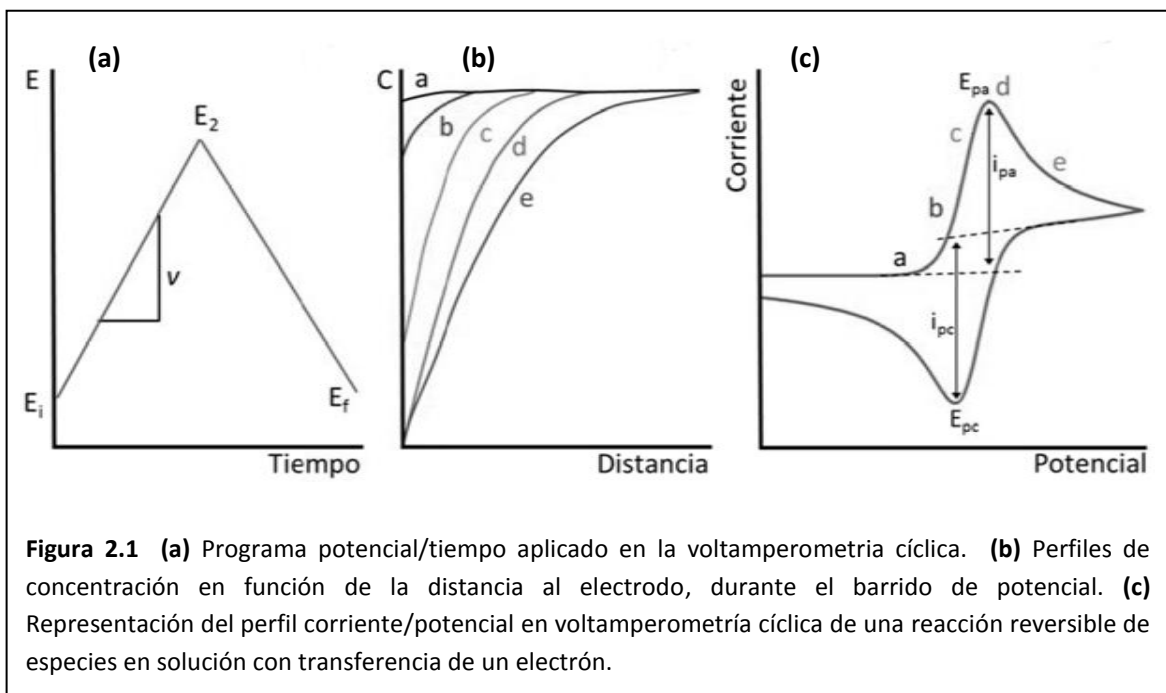
Las mediciones de XPS fueron realizadas en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA en La Plata. Los espectros se tomaron excitando con radiación de 1253,6 eV (Mg K α , no monocromático), voltaje de ánodo 13 kV, y una potencia de 300 W. Se utilizó un analizador de energías Hemiesférico PHOIBOS 100 MCD, SPECS operando con una energía de paso de 40 eV.

Las mediciones de IR se realizaron en el laboratorio de Mediciones de cinética de gases en la atmósfera del INFIQC, utilizando los siguientes equipos: Espectrofotómetros Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) BRUKER IFS-28 y BRUKER IFS66v.

2.6 Métodos Electroquímicos

2.6.1 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica potenciodinámica en la que se aplica una perturbación triangular de potencial entre un valor inicial (E_i) hasta un potencial de corte (E_2), donde se invierte el barrido hasta un potencial final (E_f), a una velocidad de barrido conocida y constante (v) (ver **figura 2.1 (a)**).^{4,5} E_f puede ser igual a E_i o diferente. La respuesta a dicha perturbación **potencial-tiempo** consiste en el cambio de la corriente en la interface electrodo/electrolito en función del potencial aplicado, **figura 2.1 (c)**.



El barrido de potencial comienza en E_i , donde no hay pasaje de corriente faradaica (procesos de transferencia de carga) y por lo tanto, la corriente global es capacitiva y corresponde al cargado de la doble capa eléctrica. A medida que el potencial del electrodo aumenta, se produce la oxidación de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo, y el incremento de la corriente faradaica es observado (segmento a-c en la **figura 2.1 (c)**). Cuando durante el barrido de potencial se alcanza un valor tal que la oxidación transcurre a la máxima velocidad, el gradiente de concentración es máximo y la concentración de la especie electroactiva disminuye a cero sobre la superficie del electrodo, **figura 2.1 (b)** (la especie que alcanza la superficie del electrodo es rápidamente oxidada).^{4,5}

A medida que se produce la oxidación de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo, el espesor de la capa difusional se incrementa con la consecuente disminución del gradiente y de la corriente, punto **e** del voltamperograma (**figura 2.1 (b) y (c)**). A partir de los perfiles voltamperométricos pueden obtenerse diferentes parámetros, como la corriente de pico anódica (i_{pa}) y catódica (i_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) y su diferencia (ΔE_p) (ver **figura 2.1 (c)**), los que pueden emplearse a través de modelos teóricos, para la determinación de la cinética y/o mecanismo del proceso.⁴

2.6.2 Pulsos de Potencial

La cronoamperometría es una técnica que involucra la aplicación de un pulso simple de potencial al electrodo de trabajo durante un período de tiempo mientras se monitorea la corriente que circula por el sistema. Inicialmente, el sistema es mantenido a un potencial donde no ocurre ninguna reacción electroquímica, luego se aplica el pulso de potencial modificando en forma instantánea el potencial del electrodo hasta un potencial final en el que **si** ocurre una reacción electroquímica, resultando el transitorio de corriente/tiempo. Esta técnica es usualmente la más utilizada para estudiar procesos de electrodeposición de metales, ya que por el control del potencial permite que la velocidad de reacción sea fácilmente monitoreada a través de la respuesta de corriente.

2.6.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Las mediciones de Capacidad Diferencial son muy sensibles a la presencia y a la estructura de adsorbatos presentes en el entorno interfacial (solución electrolítica/superficie del electrodo), ya que éstos modifican significativamente la estructura de la doble capa electroquímica.⁴

En una solución electrolítica en equilibrio termodinámico, todas las moléculas del seno de la solución no experimentan una fuerza neta, lo que implica que todos los dipolos del agua se encuentran distribuidos al azar y las cargas positivas y negativas están homogéneamente distribuidas en todo el volumen de la solución. En cambio, la presencia de una fase sólida en contacto con la solución electrolítica perturba la isotropía de la fase líquida. Así, en la región interfacial entre dos fases, se produce una separación entre las cargas positivas y negativas en una dirección normal al plano interfacial, por lo que la distribución ya no es aleatoria y existe un exceso

de carga superficial. Esto ocurre debido a la adsorción preferencial de iones positivos o negativos o dipolos en la superficie, producida por la transferencia de carga o la deformación de las moléculas polarizables por acción del campo eléctrico asimétrico presente en la interface. El exceso de carga existente en la interface produce un campo eléctrico e induce la presencia de cargas iguales y de signo opuesto dentro del electrodo, a modo de contrarrestar las presentes del lado de la solución. La región en la que estas cargas se encuentran se denomina *doble capa eléctrica*.^{5,6} La constante de proporcionalidad entre el potencial aplicado y la carga resultante producida por el ordenamiento de las especies en la región interfacial es la *capacidad de la doble capa*, C_{dl} . Las determinaciones de la C_{dl} en función del potencial aplicado, pueden ser realizadas mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (para electrodos líquidos y sólidos).⁷

Mediante la *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica* es posible determinar directamente los valores de la capacidad de la doble capa C_{dl} . Este método consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de pequeña amplitud no muy lejos del equilibrio, de modo que se observa la respuesta del sistema en estado estacionario.⁷ Si se aplica a la interface un potencial sinusoidal dependiente del tiempo (ec 2.1), la respuesta en corriente también es periódica (ec 2.2).

$$E(t) = E_m \text{sen}(\omega t) \quad \text{ec 2.1}$$

donde E_m es la amplitud (pequeña) y $\omega = f / 2\pi$ (f es la frecuencia en radianes s^{-1}).

$$i(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \text{ec 2.2}$$

donde I_m es la amplitud y ϕ es el ángulo de fase, determinado por la diferencia entre ambas señales periódicas (ver **figura 2.2**)

El cociente entre las dos señales periódicas es la impedancia (ec 2.3), cuyo módulo está dado por la ec 2.4

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{i(t)} \quad \text{ec 2.3}$$

$$|Z(\omega)| = \frac{E_m}{I_m}(\omega) \quad \text{ec 2.4}$$

Por otra parte, la impedancia también puede ser expresada como un número complejo (ec 2.5)

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad \text{ec 2.5}$$

donde Z' es la parte real y Z'' es la parte imaginaria, con $j = \sqrt{-1}$. El módulo de la impedancia $|Z|$, está dado por:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

ec 2.6

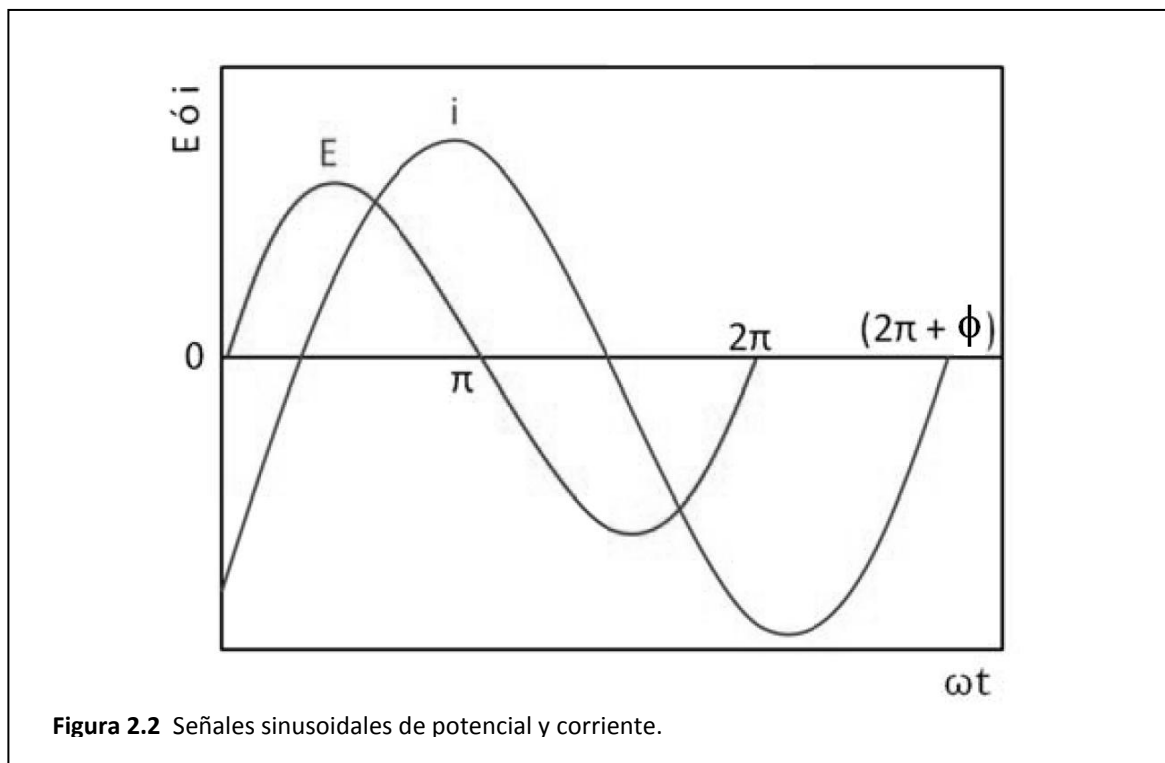


Figura 2.2 Señales sinusoidales de potencial y corriente.

La variación de la impedancia con la frecuencia puede representarse de diversas formas: mediante el diagrama de *Bode*, donde se grafica $\log|Z|$ y en función de $\log \omega$ y el diagrama de *Nyquist*, en el cual se grafica Z'' en función de Z' .⁴

En términos generales, una celda electroquímica puede ser considerada simplemente como una impedancia asociada a una excitación sinusoidal pequeña. Por lo tanto, es posible representarla mediante un *circuito equivalente* de resistencias y capacitores por los que circula corriente con la misma amplitud y ángulo de fase que en la celda verdadera, cuando se le aplica la perturbación sinusoidal de la **ec 2.1**.

La respuesta en corriente de una resistencia **R** a una señal periódica de potencial, conduce a una impedancia que sólo tiene una componente real:

$$Z = Z' = R$$

ec 2.7

por lo que $|Z| = R$.

En cambio, para un capacitor, C , la impedancia es función de la frecuencia:

$$Z = -j \frac{1}{\omega C} \quad \text{ec 2.8}$$

y el módulo está dado por $\log|Z| = -\log C - \log \omega$.

El ángulo de fase que corresponde a una resistencia y un capacitor puros es 0° y -90° , respectivamente.

Considerando un sistema electroquímico de un metal en contacto con un electrolito en el cual no ocurre una reacción faradaica, es posible ajustar su comportamiento con un *circuito equivalente RC en serie (Figura 2.3 (c))*, en el cual R_s es la resistencia de la solución entre los electrodos de trabajo y referencia y C_{dl} es la capacidad de la doble capa eléctrica. La impedancia total de la celda está dada por:

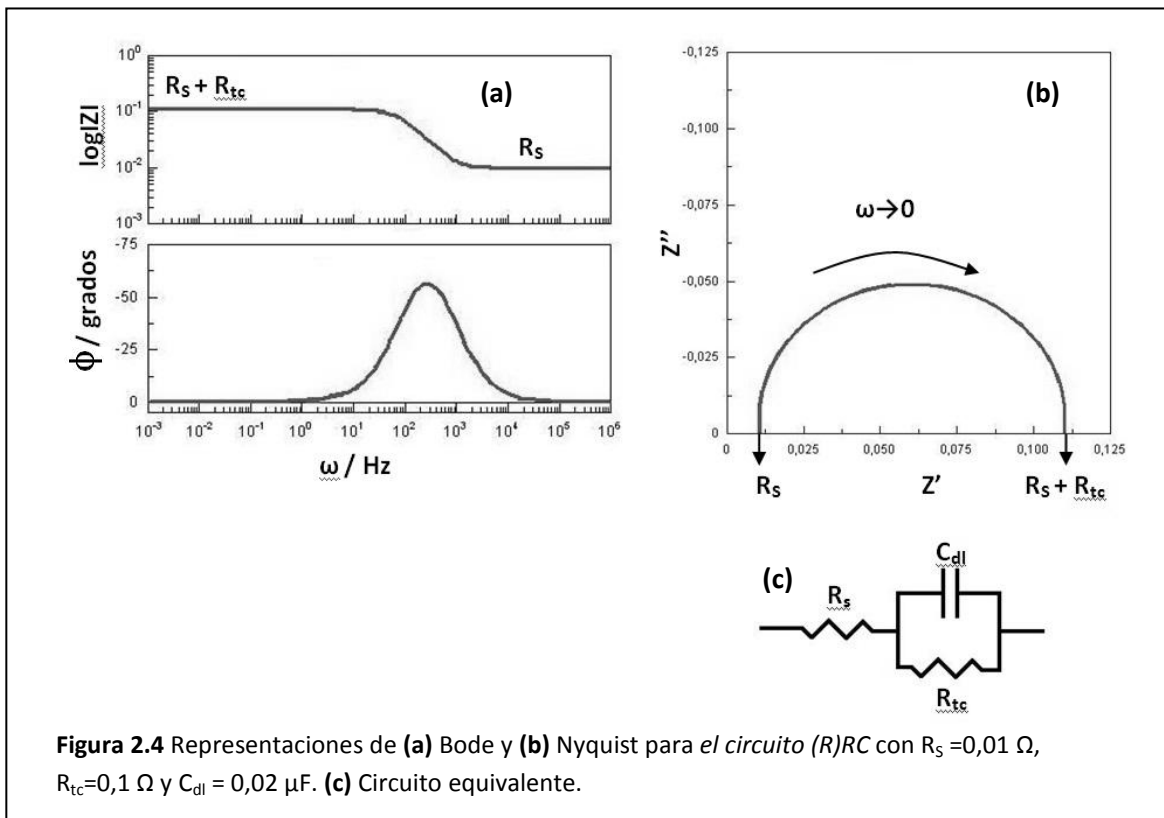
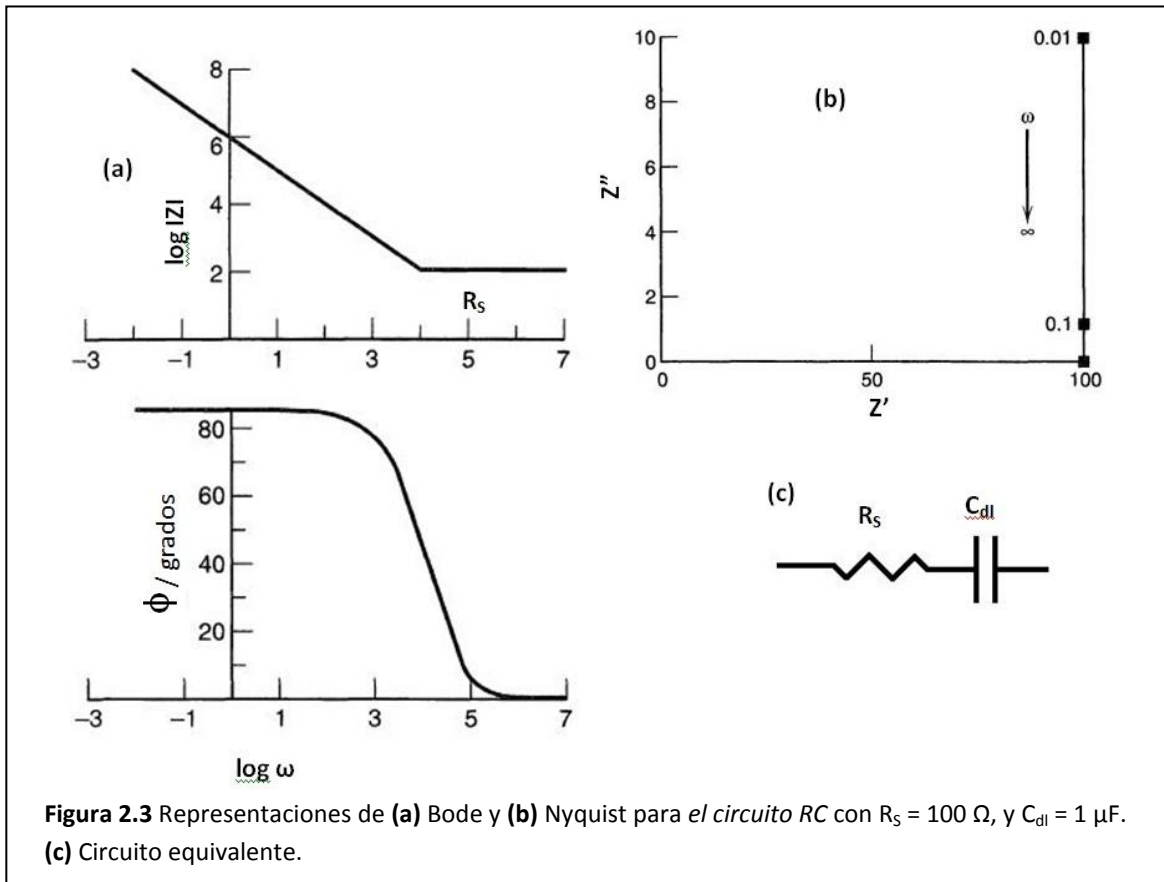
$$Z = R - j \frac{1}{\omega C} \quad \text{ec 2.9}$$

En la **Figura 2.3** se muestran las representaciones de Bode y Nyquist para un circuito equivalente **RC** en serie.^{4,8}

Observando la representación de Bode a altas frecuencias, el segundo término de la **ec 2.9** es despreciable y $\log|Z|$ tiende a una constante igual a $\log(R_s)$. A bajas frecuencias, predomina el término imaginario, por lo que el valor de R_s puede ser despreciado y el sistema tiene un comportamiento capacitivo. El diagrama de Nyquist muestra una recta paralela al eje de las ordenadas, ya que la componente real es igual a una constante (R_s) y sólo Z'' depende de la frecuencia. Por lo tanto, es posible ajustar los espectros de impedancia electroquímica experimentales con la **ec 2.9** y determinar los valores de R_s y C_{dl} a un dado potencial.⁴ Por otra parte, si en el sistema antes mencionado ocurre una reacción de transferencia de carga a través de la doble capa eléctrica, es posible representar al sistema con el *circuito equivalente (R)RC* mostrado en la **Figura 2.4 (c)**, donde R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga.

La impedancia total del circuito está dada por:

$$Z = \frac{R_{tc}}{1 + j\omega C R_{tc}} + R_s \quad \text{ec 2.10}$$



En el gráfico de Bode de la **Figura 2.4 (a)** se puede observar que a altas frecuencias, $\log|Z|$ es constante e igual a $\log(R_s)$, mientras que a valores bajos, es igual a $\log(R_s + R_{tc})$. En cambio, a frecuencias intermedias, el comportamiento es capacitivo y $\log|Z|$ cambia linealmente con $\log(\omega)$ con una pendiente igual a -1. La forma del diagrama de Nyquist es un semicírculo, en el que Z es real e igual a la suma de las resistencias en el límite de frecuencias muy bajas e igual a la resistencia de la solución a frecuencias altas. En el máximo del semicírculo, $\omega = 1/R_{tc}C_{dl}$, el valor de C_{dl} puede ser calculado.⁹

Con el objetivo de obtener mayor información sobre la estructura de la interface electrodo/solución electrolítica mediante mediciones de la *capacidad de la doble capa en función del potencial*, es necesario realizar los espectros de impedancia electroquímica a diferentes potenciales. A partir de estos resultados, se selecciona una frecuencia en la cual el comportamiento del sistema sea predominantemente *capacitivo* en todos los espectros. A la frecuencia seleccionada se realiza un barrido lento en potencial, registrando los valores de impedancia correspondientes, los que mediante su ajuste al circuito equivalente, permiten determinar la capacidad C_{dl} . El software de medición (ZPLOT 3.2) realiza el ajuste de la impedancia a cada valor de potencial a un *circuito equivalente RC*, por lo que se requiere la ausencia de cualquier proceso de transferencia de carga simultáneo.

En general, el estudio de la *estructura interfacial de los electrodos sólidos* no es muy sencillo, ya que el estado de la superficie no es muy reproducible y éstas presentan defectos superficiales. Además, existe la presencia de impurezas del propio sólido o de la solución, las que pueden adsorberse y modificar así las propiedades interfaciales. Por otra parte, en algunos casos existe la reconstrucción superficial (disminución de la energía libre superficial), proceso que puede ser función del potencial y del grado de adsorción específica de algún compuesto en particular.⁴

2.7 Técnicas Microscópicas

2.7.1 Microscopía de fuerza atómica

La Microscopía de fuerza atómica (AFM, de su sigla en inglés), es la más versátil de las técnicas de microscopía por sonda, ya que permite obtener imágenes de muestras con cualquier característica eléctrica (conductoras, semiconductoras y aislantes) y cualquier tipo de dureza (muestras duras como la superficie de un material cerámico o nanopartículas metálicas y muestras blandas como células humanas o moléculas de ADN). Las medidas de AFM se basan en la interacción local entre la punta y la superficie de la muestra, debido a fuerzas atractivas y o repulsivas, lo que permite obtener un mapa de alturas de la superficies de la muestra. Las imágenes que se pueden obtener corresponden a áreas desde 5 nm hasta 100 μm , con alta resolución espacial en altura z (del orden de los Å).^{10,11}

Un equipo de AFM está compuesto por 4 elementos fundamentales: la punta, el detector, un sistema de retroalimentación y el elemento piezoeléctrico (**figura 2.5**).

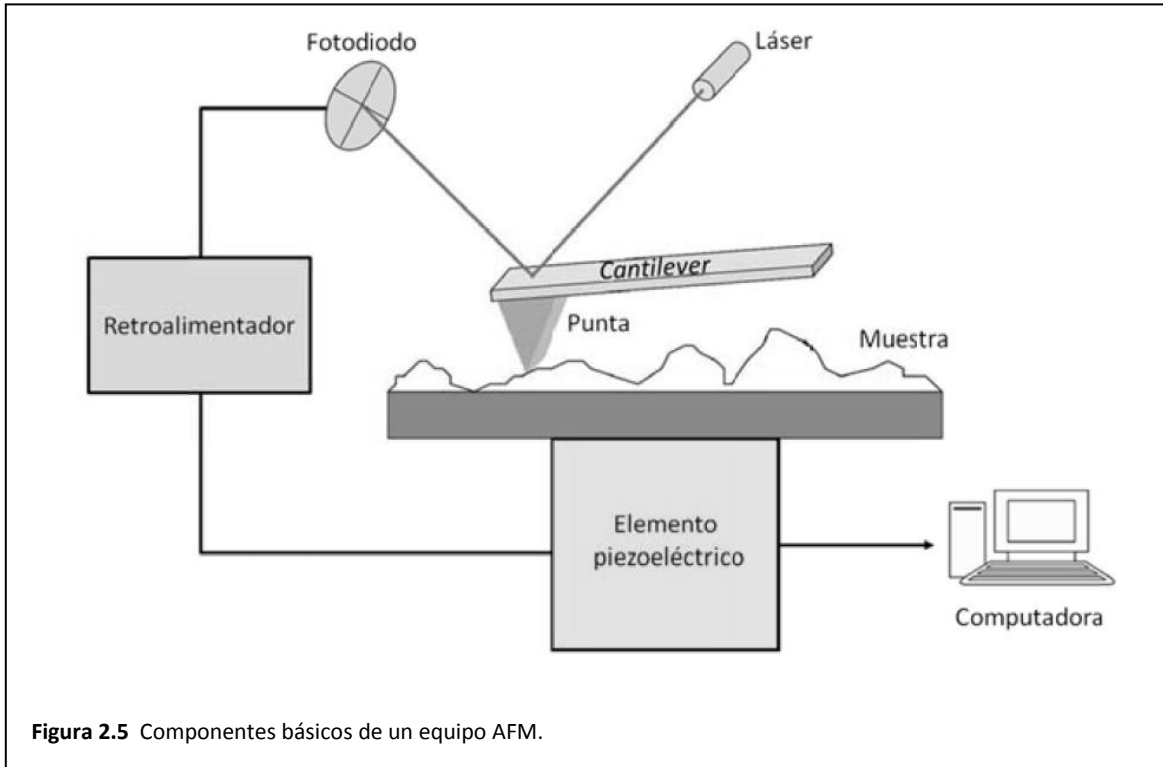


Figura 2.5 Componentes básicos de un equipo AFM.

La imagen topográfica se obtiene mediante el barrido x , y de la punta sobre la superficie de la muestra. Cuando hay un pequeño cambio de altura en el sustrato la punta se mueve y produce la deflexión del cantiléver. El haz del láser que se refleja en el cantiléver cambia su trayectoria, lo que produce una modificación en la posición donde incide sobre el fotodiodo. De esta manera se detectan los pequeños cambios de altura de la superficie de la muestra.

La punta de la sonda tiene un radio de curvatura del orden de los nm y se selecciona según el tipo de muestra a medir. Puede ser de distintos materiales, siendo los más comunes nitruro de silicio y silicio. El sistema de detección más utilizado consiste en un láser que se refleja sobre el cantiléver e incide en un fotodiodo. El elemento piezoeléctrico permite controlar la posición x , y , z de la punta respecto a la muestra, gracias a su propiedad de cambiar de tamaño según el voltaje que se le aplica. El sistema de retroalimentación permite controlar la fuerza aplicada entre la punta y la muestra.

En la microscopía de AFM se distinguen tres modos básicos de operación; contacto, no contacto y contacto intermitente o tapping:

- **Modo contacto:** en este modo la punta está siempre tocando la superficie de la muestra aplicando una fuerza constante, es decir la deflexión del cantiléver es constante. Para mantener la fuerza constante entre la punta y la muestra se utiliza un sistema de retroalimentación que ante los cambios topográficos mueve el piezoeléctrico de manera de restablecer la deflexión. Este movimiento del piezoeléctrico da la información de la altura. Las señales obtenidas de este modo son

tres: topografía, deflexión y fuerza lateral. La señal de topografía tiene la información de la altura del defecto superficial. La señal de deflexión es la señal error ya que es una medida de cómo reacciona el sistema de retroalimentación para restablecer el valor de fuerza constante (deflexión constante) ajustando la altura del piezoeléctrico, esta señal es muy sensible a los defectos en la superficie. La señal de fuerza lateral contiene información de las fuerzas laterales experimentadas entre la punta y la muestra.

- **Modo no contacto:** en este modo la punta oscila a una cierta distancia de la muestra sin establecer contacto con la misma. Los cambios topográficos generan alteraciones en la amplitud y frecuencia de oscilación y un sistema de retroalimentación mueve el piezoeléctrico para mantener la altura constante.
- **Modo intermitente o tapping:** en este modo se hace oscilar el cantilever a una frecuencia próxima a la de su resonancia. En cada oscilación, la punta alterna entre una situación de contacto a no contacto con la superficie escaneada. La interacción entre la punta y la muestra produce cambios en la amplitud, fase y frecuencia de oscilación. La medición de estos cambios a medida que se realiza el barrido en el plano x, y permiten la obtención de la imagen de topografía o interacción de la muestra.

Para la caracterización de las superficies hidrogenadas, oxidadas y funcionalizadas de Si^a (capítulos 3, 4 y 5) se utilizó el modo intermitente o tapping. Debido a que las imágenes crudas obtenidas presentan una inclinación, se les aplicó un proceso de nivelación línea por línea.

En las mediciones de las terrazas atómicas del silicio hidrogenado (capítulo 8) mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) se utilizaron las obleas de silicio Si^{b-1500} y Si^b . Todas las imágenes AFM se realizaron en modo contacto a fuerza constante. De las distintas señales obtenidas, se presentan imágenes de altura o topografía y de deflexión o señal error. Las imágenes de altura, como su nombre lo indica, poseen información sobre la altura de la superficie en cada punto. Mientras que la señal de deflexión es equivalente a la derivada de la altura, por lo cual es más sensible a los cambios de altura, destacando las características topográficas de la superficie. Por esta razón, en el estudio realizado se utilizaron imágenes tanto de deflexión como de topografía. La información relacionada con la altura de la muestra (cortes de las secciones transversales, diferencias de alturas, etc.), fue obtenida siempre con la señal de topografía. En el presente estudio se muestran generalmente las imágenes crudas de AFM sin ninguna manipulación, a menos que se lo indique.

2.7.2 Microscopía de barrido electrónico

El microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de características microestructurales de objetos sólidos. Esto se debe a su alta resolución (de 10 a 20 Å) y la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación). Además provee información acerca de otras características superficiales, como composición química,

conductividad eléctrica, etc. La información obtenida proviene de la reflexión del haz de electrones en la muestra (**figura 2.6**). Cuando los electrones chocan con la superficie de la muestra, algunos penetran un cierto volumen y pierden energía por dispersión y absorción al azar dentro de la capa externa de la muestra a una distancia entre 100 nm a 5 μm . La profundidad de esta capa externa, también conocida como volumen de interacción, depende de la energía del haz incidente de electrones, la composición y la densidad de la muestra.

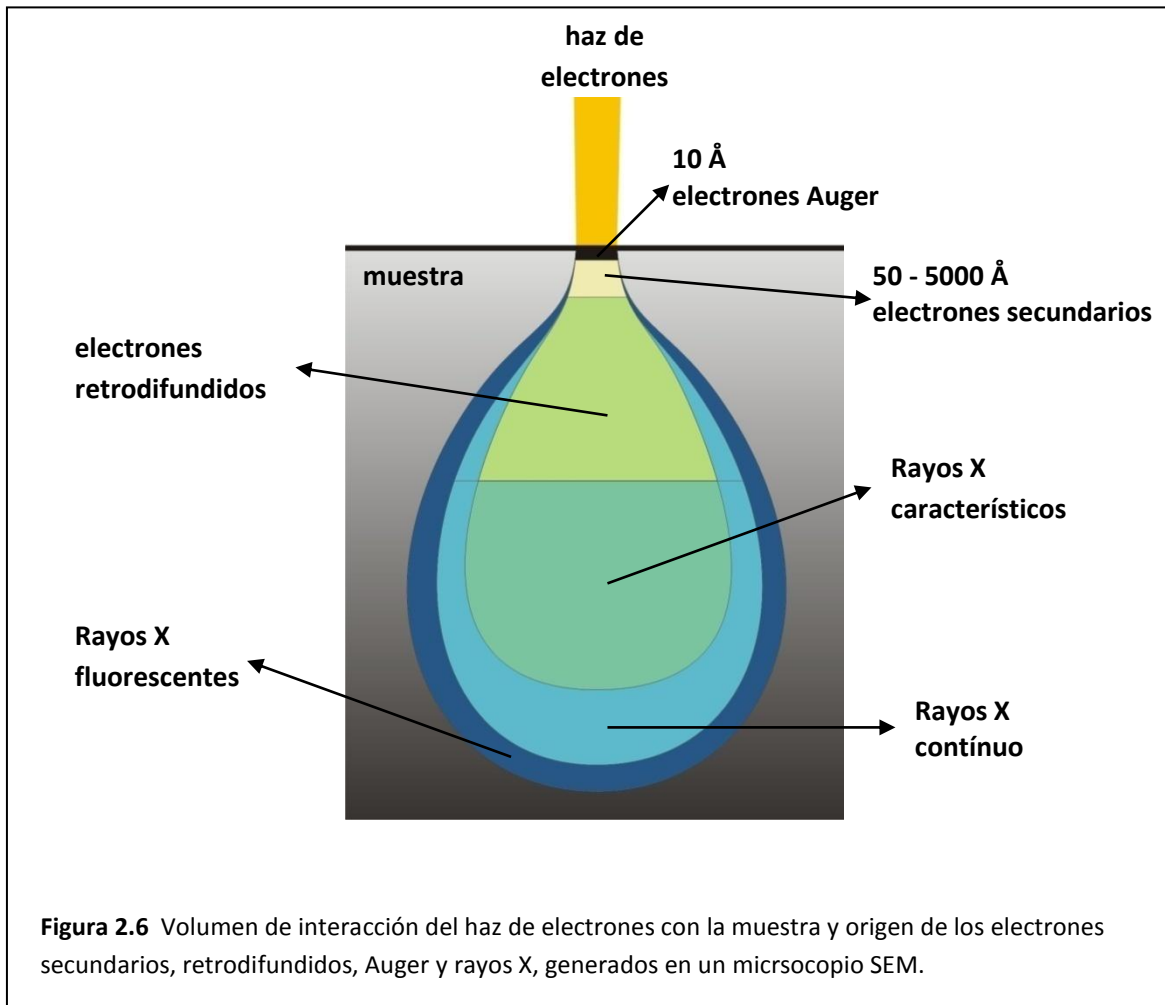


Figura 2.6 Volumen de interacción del haz de electrones con la muestra y origen de los electrones secundarios, retrodifundidos, Auger y rayos X, generados en un microscopio SEM.

El tipo principal de electrones deflectados son los dispersados inelásticamente o electrones secundarios. Estos son producidos por la interacción del haz de electrones incidente con los electrones débilmente enlazados en la banda de conducción de la muestra. Los electrones secundarios son eyectados desde los orbitales K en los átomos de la superficie hasta los que se encuentran a una profundidad de pocos nanómetros. El proceso ocurre porque los electrones secundarios son electrones de baja energía (< 50 eV), por lo que solamente los provenientes de las primeras capas atómicas tienen la energía suficiente para escapar de la muestra y ser detectados. Este tipo de electrones proveen la señal principal para poder investigar la topografía superficial con una resolución lateral de hasta 0,4 - 0,7 nm.

Los electrones incidentes de alta energía son dispersados elásticamente fuera de la superficie. Este tipo de señal provee información de la composición química de la muestra, ya que la energía de los electrones retrodispersados (o retrodifundidos) depende de la masa atómica de los átomos en el volumen de interacción. Además, este tipo de electrones pueden formar electrones secundarios y escapar o viajar más profundo en la muestra. A partir de los electrones retrodifundidos se obtiene una imagen en la que los átomos de los elementos más pesados producen una retrodispersión más alta (zonas blancas o intensas) y los más livianos, una más baja (zonas oscuras). Por lo tanto, es posible realizar un análisis elemental en forma cualitativa mediante la detección de los electrones retrodifundidos y diferenciar por ejemplo, la localización específica entre diferentes metales.

La imagen SEM obtenida es el resultado de la intensidad de emisión de los electrones secundarios de la muestra para cada punto de coordenadas (x,y) durante el barrido de la superficie con el haz de electrones. Es decir, el barrido consiste en una serie de localizaciones discretas en las cuales incide el haz.^{12,13} Debido a que la sonda es un haz de electrones, la determinación debe realizarse en condiciones de ultra alto vacío (UHV), para evitar que los mismos se desvíen de la trayectoria por colisiones con otras partículas del ambiente. Por otra parte, se requiere que la muestra sea conductora eléctrica para poder realizar la descarga de los electrones. La conductividad de las muestra de silicio Si^a y Si^b con nanopartículas de Au (capítulo 6) y Ag (capítulo 7) respectivamente, es suficiente para realizar los experimentos SEM.

2.8 Metodos espectroscópicos

2.8.1 Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

En la espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X, XPS (del inglés, X-ray photoelectron spectroscopy) se utiliza un haz de Rayos X emitidos por una fuente de radiación de 1253,6 eV (Mg $K\alpha$) ó 1486,6 eV (Al $K\alpha$). La muestra es irradiada con los Rayos X en una cámara de ultra alto vacío y la radiación es absorbida por las especies presentes en la superficie. Cuando los átomos de la superficie absorben un fotón de Rayos X con energía $h\nu$, un electrón es eyectado desde uno de los niveles electrónicos internos o de mayor energía. Estos fotoelectrones son detectados mediante un analizador de energía electrostática y un amplificador secundario de electrones. El espectro de los fotoelectrones se lleva a cabo mediante un incremento lineal del voltaje de retardo, ubicado a la entrada del analizador de energías. En el espectro de fotoelectrones se obtiene un pico por cada nivel electrónico de los elementos que absorben en la superficie de la muestra. La relación entre la energía de enlace E_E y la energía cinética E_C de los fotoelectrones se muestra en la **ec 2.11**

$$E_E = h\nu - E - e\Phi_A \quad \text{ec 2.11}$$

donde $e\Phi_A$ es la función trabajo del analizador de energías del espectrómetro. Este término es compensado usualmente por el software del espectrómetro.

Mediante la calibración del espectrofotómetro se obtiene el análisis elemental cualitativo y cuantitativo de la composición superficial.¹⁴ Los diferentes estados de oxidación de los elementos y los distintos tipos de enlaces químicos producen pequeños corrimientos de energía en las señales de XPS hasta los varios eV. Estos corrimientos químicos dan la información sobre la química de los elementos. Se pueden distinguir los distintos estados de oxidación de cationes y aniones. Además, los experimentos de XPS proveen detalles relacionados con la química de los elementos en la superficie o dentro de películas superficiales. La energía de enlace de las señales XPS dan información sobre los elementos, el valor exacto de la energía de enlace da información respecto a los estados de oxidación y a los distintos enlaces químicos, el área relativa de los picos permite conocer la cantidad de especie presente en la superficie o dentro de la película delgada superficial.

La atenuación de la señal XPS debido a la pérdida inelástica de energía y a la absorción de los fotoelectrones restringe la información de XPS a la región cercana a la superficie, con un espesor de algunos pocos nanómetros. La atenuación de las señales XPS debida al recorrido libre medio de los fotoelectrones λ_e dentro del material permite la determinación de espesores de las capas superficiales.¹⁵⁻¹⁷ Como se verá para el cálculo de los espesores de óxido de silicio en el capítulo 4, sección 4.4.

2.8.2 Espectroscopía Raman

Cuando una molécula es iluminada con radiación monocromática cuya frecuencia no se corresponde con la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos, además de producirse la reflexión y la transmisión de la radiación, los fotones pueden ser dispersados en diferentes direcciones. La mayoría de fotones dispersados no experimenta cambios en la frecuencia (dispersión elástica), $\nu = \nu_{laser}$, dando lugar a la **dispersión Rayleigh** (ver flechas azules en la **figura 2.6**). En esta situación, el electrón de la molécula es excitado a un “estado virtual” dentro del mismo nivel electrónico, mediante la absorción de un fotón, regresando luego al estado basal con la emisión de un fotón de la misma longitud de onda que el haz incidente (radiación dispersada). Sin embargo, puede ocurrir que durante el tiempo en el cual el fotón es dispersado, éste interacciona con la molécula (1 de cada 10^6 fotones) y parte de la energía del fotón es transferida a la molécula, y viceversa (dispersiones inelástica y superelástica, respectivamente). Este proceso produce un cambio en la frecuencia del fotón dispersado ($\nu = \nu_{laser} \pm \nu_i$, donde ν_i representa una frecuencia vibracional de la molécula), dando lugar al **efecto Raman**. En este caso, el electrón en el estado virtual excitado regresa a un nivel vibracional diferente del que ha sido originado, por lo que emite un fotón con una longitud de onda diferente a la de la radiación de excitación. La energía del fotón dispersado puede ser mayor (líneas **Anti- Stokes** - flechas naranjas) o menor (líneas **Stokes** - flechas verdes) que la energía incidente, dependiendo del estado de energía vibracional en el que se encuentra la molécula antes de ser excitada.¹⁸⁻²⁰

El “estado virtual” no es necesariamente un estado cuántico “real” de la molécula, pero puede ser considerado como una distorsión de la nube de electrones que ocurre con un tiempo de vida muy corto y que es causado por la oscilación del campo eléctrico de la luz incidente.²¹

A pesar de que la dispersión Raman es mucho más débil que la dispersión Rayleigh (en un factor de 10^{-3} - 10^{-5}), es posible su observación cuando la muestra es iluminada con una fuente de excitación potente como el haz de un láser.²² Además, debido a que se determina el **cambio en frecuencia** respecto del haz incidente, es posible obtener el espectro Raman con una fuente de radiación de cualquier longitud de onda. Sin embargo, la iluminación con radiación en el rango de infrarrojo cercano y visible es la más utilizada, principalmente porque en la región del ultravioleta podrían descomponerse las muestras.¹⁹ Por otra parte, si se utiliza la fuente de radiación adecuada y el “estado virtual” coincide con un nivel electrónico (y vibracional) “real” de la molécula, se produce la **dispersión Raman Resonante**. Este efecto incrementa en varios órdenes de magnitud la eficiencia de la dispersión, obteniendo espectros de mayor intensidad de hasta 6 órdenes de magnitud mayor; sin embargo en algunos casos, la dificultad en estos experimentos proviene de la fluorescencia producida simultáneamente.²³

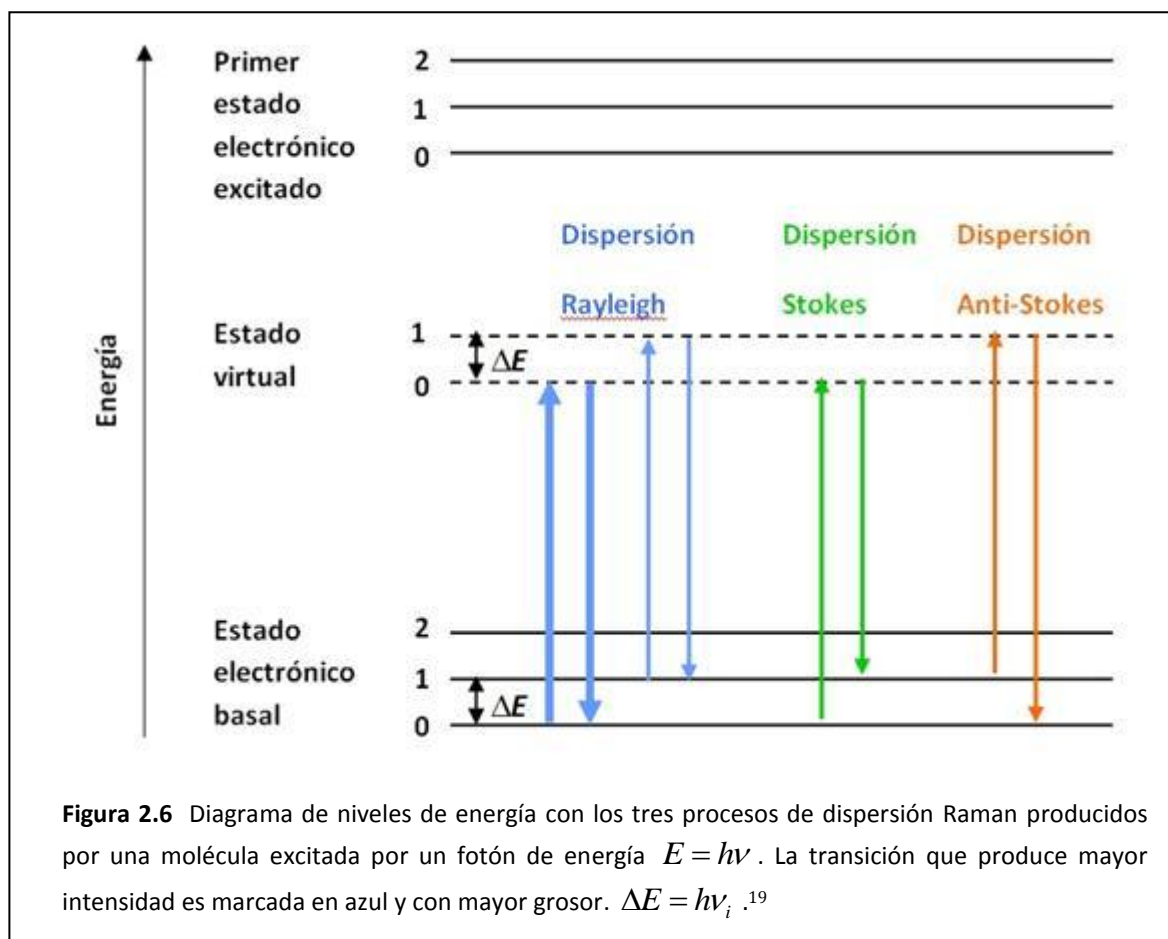


Figura 2.6 Diagrama de niveles de energía con los tres procesos de dispersión Raman producidos por una molécula excitada por un fotón de energía $E = h\nu$. La transición que produce mayor intensidad es marcada en azul y con mayor grosor. $\Delta E = h\nu_i$.¹⁹

Las bandas del espectro Raman corresponden a los cambios en frecuencia respecto del haz incidente, producidos en la interacción. Las series de bandas Stokes y Anti-Stokes se encuentran

simétricamente posicionadas respecto a la señal Rayleigh, pero sus intensidades son muy diferentes, excepto a energías vibracionales muy bajas. Esto ocurre debido a la baja probabilidad de que una molécula se encuentre en un estado vibracional excitado, en lugar del estado basal cuando un fotón es dispersado, y en consecuencia, se produce la dispersión Raman Anti-Stokes. Por esta razón, en los espectros Raman normalmente se muestran las bandas Stokes, asignadas por convención con valores de desplazamientos $\Delta\nu$ positivos.²¹ En general, las señales de dispersión Raman son angostas (entre 5 y 20 cm^{-1}) y corresponden a diferentes modos vibracionales de la molécula, en forma equivalente a los espectros de absorción infrarroja (IR). El valor de $\Delta\nu$ correspondiente a la máxima intensidad de cada señal, está asociado con la energía vibracional del modo correspondiente.

Una de las principales ventajas de la espectroscopía Raman frente a la IR, es que al irradiar la muestra con luz visible o UV se evita la absorción del solvente presente en soluciones acuosas, lo que permite estudiar transiciones vibracionales “in-situ” en muestras acuosas, por ejemplo en sistemas electroquímicos y biológicos.²⁴ Además, al utilizar un láser como fuente de radiación incidente, esta técnica puede ser utilizada en áreas muy pequeñas de la superficie de la muestra.²⁵

2.8.3 Espectroscopía Raman incrementada por la Superficie (SERS)

Otro efecto importante además del Raman Resonante, que posibilita la obtención de señales de mayor intensidad, es la Espectroscopía Raman incrementada por la Superficie (**SERS**, del inglés Surface Enhanced Raman Spectroscopy), particularmente utilizada para el estudio de diferentes interfaces. Combinando estos dos tipos de efectos es posible lograr una sensibilidad de detección óptima.

El fenómeno SERS fue observado por primera vez por Fleischmann y col. en 1974, en la detección de una monocapa de piridina adsorbida sobre un electrodo de plata con superficie rugosa, donde se obtuvo un incremento de 10^2 respecto al espectro Raman Normal en solución.^{21,26} Desde las primeras observaciones de SERS se ha evolucionado considerablemente siendo en el presente, una poderosa herramienta analítica en espectroscopía y microscopía. En la actualidad y bajo algunas limitaciones experimentales, se pueden obtener factores de incremento de la señal SERS de hasta 10^{14} veces, provenientes de pocas moléculas adsorbidas sobre superficies de nanopartículas metálicas (especialmente plata, cobre y oro), alcanzando factores (10^{15}) que permiten la detección de una única molécula.^{27,28} El incremento de la sección eficaz de la dispersión está directamente relacionado con la curvatura, dimensiones y rugosidad de la superficie del sustrato.

Los dos mecanismos complementarios conceptualmente diferentes, que son convencionalmente considerados para explicar el efecto SERS, son (i) el **Incremento por el Campo Electromagnético E** y (ii) el **Incremento químico de α** :

- **Incremento por el Campo Electromagnético (E).** Este efecto es predominante en la señal Raman (factores de incremento de hasta 10^{11}) y proviene de la excitación de los plasmones superficiales localizados en las nanopartículas metálicas

(tamaños entre 10 y 100 nm) o en la superficie metálica con determinado grado de rugosidad, al ser iluminadas con un láser de longitud de onda apropiada. La radiación incidente excita los electrones de la banda de conducción del metal y genera la resonancia del plasmón superficial. Los mayores incrementos de las señales se obtienen cuando la longitud de onda de excitación es similar a la frecuencia de resonancia del plasmón del metal y el campo eléctrico del haz incidente es incrementado en la superficie, especialmente cerca de la curvatura superficial que poseen las partículas pequeñas, siendo el incremento local del campo, mayor en la superficie de las partículas metálicas, donde las moléculas se encuentran adsorbidas. Debido a que el campo local es incrementado (a una distancia de hasta 10 nm), la intensidad de la señal es entonces, incrementada 10^4 veces en condiciones óptimas.

- **Incremento Químico (α).** Resulta de la interacción entre la molécula adsorbida y el metal, involucrando generalmente procesos electrónicos, como el de transferencia de carga. De esta manera, se produce un incremento Raman resonante cuando al adsorberse la molécula, cambia su máximo óptico de absorción a un valor cercano a la longitud de onda del láser. Este mecanismo de incremento aumenta la intensidad de la señal en dos órdenes de magnitud 10^2 . A diferencia del mecanismo de incremento electromagnético, el incremento químico ocurre solamente en superficies metálicas, por lo que la rugosidad de la superficie no es un factor significativo.^{21-23,29}

En general, el espectro SERS de las moléculas adsorbidas es muy similar a su espectro Raman Normal en solución, (a la misma longitud de onda de excitación) y las señales Raman características son fácilmente identificables. Sin embargo, las pequeñas diferencias que pueden registrarse, son indicativas del proceso SERS. Es importante destacar además, que el espectro Raman obtenido bajo condiciones SERS, puede ser afectado por el hecho de que la resonancia plasmónica de las nanopartículas metálicas (que producen el incremento) depende de la longitud de onda utilizada, y diferentes partes del espectro pueden ser afectadas en forma distinta (dependiendo de la dispersión del sustrato SERS). Al mismo tiempo, el espectro Raman también varía dependiendo de la orientación particular de la molécula adsorbida en la superficie del metal y del modo Raman de simetría específico (efectos denominados “reglas de selección de la superficie”). Ambos efectos modifican las intensidades relativas de las bandas en el espectro SERS.

Sin el efecto SERS, la espectroscopía Raman no sería aplicable como técnica analítica debido a su inherente falta de sensibilidad. El incremento de la señal Raman en seis y más órdenes de magnitud en presencia de nanopartículas metálicas, resuelve esta baja detección logrando hasta evidenciar la presencia dada por una sola molécula. El alto grado de sensibilidad alcanzado permite que sea el método candidato perfecto para su empleo en sensores. Sin embargo, la principal limitante en este sentido, es la reproducibilidad en las mediciones. Generalmente, la reproducibilidad de los resultados obtenidos proviene de las condiciones del sustrato SERS, comprobándose que el aumento de reproducibilidad está asociado con un factor menor de

incremento de la señal. Por esta razón, es de gran importancia al emplear esta técnica analítica, poder controlar las condiciones de síntesis del sustrato SERS a utilizar, para que en todos los experimentos sus características sean semejantes, tales como tamaño y forma de las nanopartículas, polidispersidad y densidad superficial. Idealmente, sus propiedades también deberían ser equivalentes en diferentes sitios de la misma superficie. A pesar de esta dificultad experimental, la sensibilidad es mucho mayor que la espectroscopía Raman normal y es ampliamente aplicable para fines cualitativos y semi-cuantitativos.^{21,23}

2.8.3 Espectroscopía infrarroja (IR) en el estudio de superficies

En la espectroscopía Infrarroja (IR) el rango utilizado de radiación electromagnética está comprendido entre los 200 y 4000 cm^{-1} . La radiación se caracteriza por lo general por su número de onda $\bar{\nu}$ (cm^{-1}), relacionado con la longitud de onda λ (μm) y la frecuencia ν (s^{-1}) según la **ec 2.12**:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \text{ec 2.12}$$

donde $c = 2,99793 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ es la velocidad de la radiación electromagnética en el vacío.

Una muestra puede ser representada como un sistema de osciladores con frecuencias de resonancias $\nu_{o,i}$. Cuando radiación IR conteniendo un amplio intervalo de frecuencias pasa a través de la muestra y de acuerdo con la regla de Bohr:

$$\Delta E = h\nu \quad \text{ec 2.13}$$

donde ΔE es la diferencia entre la energía del estado excitado y fundamental del oscilador, ν es la frecuencia de los fotones, y $h = 6,626069 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ es la constante de Planck, los fotones cuyas frecuencias sean iguales a alguna de las frecuencias de resonancia ($\nu = \nu_{o,i}$) serán absorbidos. Estos fotones son eliminados de la composición inicial de la radiación. Como todas las excitaciones elementales tienen niveles de energía únicos, midiendo la desaparición de energía en función de ν (espectro de absorción de la muestra), es posible identificar las excitaciones y así obtener información microscópica de la muestra (por ejemplo identidad molecular y conformación, interacciones intra- e intermoleculares, o efectos de los campos cristalinos, etc.) pueda ser obtenida.³⁰

Cuando una onda electromagnética que se propaga por un medio **1** con índice de refracción n_1 interacciona con una superficie ideal plana del medio **2**, caracterizada por un índice de refracción $n_2 \neq n_1$, en la interfaz la onda se separa en una componente reflejada y otra componente refractada (transmitida a través del medio **2**) (**figura 2.7**). Las características de las distintas componentes en cuanto a dirección e intensidad están determinadas por las leyes de reflexión, refracción (ley de Snell), las ecuaciones de Maxwell y las ecuaciones de Fresnel.^{30,31} En el

caso de que ambos medios sean transparentes a la longitud de onda electromagnética, se obtienen las siguientes características:

- *Ley de reflexión:* El haz incidente, el haz reflejado y la normal a la superficie en el punto de incidencia se encuentran en el mismo plano (plano de incidencia). Siendo el ángulo de incidencia (θ_{inc}) igual al de reflexión (θ_{refle}), ambos medidos respecto de la normal:

$$\theta_{inc} = \theta_{refle} \quad \text{ec 2.14}$$

- *Ley de refracción:* El haz incidente, el haz refractado y la normal a la superficie en el punto de incidencia se encuentran en el mismo plano (plano de incidencia). Para $\theta_{inc} \neq 0$ la relación entre el ángulo de incidencia y el ángulo refractado (θ_{refra}) se obtiene mediante la *ley de Snell*:

$$\frac{\text{sen}(\theta_{inc})}{\text{sen}(\theta_{refra})} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{ec 2.15}$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción del medio de ingreso y de egreso del haz respectivamente.

- Para medios isotrópicos, el haz de radiación IR incidente sobre la superficie puede ser descompuesto en dos componentes ortogonales e independientes, la componente *s* (polarización-*s*) y la componente *p* (polarización-*p*). La componente polarizada-*s* es el vector campo eléctrico (\mathbf{E}_s) orientado perpendicular al plano de incidencia. La componente polarizada-*p* es el vector campo eléctrico (\mathbf{E}_p) orientado paralelo al plano de incidencia (ver **figura 2.7**). El vector \mathbf{E}_s se encuentra en el plano de la superficie a cualquier θ_{inc} , mientras que \mathbf{E}_p solo se encuentra en el plano de la superficie para $\theta_{inc} = 0$.
- Un ángulo de incidencia particular es el *ángulo de Brewster* (θ_{brew}), donde la componente de la radiación polarizada-*p* atraviesa la interfaz y se refracta, mientras que la componente polarizada-*s* de la radiación es reflejada (**figura 2.8**). En estas condiciones se cumple que $\theta_{refra} + \theta_{reflr} = 90^\circ$. El *ángulo de Brewster* está determinado por los índices de refracción de ambos medios, teniendo en cuenta las ecuaciones de Fresnel:

$$\theta_{brew} = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad \text{ec 2.16}$$

En el presente estudio, la determinación de los modos vibracionales de las superficies de **Si-H** conteniendo terrazas a nivel atómico mediante un adecuado pretratamiento, fue llevada a cabo mediante espectroscopía IR con transformada de Fourier por transmisión, con control del ángulo de incidencia. El arreglo experimental incluye la incorporación de un dispositivo diseñado e implementado específicamente para disponer del control preciso del ángulo de incidencia θ_{inc} (**figura 2.9**). El dispositivo de control del ángulo es incorporado en el recinto de medición dentro del espectrómetro. La oblea de silicio se coloca en los soportes construidos sobre la ventana del

dispositivo, de manera que quede en el paso óptico del haz IR. El dispositivo permite modificar θ_{inc} y el detector colecta la señal del haz IR transmitido.

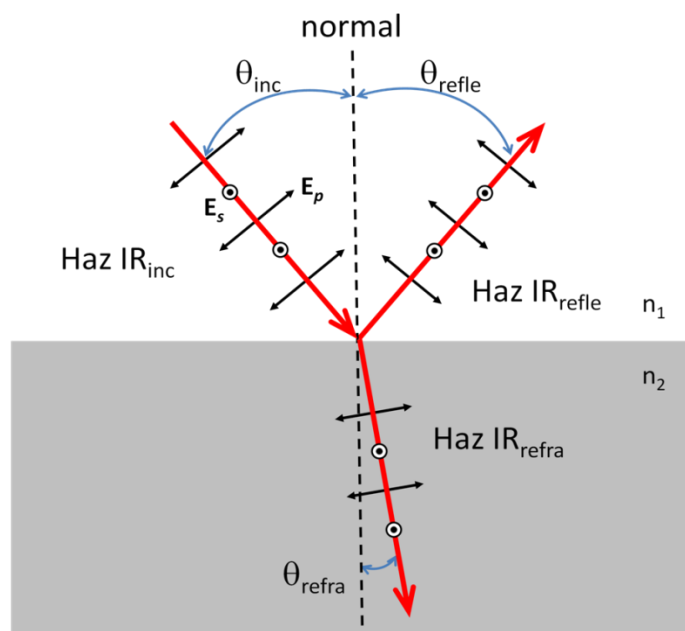


Figura 2.7 Reflexión y refracción de un haz de radiación IR en una interfaz entre dos medios donde $n_2 > n_1$. Se muestran las componentes del campo eléctrico E_s y E_p y los ángulos θ de incidencia, reflexión y refracción de la radiación.

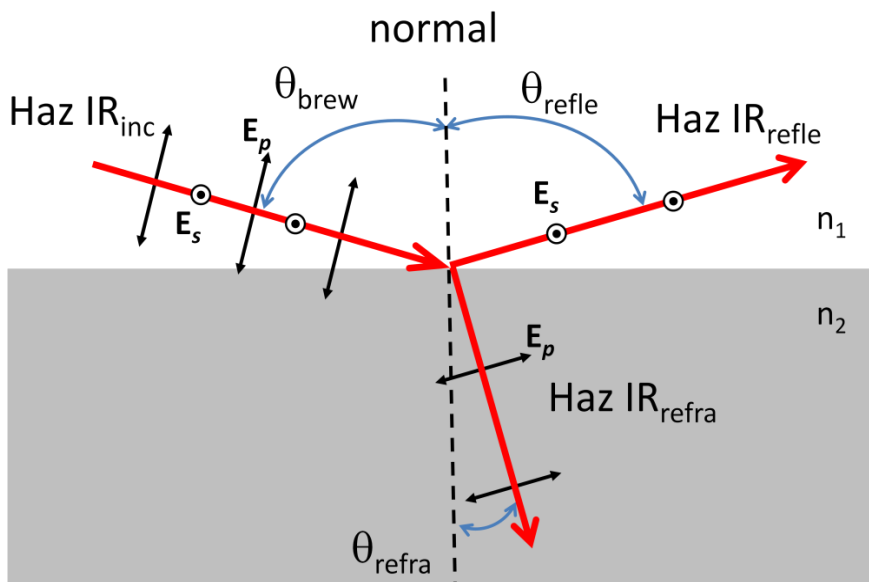


Figura 2.8 Haz de radiación IR no polarizado que incide en la superficie con el ángulo de Brewster donde el haz reflejado es polarizado-s y el haz refractado, polarizado-p.

Sin importar cual sea el ángulo de incidencia del haz, siempre que las dos interfaces sean paralelas y la radiación sea transmitida del medio 1 al 2 y del 2 al 1, se cumple que el ángulo del haz transmitido (θ_{trans}) es igual al ángulo de incidencia, según la siguiente demostración:

Para cada interfaz se utiliza la ley de Snell (ec 2.15)

$$\frac{\text{sen}(\theta_{inc})}{\text{sen}(\theta_{refra})} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{y} \quad \frac{\text{sen}(\theta_{refra})}{\text{sen}(\theta_{trans})} = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{ec 2.17}$$

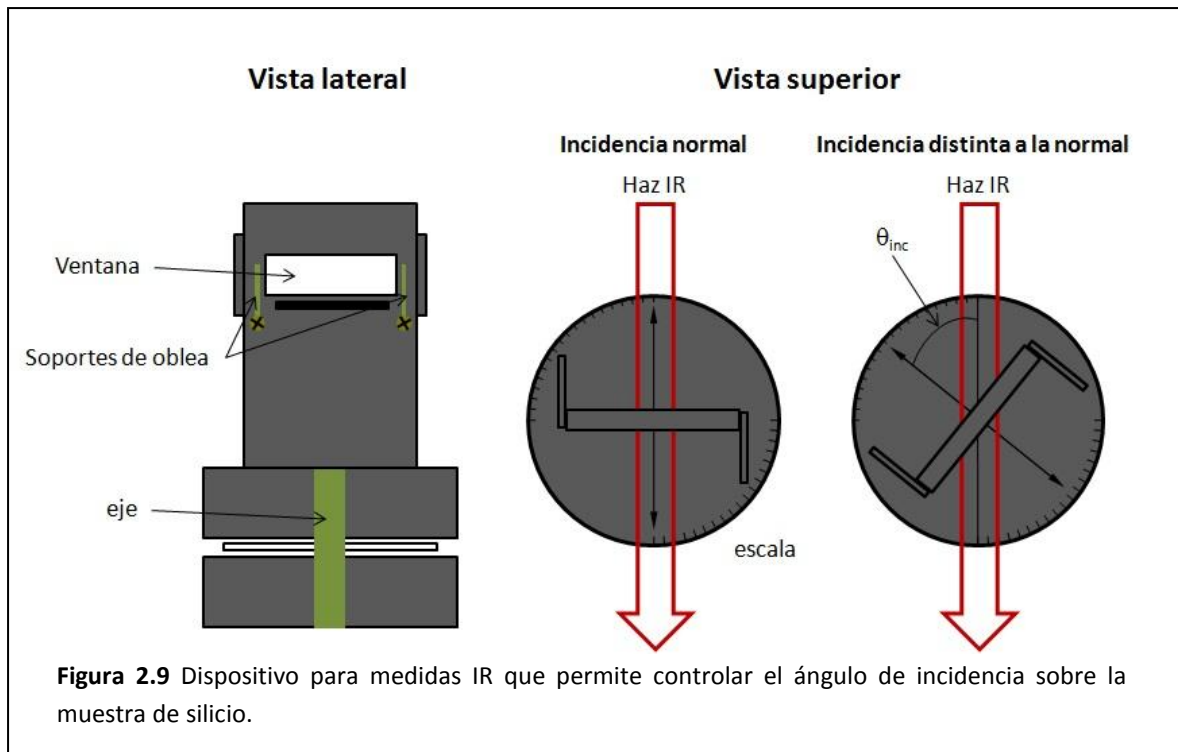
reordenando,

$$\text{sen}(\theta_{inc}) = \frac{n_2}{n_1} \text{sen}(\theta_{refra}) \quad \text{y} \quad \text{sen}(\theta_{trans}) = \frac{n_2}{n_1} \text{sen}(\theta_{refra}) \quad \text{ec 2.18}$$

de lo cual se deduce que

$$\text{sen}(\theta_{inc}) = \text{sen}(\theta_{trans}) \quad \text{y por lo tanto,} \quad \theta_{inc} = \theta_{trans} \quad \text{ec 2.19}$$

Los ángulos de incidencia utilizados fueron específicamente 74° y 30° . El primero corresponde al ángulo de Brewster para la interfaz aire-silicio (o vacío-silicio), donde sólo luz polarizada-*p* es transmitida, la cual da información de los modos vibracionales perpendiculares a la superficie, mientras que al incidir la radiación con el segundo ángulo, la luz polarizada-*s* es transmitida y proporciona información sobre los modos vibracionales paralelos a la superficie.³²



Referencias

1. Reinhardt, K. A. & Werner, K. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. (William Andrew, 2008).
2. Garcia, S. P., Bao, H. & Hines, M. a. Understanding the pH dependence of silicon etching: the importance of dissolved oxygen in buffered HF etchants. *Surf. Sci.* **541**, 252–261 (2003).
3. Horcas, I. *et al.* WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
4. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
5. Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L. M. & Robinson, J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. 442 (Woodhead publishing limited, 2001). at <<http://www.woodheadpublishing.com/en/book.aspx?bookID=2165>>
6. Koryta, J., Dvořák, J. & Kavan, L. *Principles of Electrochemistry*. (John Wiley & Sons, Ltd., 1993).
7. Brett, C. M. A. & Oliveira, A. M. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. (Oxford University Press, 1993).
8. Brett, C. M. A. & Oliveira Brett, A. M. *Principles , Methods , and Applications. Electrochemistry* (Oxford University Press, 1993).
9. Villullas, H. M., Ticianelli, E. A., González, E. R. & Macagno, V. A. *Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*. (Secretaría de Extensión Universitaria, U.N.C., 2000).
10. Eaton, P. & West, P. *Atomic Force Microscopy*. (Oxford University Press, 2010). doi:10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001
11. Haugstad, G. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. 520 (Wiley, 2012).
12. Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition. Meas. Sci. Technol.* **11**, 1826–1826 (2000).
13. *Physical Methods in Inorganic and Nano Chemistry Rice University*. (Rice University, 2011).
14. *Analytical Methods In Corrosion Science and Engineering.* **22**, 776 (CRC Press, 2005).
15. *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. 363 (Wiley, 1983).

16. Seah, M. P. The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review. *Surf. Interface Anal.* **2**, 222–239 (1980).
17. *Analytical Methods In Corrosion Science and Engineering.* **22**, 776 (CRC Press, 2005).
18. Levine, I. N. *Molecular Spectroscopy.* (Wiley-Interscience, 1975).
19. Barron, A. R. *Physical Methods in Inorganic and Nano Chemistry.* (2011).
20. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* (John Wiley & Sons, Inc., 2009).
21. McCreery, R. L. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis.* New York (John Wiley & Sons, Inc., 2000).
22. Ferraro, J. R., Nakamoto, K. & Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy.* (Academic Press, 2003).
23. Le Ru, E. C. & Etchegoin, P. G. *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects.* (Elsevier, 2009).
24. Greef, R., Peat, R., Peter, L., Pletcher, D. & Robinson, J. *Instrumental methods in electrochemistry. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **258**, (Ellis Horwood Limited, 1985).
25. *Surface Analysis - The Principal Techniques.* (Wiley, 2009).
26. Fleischmann, M., Hendra, P. J. & Quillan, A. J. M. Raman Fleischmann. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163–166 (1974).
27. Moskovits, M. SERS and the single molecule: near-field microscopy and spectroscopy. *Top. Appl. Phys.* **82**, 215–227 (2002).
28. Cortés, E. *et al.* Monitoring the electrochemistry of single molecules by surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 18034–7 (2010).
29. Kneipp, K., Kneipp, H. & Moskovits(Eds.), M. Surface-Enhanced Raman Scattering - Physics and Applications. *Surface-Enhanced Raman Scatt. – Phys. Appl. Top. Appl. Phys.* **103**, 1–18 (2006).
30. Tolstoy, V. P., Chernyshova, I. & Skryshevsky, V. A. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films.* 710 (Wiley, 2003).
31. *Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy.* (Elsevier, 2011). at <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444535580>>

2- Materiales y Métodos

32. Webb, L. J., Rivillon, S., Michalak, D. J., Chabal, Y. J. & Lewis, N. S. Transmission infrared spectroscopy of methyl- and ethyl-terminated silicon(111) surfaces. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7349–56 (2006).

Capítulo 3

Caracterización de superficies hidrogenadas de silicio (Si-H)

3.1 Importancia de la hidrogenación de superficies de silicio

Con el objetivo de disponer de una superficie inicial, estable y reproducible, sobre la cual es posible realizar modificaciones químicas y electroquímicas (oxidación y/o funcionalización), las obleas de silicio fueron sometidas a un pretratamiento de limpieza y luego a una etapa de hidrogenación superficial (ver capítulo 2). La etapa de hidrogenación consiste en la inmersión de las obleas en soluciones acuosas de HF y/o NH_4F .^{1,2} Este tratamiento produce la remoción del óxido superficial (óxido nativo formado en contacto con el aire del ambiente ~ 2 nm de espesor) y la formación de una superficie completamente hidrogenada, donde todos los enlaces superficiales colgantes (insaturados) han sido completados con átomos de hidrógeno. Las superficies hidrogenadas de silicio (Si-H) poseen todos los átomos de la superficie con la coordinación ideal (4 enlaces covalentes), además presentan muy baja densidad de estados electrónicos superficiales en el band-gap.³ En consecuencia, las superficies Si-H tienen poca reactividad, es decir, presentan una gran estabilidad; lo que permite su manipulación en condiciones ambientales sin la necesidad de utilizar equipos de ultra alto vacío.⁴⁻⁷

3.2 Caracterización morfológica mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El análisis de la topografía de las superficies hidrogenadas de silicio de alto dopado ($\text{Si}^a\text{-H}$) se realizó mediante medidas de Microscopía de Fuerza Atómica, AFM (de su sigla en inglés, Atomic Force Microscopy). En la **figura 3.1** se muestra una imagen AFM típica de estas superficies la que incluye un corte de la sección transversal. La imagen **(a)** muestra que la superficie hidrogenada es relativamente lisa, con valores de alturas por debajo de 1 nm, como se indica en un barrido lineal en el perfil adjunto **(b)**. A pesar de que estas dimensiones en el eje z, perpendicular al plano basal de la superficie, son muy pequeñas, estas muestras presentan cierta rugosidad a escala atómica. La morfología superficial de la $\text{Si}^a\text{-H}$ no presenta ningún tipo de orden, no presenta estructura de escalones y terrazas a nivel atómico. Mientras que, como se muestra en el capítulo 8 sección 8.4, en superficies de silicio hidrogenado de bajo dopado ($\text{Si}^b\text{-H}$) sometidas a un cuidadoso tratamiento de limpieza se obtiene una estructura con terrazas y escalones a nivel atómico.

3- Caracterización de superficies hidrogenadas de silicio (Si-H)

Con el objetivo de disponer de una descripción cuantitativa de la rugosidad superficial, se calculó el valor cuadrático medio de las alturas (**RMS**) en una imagen completa, mediante la **ec 3.1**.⁸

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{ij} (a_{ij} - \langle a \rangle)^2}{N}} \quad \text{ec 3.1}$$

donde a_{ij} es el valor de altura de un punto en la imagen de AFM con coordenadas $x = i$ e, $y = j$; $\langle a \rangle$ es la altura promedio y N es el número de puntos utilizados.

El cálculo del valor RMS de una superficie se puede realizar en alguna zona de interés de la imagen ó en la imagen completa. Mediante el empleo de todos los puntos escaneados de la muestra (alrededor de 60.000 puntos, en este caso) se obtuvo un RMS de 0,2 nm, lo que indica que las muestras de Si-H son lisas en la escala de los nanómetros. El valor de RMS de la muestra de **Si^d-H** se utiliza como referencia para comparar la posterior modificación de la superficie de silicio hidrogenada con óxido (Capítulo 4), y la siguiente funcionalización orgánica (Capítulo 5).

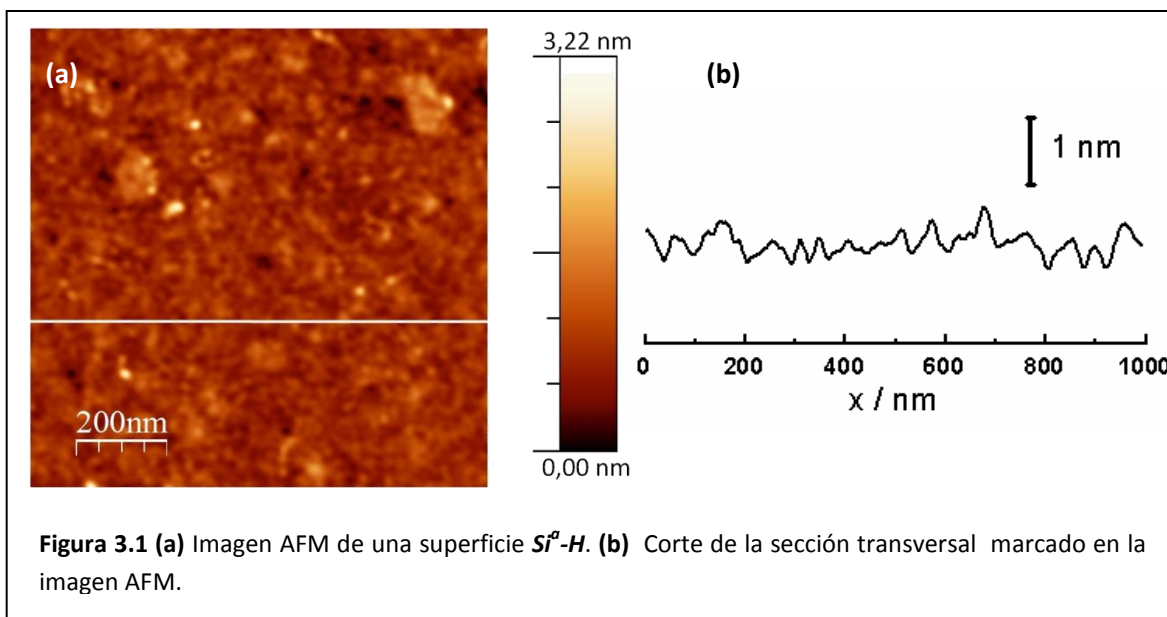


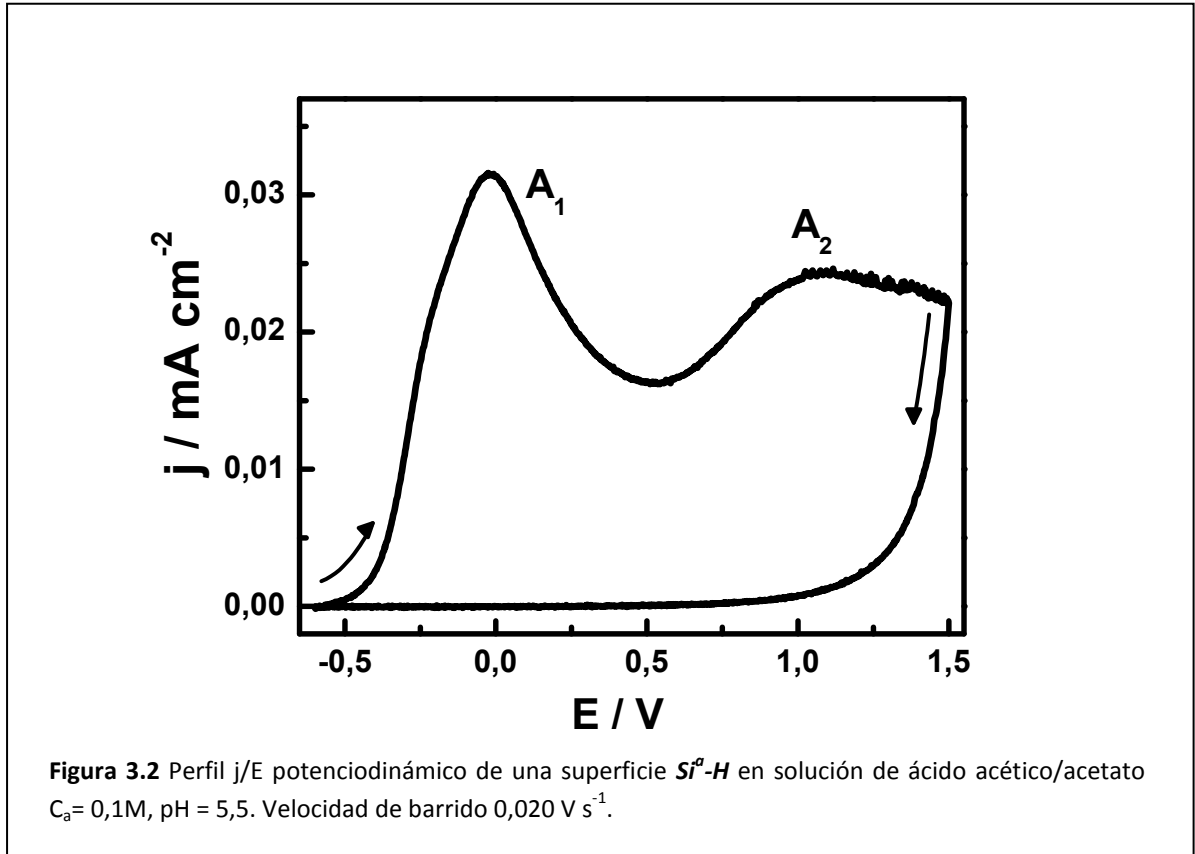
Figura 3.1 (a) Imagen AFM de una superficie **Si^d-H**. (b) Corte de la sección transversal marcado en la imagen AFM.

3.3 Caracterización electroquímica

3.3.1 Voltamperometría cíclica

Las obleas de silicio **Si^d-H** fueron utilizadas como electrodos y su comportamiento electroquímico se determinó en soluciones acuosas de ácido acético/acetato de sodio para una concentración analítica 0,1 M a pH 5,5. En la **figura 3.2** se muestra la respuesta de densidad de

corriente/potencial (j/E) de la superficie de Si^H-H cuando se aplica un barrido triangular de potencial con el tiempo. El barrido de potencial se inicia a partir del valor a circuito abierto OCP (de su sigla en inglés, Open Circuit Potential), que en este caso es $-0,6$ V y se continúa en el sentido anódico hasta $1,5$ V, regresando hasta el potencial inicial, a una velocidad de barrido de $0,020$ Vs^{-1} . Los valores de potencial indicados son expresados relativos al potencial del electrodo de referencia utilizado, Electrodo Calomel Saturado (ECS).

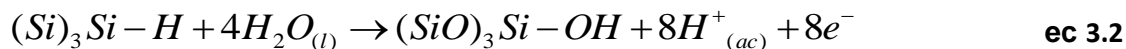


Como se puede observar en la **figura 3.2**, en el perfil potenciodinámico se definen dos máximos de corriente anódica A_1 a $0,0$ V y A_2 a $1,1$ V. Ambos procesos corresponden a la formación anódica del óxido en la superficie. Matsumura⁹ por un lado, en experimentos electroquímicos con $Si(111)-H$ y Muñoz¹⁰ por otro, en experimentos electroquímicos con $Si(100)$, proponen que el proceso A_1 estaría relacionado con la oxidación de la primer capa de átomos de silicio, donde se produce la hidroxilación de la superficie; mientras que el segundo proceso A_2 se relaciona con el aumento del espesor de la película de óxido hacia el seno del material, por oxidación de las capas subyacentes. Los resultados de la oxidación electroquímica de las superficies de Si^H-H son analizados comparando estos resultados previos y suponiendo una superficie de $Si(111)-H$ ideal (con terrazas (111) y completamente hidrogenada). En la **figura 3.3** se muestra un esquema simplificado de un corte transversal de una superficie ideal de $Si(111)-H$, donde se observa la ubicación de los átomos de hidrógeno en la superficie y la ubicación de los átomos de silicio en la estructura cristalina de las dos primeras bicapas (111). Cada bicapa (111)

3- Caracterización de superficies hidrogenadas de silicio (Si-H)

está formada por una capa de átomos de Si superior y otra capa de átomos de Si inferior. En la primer bicapa que es la más superficial, los átomos de Si de la capa superior están directamente enlazados al hidrógeno, mientras que los átomos de Si de la capa inferior se enlazan con los de la capa superior y con los de la segunda bicapa, hacia el seno del material. Una descripción mucho más detallada y profunda de la estructura superficial del Si(111) se presenta en la sección 8.2 del capítulo 8.

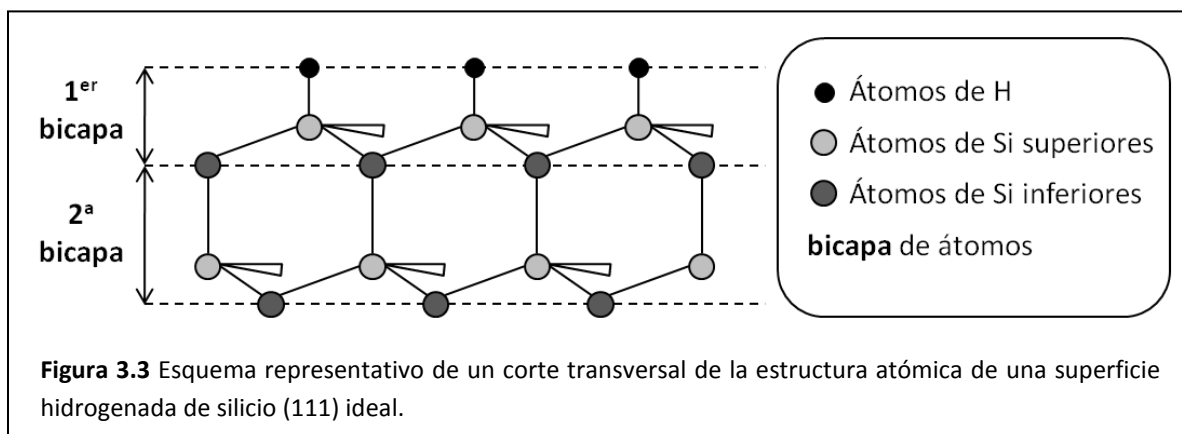
El proceso A_1 corresponde a la siguiente reacción electroquímica:



donde se oxidan los cuatro enlaces de los átomos de silicio en la capa superior (círculos de color gris claro en la figura 3.3), siendo tres enlaces Si-Si y un enlace Si-H. Considerando que la ruptura de cada enlace (Si-Si o Si-H) involucra 2 electrones y teniendo en cuenta la reacción **3.2**, es posible calcular la carga por unidad de área involucrada en el proceso A_1 (Q_{A_1}) de una superficie de Si-H (111) ideal, empleando la **ec 3.3**.

$$Q_{A_1} = \delta_{Si(111)} \times n_e \times e \quad \text{ec 3.3}$$

donde $\delta_{Si(111)}$ es la densidad superficial de átomos de silicio en una cara cristalina (111), n_e es el número de electrones involucrados en la reacción **ec 3.2** y e es la carga del electrón. Siendo la densidad superficial $\delta_{Si(111)} = 0,78 \cdot 10^{15}$ átomos cm^{-2} , el valor de Q_{A_1} calculado es $1,00 \text{ mC cm}^{-2}$.⁹



Con el objeto de corroborar el valor teórico de la carga del proceso A_1 ($Q_{A_1} = 1,00 \text{ mC cm}^{-2}$), se realizaron experimentos mediante la aplicación de un pulso de potencial al valor del máximo de corriente A_1 ($E = 0,0 \text{ V}$), durante distintos períodos de tiempo (τ). Inserto en la **figura 3.4 (a)** se presenta un esquema con el programa potencial-tiempo aplicado junto a la respuesta j/E potenciodinámica obtenida luego de oxidar el electrodo a 0 V , durante diferentes tiempos. Como se muestra en la figura, a medida que aumenta el tiempo del pulso se produce una disminución del máximo A_1 , cuyo valor depende de τ . Por ejemplo, luego de aplicar el pulso de oxidación

durante 10 s, el máximo de corriente A_1 es apenas percibido como un hombro de corriente montado sobre el pico A_2 . Al aumentar τ , el máximo continúa disminuyendo hasta alcanzar un perfil potenciodinámico constante a un tiempo mayor o igual a 180 s.

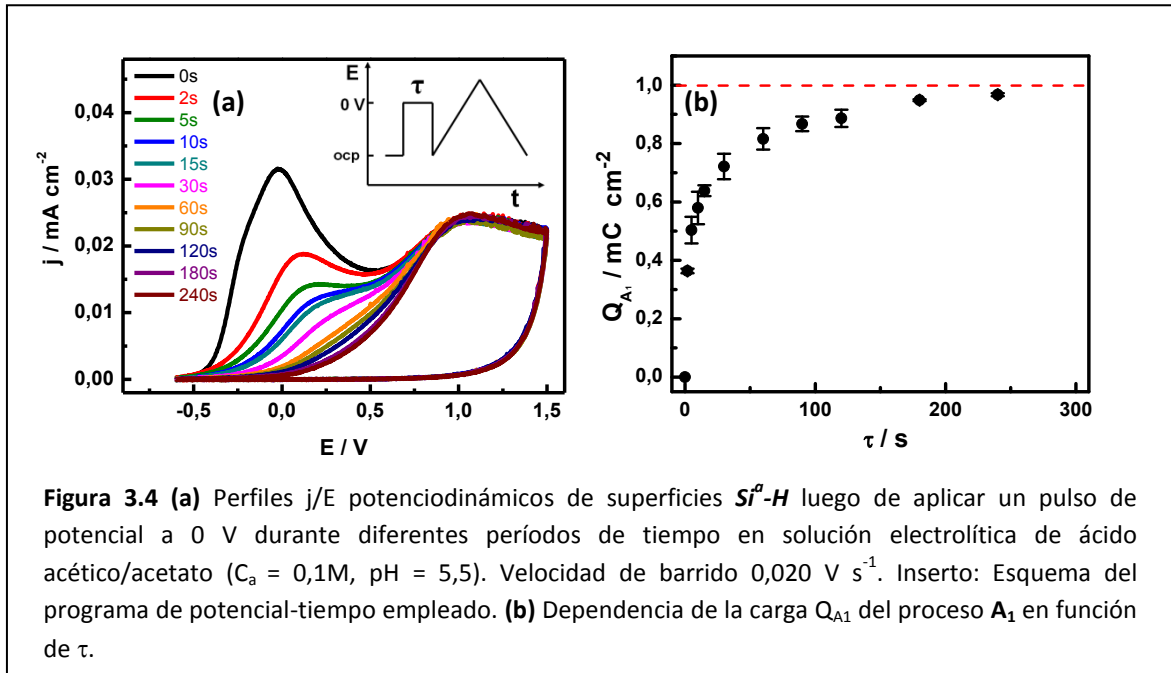


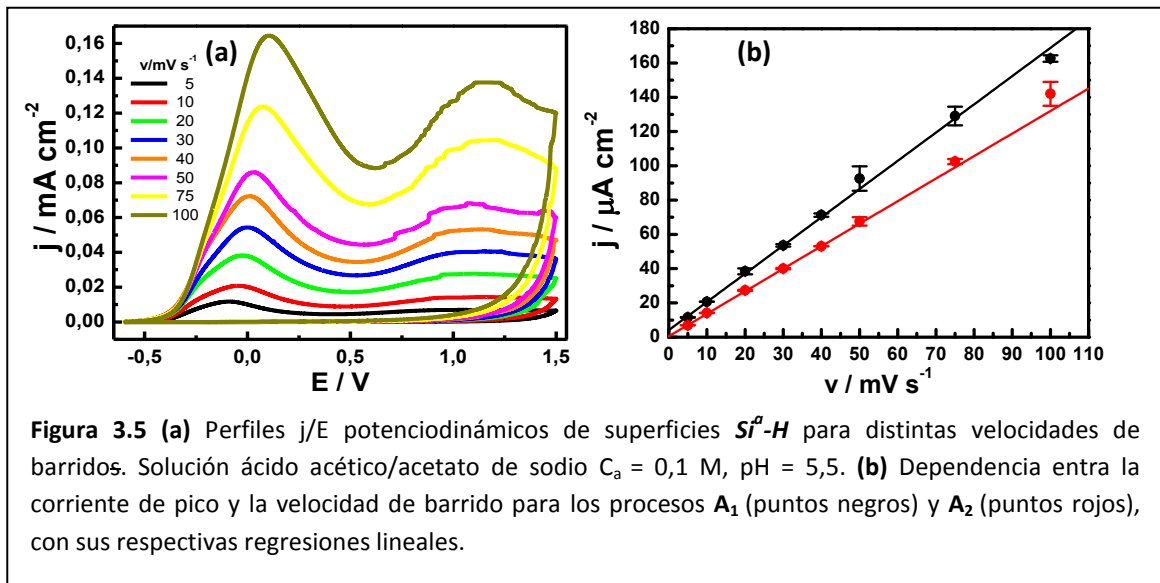
Figura 3.4 (a) Perfiles j/E potenciodinámicos de superficies Si^H-H luego de aplicar un pulso de potencial a 0 V durante diferentes períodos de tiempo en solución electrolítica de ácido acético/acetato ($C_a = 0,1M$, $pH = 5,5$). Velocidad de barrido $0,020 V s^{-1}$. Inserto: Esquema del programa de potencial-tiempo empleado. **(b)** Dependencia de la carga Q_{A_1} del proceso A_1 en función de τ .

En la **figura 3.4 (b)** se muestra la dependencia del valor de Q_{A_1} , calculado a partir de la integral del perfil j/t (densidad de corriente/tiempo), con el tiempo del pulso de oxidación. Claramente se observa que el valor de la carga Q_{A_1} aumenta y tiende al valor teórico de $1,00 mC cm^{-2}$, a partir de un valor de $\tau = 180 s$.

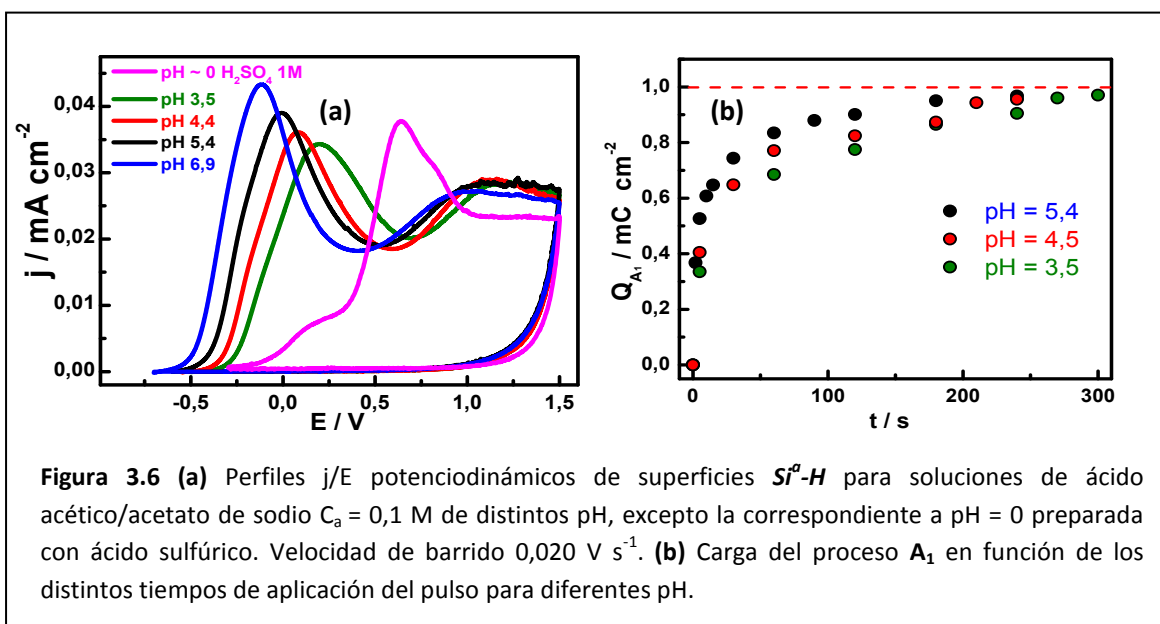
Con el propósito de estudiar las características cinéticas de los procesos anódicos A_1 y A_2 , se determinó la dependencia de la corriente anódica de estos picos de corriente, con la velocidad de barrido. Es conocido que si una reacción electroquímica está controlada por el transporte de masa de especies del electrolito, en estas condiciones se encuentra una dependencia lineal de la corriente de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, mientras que la dependencia es lineal con la velocidad de barrido para procesos electroquímicos que ocurren con especies inmovilizadas en la superficie del electrodo.¹¹

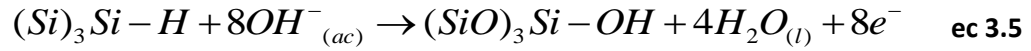
En la **figura 3.5 (a)** se muestra la respuesta j/E potenciodinámica obtenida para superficies Si-H cuando se aplican barridos de potencial a diferentes velocidades de barrido. Se observa que la corriente de los picos anódicos se incrementa y se produce un ligero corrimiento hacia potenciales mayores con el aumento de la velocidad de barrido. Cuando se grafica la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de velocidad de barrido no se observa una dependencia lineal. Mientras que, como muestra la **figura 3.5 (b)** existe una dependencia lineal de la corriente de pico con la velocidad de barrido, indicando que ambos procesos, A_1 y A_2 , están controlados por procesos superficiales y no por transporte de masa de la especie electroactiva en la solución.

3- Caracterización de superficies hidrogenadas de silicio (Si-H)



La influencia de la modificación del pH de la solución sobre los procesos de oxidación electroquímica de las superficies Si^H-H es establecida mediante los perfiles j/E potenciodinámicos de la **figura 3.6**. El cambio de pH del electrolito se efectuó mediante la variación de las concentraciones relativas entre ácido acético y acetato de sodio, manteniendo la concentración analítica total igual a 0,1 M (pH de 3,5; 4,5; 5,4 y 6,9), en el caso de $pH \sim 0$ se utilizó H_2SO_4 1,0 M. A medida que aumenta el pH de la solución, el máximo A_1 se desplaza hacia potenciales más negativos indicando que la oxidación de la superficie hidrogenada de silicio está facilitada en soluciones más alcalinas. El análisis de esta dependencia puede efectuarse a través de considerar la reacción de oxidación **3.2**, donde los protones son un producto de la reacción, o incluyendo la reacción de autoprotólisis del agua (**3.4**). En estas condiciones, la reacción resultante está dada en la **ec 3.5**.





Según la reacción **ec 3.5**, los aniones hidróxido son parte de los reactivos y al aumentar el pH de la solución, su concentración aumenta, ocurriendo a potenciales menos positivos la reacción (proceso **A₁**). En la **figura 3.6 (a)** se muestra además, el perfil j/E potenciodinámico a pH próximo a cero (en una solución de ácido sulfúrico). El voltamperograma correspondiente muestra múltiples procesos de oxidación, por lo menos tres componentes se distinguen en el barrido anódico de potencial, lo que indica que el mecanismo de oxidación en dicha solución, puede ser diferente. Por otra parte, en la **figura 3.6 (b)** se muestran los valores de la carga Q_{A_1} obtenidos a los distintos pH.

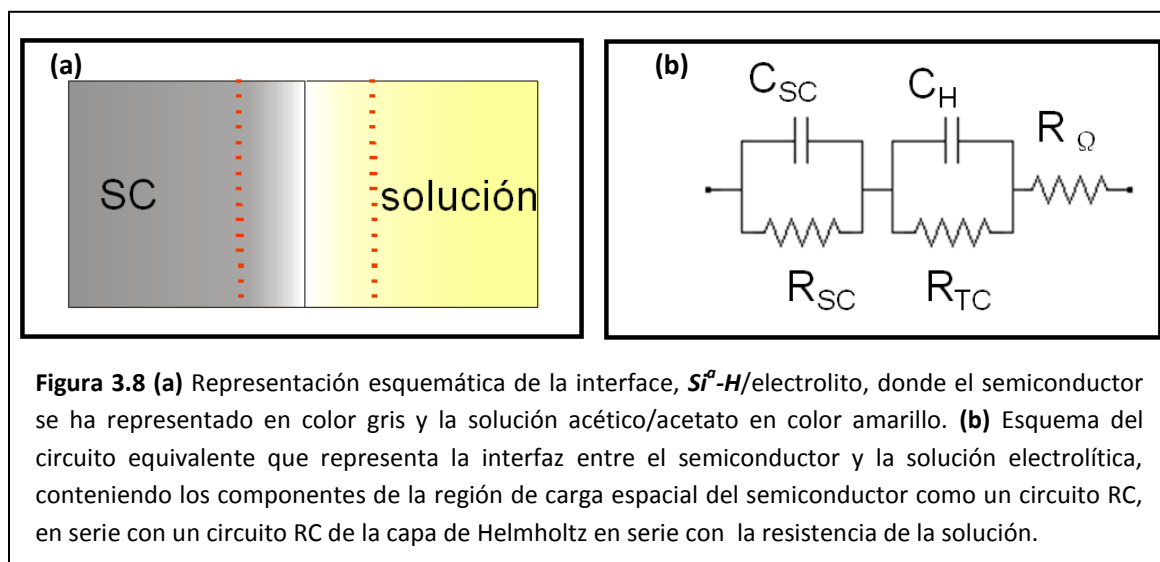
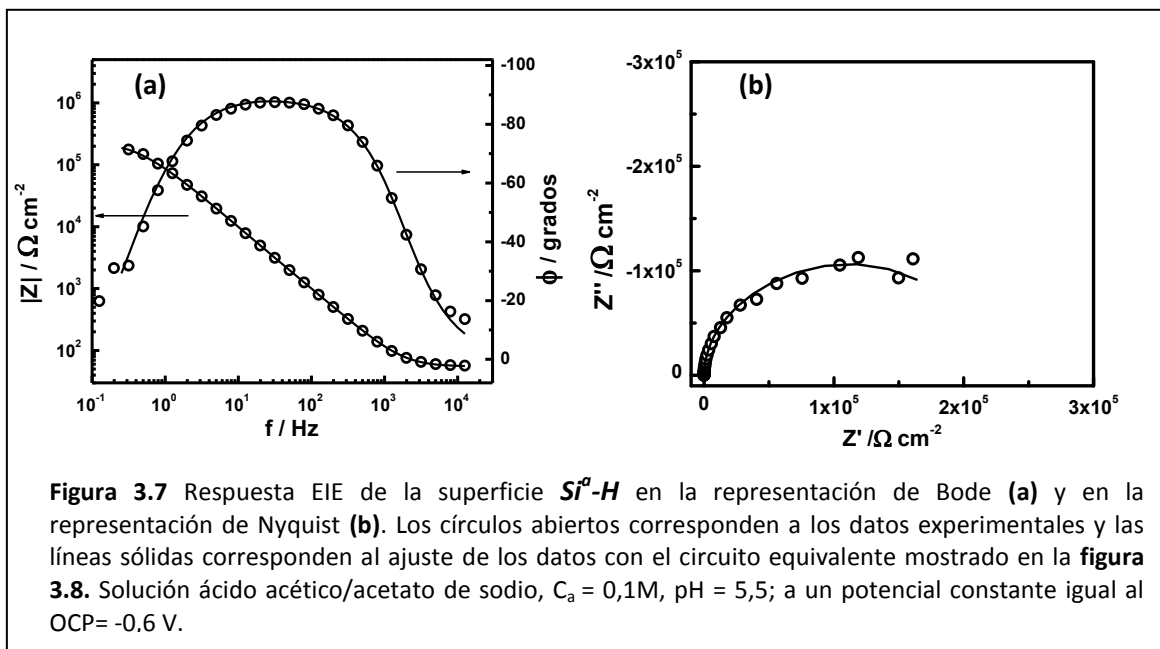
La dependencia establecida muestra que a medida que el pH disminuye, se requiere mayor tiempo durante el pulso de oxidación al potencial del proceso **A₁** para alcanzar la misma carga. Sin embargo, sin importar el pH en el cual se realiza la oxidación electroquímica, a tiempos de pulso suficientemente grandes, la carga Q_{A_1} tiende al valor teórico de $1,00 \text{ mC cm}^{-2}$ dado por la **ec 3.3**.

3.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Con el fin de conocer las propiedades eléctricas de las superficies **Si^o-H** se realizaron mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). En este caso el electrodo de **Si^o-H** es mantenido a un potencial constante igual al potencial de circuito abierto durante la medición de los espectros, asegurando que no se produzcan reacciones de transferencia faradaica. La solución utilizada es ácido acético/acetato de sodio en concentración $C_a = 0,1 \text{ M}$. La respuesta EIE de la superficie **Si^o-H** en su representación de Bode (módulo de la impedancia, $|Z|$, y ángulo de fase, ϕ , en función de la frecuencia, f) y en su representación de Nyquist (componente imaginario de la impedancia, Z'' , en función de la componente real, Z') se muestra en la **figura 3.7 (a) y (b)** respectivamente.

El ajuste de los datos experimentales se llevó a cabo con el circuito equivalente mostrado en la **figura 3.8**, donde se define la región de carga espacial del semiconductor como un capacitor (C_{SC}), en paralelo con una resistencia (R_{SC}), con la capa de Helmholtz representada como un capacitor (C_H) y una resistencia de transferencia de carga (R_{TC}) y por último la resistencia de la solución (R_{Ω}).

3- Caracterización de superficies hidrogenadas de silicio (Si-H)



Como se observa en la **figura 3.7** el acuerdo de los datos experimentales con el ajuste utilizando el circuito equivalente, es muy bueno. A partir de dicho ajuste se determinaron los valores de capacidad $C_{SC} = (4,7 \pm 0,9) \mu F cm^{-2}$ y $C_H = (3,3 \pm 0,7) \mu F cm^{-2}$, para la capa de carga espacial y la capa de Helmholtz, respectivamente. Los valores obtenidos para ambas capacidades son muy parecidos entre sí, y el valor obtenido de capacidad para la capa de Helmholtz está de acuerdo con valores de bibliografía.¹²⁻¹⁴ Según se describe en el capítulo 1, sección 1.2, la capacidad de la carga espacial depende del potencial aplicado, por lo que si el experimento se hubiera realizado a otro potencial el valor de capacidad de la carga espacial sería diferente. En el capítulo 8 sección 8.4, se realiza una comparación entre los valores de capacidades de carga espacial para la superficies Si^a-H y Si^b-H que poseen distinta resistividad (distinta densidad de

dopado). En el gráfico de Bode es posible identificar una región de frecuencias donde el comportamiento de la superficie Si^a-H es la de un capacitor ideal (cuando ϕ tiende a -90°), para frecuencias comprendidas entre 10^1 y 10^3 Hz.

Experimentalmente el valor de la capacidad total (C_T) del sistema puede ser determinado a partir de la parte imaginaria de la impedancia (Z'') según la **ec 3.6**.

$$C_T = \frac{-1}{2\pi f Z''} \quad \text{ec 3.6}$$

donde f es la frecuencia en Hz.

En el caso de superficies Si^a-H , el sistema puede ser representado como una combinación de circuitos RC en serie (**figura 3.8 (b)**) y la capacidad total del sistema se relaciona con las dos capacidades C_{SC} y C_H según la **ec 3.7**.

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad \text{ec 3.7}$$

En función de la **ec 3.7** la capacidad total puede presentar tres situaciones distintas, $C_{SC} \ll C_H$, $C_{SC} \gg C_H$ y $C_{SC} \sim C_H$. En los dos primeros casos, una de las componentes de la capacidad es mucho mayor que la otra, por lo tanto su recíproca, es mucho menor y contribuye muy poco a la capacidad total. De esta manera la capacidad total puede estar controlada por una de las componentes, cumpliéndose $C_T = C_{SC}$, cuando $C_{SC} \ll C_H$ y $C_T = C_H$, cuando $C_{SC} \gg C_H$. Por último, cuando $C_{SC} \sim C_H$, la capacidad total depende de ambas componentes capacitivas. Entonces lo que controla la C_T del sistema es la capacidad menor.

En las superficies Si^a-H en contacto con la solución electrolítica variando el potencial aplicado es posible encontrar condiciones de depleción de la región de carga espacial del semiconductor en donde se cumple que $C_{SC} \ll C_H$ y por lo tanto, $C_T = C_{SC}$. Como se muestra en el capítulo 1 sección 1.1, la condición de depleción es establecida cuando el potencial aplicado es mayor que el potencial de banda plana, E_{FB} . Cuando se cumplen estas condiciones es posible utilizar la relación de Mott-Schottky (**ec 3.8**), que vincula la recíproca del cuadrado de C_{SC} con el potencial aplicado E , y permite determinar el valor del potencial de banda plana E_{FB} y la densidad de donores N_D del semiconductor.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{eN_D \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{ec 3.8}$$

donde e es la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor (para el silicio, $\epsilon = 11,9$),¹⁵ k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, N_D es la densidad de donores, que son los portadores de carga mayoritarios en este caso (semiconductor tipo n -) y E_{FB} es el potencial de banda plana.

3- Caracterización de superficies hidrogenadas de silicio (Si-H)

Para determinar en qué rango de potencial se cumple la relación de Mott-Schottky, es decir en que zona de potencial existe la capa de depleción de la región de carga espacial, se realizan espectros de impedancia a una frecuencia fija y distintos valores de potencial. A partir de los espectros de impedancia se calcula la C_T utilizando la ecuación **ec 3.6** y luego se grafica la recíproca de la capacidad elevada al cuadrado en función del potencial aplicado. De esta manera, se puede determinar la zona de depleción y ajustar los datos con la relación de Mott-Schottky (**ec 3.8**) para determinar el potencial de banda plana. En la **figura 3.9** se muestra la recíproca del cuadrado de la capacidad en función del potencial aplicado para $f=100$ Hz. La zona lineal de los datos experimentales entre -0,25 V y 0,19 V fue ajustada con la relación de Mott-Schottky (**ec 3.8**), obteniendo desde el valor de la pendiente el N_D de Si^p y a partir del valor de la ordenada al origen, el valor de E_{FB} de la interfaz Si^p-H /solución. Los valores obtenidos son $N_D = 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $E_{FB} = -0,51$ V.

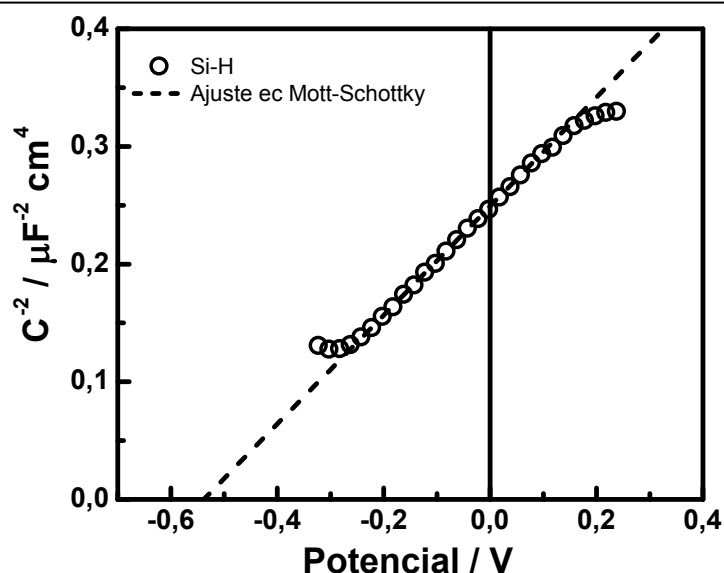
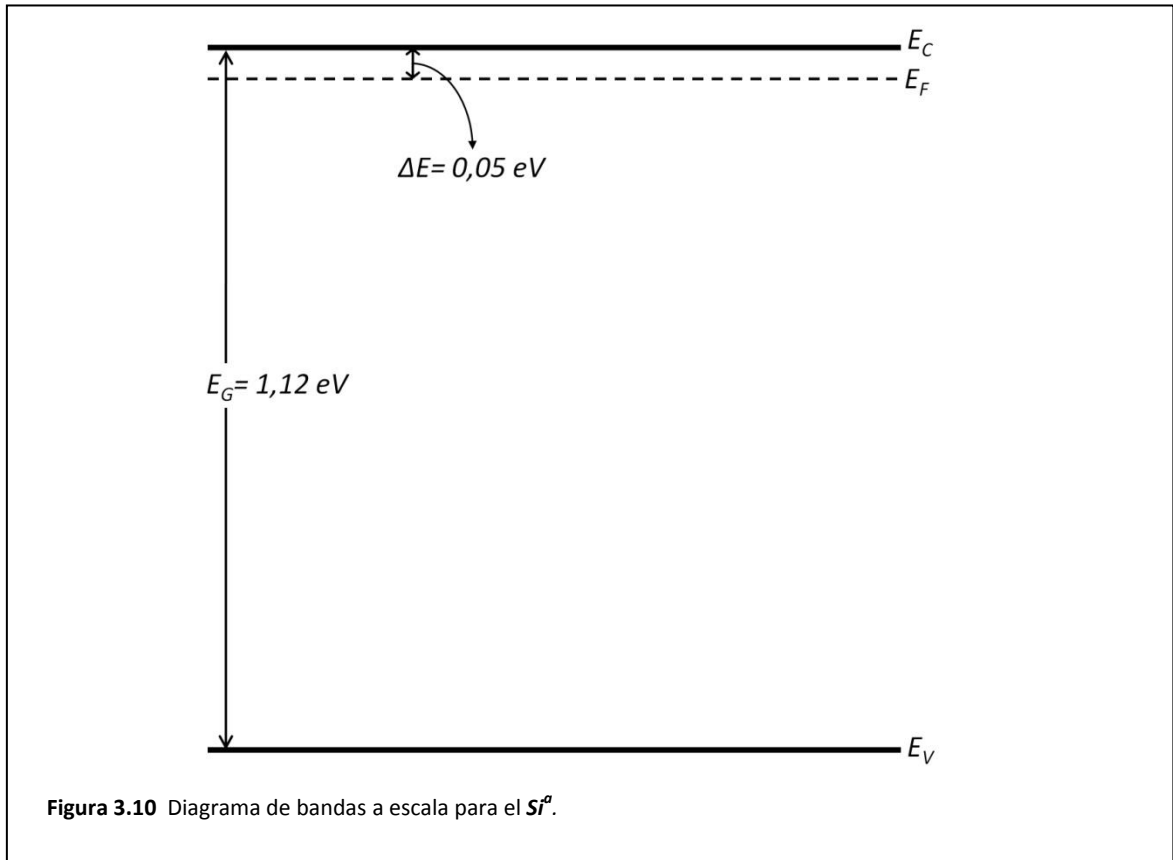


Figura 3.9 Dependencia de C_{sc}^{-2} con el potencial aplicado (círculos abiertos), y ajuste lineal de los datos experimentales (línea cortada). $f = 100$ Hz, en solución ácido acético/acetato de sodio, $C_a=0,1M$, $pH = 5,5$.

Debido a que la densidad de donores N_D es una propiedad del seno del silicio e independiente de la superficie, su valor determinado experimentalmente puede emplearse para construir el diagrama de bandas del silicio Si^p . Existen en bibliografía, tablas con la dependencia del nivel de Fermi y la temperatura y la densidad de donores para el silicio.¹⁶ Con el valor de la densidad de donores $N_D = 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para el Si^p determinada experimentalmente y utilizando esta información se estableció que la diferencia entre el nivel de Fermi y la banda de conducción del Si^p es 0,05 eV ($\Delta E = E_C - E_F$). Teniendo en cuenta que la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en el silicio es 1,12 eV (E_G) (**tabla 1.1**), se concluye que el nivel de Fermi para el silicio Si^p está muy próximo a la banda de conducción. Para tener una referencia,

el valor de la energía térmica kT es 0,026 eV a 298 K. En la **Figura 3.10** se presenta un gráfico a escala del diagrama de bandas del Silicio y el nivel de Fermi determinado.

En el capítulo 8 sección 8.5, se comparan los comportamientos electroquímicos del silicio de alto dopado Si^a ($\rho \sim 2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) de bajo dopado Si^b (ρ 1-20 $\Omega \text{ cm}$), tanto en la respuesta j/E potenciodinámica, como en la espectroscopía de impedancia electroquímica y en la recíproca de la capacidad con el potencial. Diferentes valores de capacidades de carga espacial del silicio, del potencial de banda plana, de la densidad de donores, y de los niveles de Fermi, etc. son analizados en detalle.



3.4 Resumen

La superficie de Si^a-H presenta una topografía lisa en la escala de los nanómetros, con una morfología desordenada.

La respuesta j/E potenciodinámica de la superficie Si^a-H en soluciones acuosas de ácido acético/acetato de sodio presenta dos máximos de oxidación anódica, A_1 y A_2 , siendo la densidad de corriente de ambos procesos, dependiente (linealmente) de la velocidad de barrido, indicando que los mismos corresponden a procesos superficiales. Aplicando pulsos de potencial al valor del

3- Caracterización de superficies hidrogenadas de silicio (Si-H)

máximo A_1 , la carga máxima Q_{A_1} tiende al valor teórico de 1 mC cm^{-2} . Al aumentar el pH de la solución acético/acetato el proceso A_1 se ve facilitado y su potencial disminuye.

La interface $Si^o\text{-H}$ /solución fue caracterizada mediante EIE empleando un circuito equivalente R-RC-RC para los ajustes adecuados de los resultados. Los valores de capacidad diferencial obtenidos (solución ácido acético/acetato de sodio, $C_a = 0,1\text{M}$, $\text{pH} = 5,5$, potencial aplicado OCP) corresponden a $C_{SC} = (4,7 \pm 0,9) \mu\text{F cm}^{-2}$ y $C_H = (3,3 \pm 0,7) \mu\text{F cm}^{-2}$, de buen acuerdo con la bibliografía. En estas condiciones las dos capacidades controlan la C_T .

El valor del potencial de banda plana determinado para la superficie $Si^o(111)\text{-H}$ es $E_{FB} = -0,51 \text{ V}$, y la densidad de donores de la muestra Si^o es $N_D = 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, corroborando la información de manufactura del semiconductor. A partir del N_D se estableció la energía de Fermi en $0,05 \text{ eV}$ del sustrato Si^o .

Referencias

1. Allongue, P., Cortés, R. & Munford, M. L. The preparation of ideally ordered flat H-Si 111 surfaces. *sensors Mater.* **13**, 259–269 (2001).
2. Higashi, G. S., Chabal, Y. J., Trucks, G. W. & Raghavachari, K. Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656 (1990).
3. Yablonovitch, E., Allara, D., Chang, C., Gmitter, T. & Bright, T. Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 249–252 (1986).
4. Hamers, R. J. Formation and characterization of organic monolayers on semiconductor surfaces. *Annu. Rev. Anal. Chem. (Palo Alto. Calif.)* **1**, 707–36 (2008).
5. Buriak, J. M. Organometallic chemistry on silicon surfaces: formation of functional monolayers bound through Si–C bonds. *Chem. Commun.* 1051–1060 (1999). doi:10.1039/a900108e
6. Stutzmann, M., Garrido, J. A., Eickhoff, M. & Brandt, M. S. Direct biofunctionalization of semiconductors: A survey. *Phys. Status Solidi* **203**, 3424–3437 (2006).
7. Wayner, D. D. M. & Wolkow, R. A. Organic modification of hydrogen terminated silicon surfaces. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1**, 23–34 (2002).
8. Eaton, P. & West, P. *Atomic Force Microscopy*. (Oxford University Press, 2010). doi:10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001

9. Bensliman, F., Fukuda, A., Mizuta, N. & Matsumura, M. Analysis of Anodic Oxidation Current of Flattened p-Type Si(111) Surface in Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* **150**, G527 (2003).
10. Muñoz, A. ., Moehring, A. & Lohrengel, M. . Anodic oxidation of chemically hydrogenated Si(100). *Electrochim. Acta* **47**, 2751–2760 (2002).
11. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
12. Yu, H.-Z., Morin, S., Wayner, D. D. M., Allongue, P. & Henry de Villeneuve, C. Molecularly Tunable “Organic Capacitors ” at Silicon/Aqueous Electrolyte Interfaces 1. *J. Phys. Chem. B* **104**, 11157–11161 (2000).
13. Allongue, P., Henry de Villeneuve, C. & Pinson, J. Structural characterization of organic monolayers on Si $\langle 111 \rangle$ from capacitance measurements. *Electrochim. Acta* **45**, 3241–3248 (2000).
14. Allongue, P., Chazalviel, J.-N., Henry de Villeneuve, C. & Ozanam, F. Analysis of Capacitance-Potential Measurements at the Silicon-Electrolyte Interface Revisited. *J. Phys. Chem. C* **111**, 5497–5499 (2007).
15. Schmuki, P., Böhni, H. & Bardwell, J. A. In Situ Characterization of Anodic Silicon Oxide Films by AC Impedance Measurements. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1705 (1995).
16. Sze, S. M. & Kwok, N. K. *Physics of Semiconductor Devices*. (John Wiley & Sons, 2007).

3- Caracterización de superficies hidrogenadas de silicio (Si-H)

Capítulo 4

Caracterización de superficies de silicio oxidadas (Si-Ox)

4.1 Generalidades de la oxidación de superficies de Si

Las superficies de Si pueden ser oxidadas principalmente de tres formas diferentes: térmica-, química- y electroquímicamente (excluyendo técnicas de deposición de óxido de silicio como la deposición química de vapor y la deposición en fase líquida).¹ La oxidación térmica es ampliamente utilizada en la industria de los dispositivos electrónicos, debido a que es un proceso limpio que no incorpora impurezas y además, posibilita tener un control del espesor del óxido formado.² La oxidación química por otro lado, se utiliza en el pretratamiento de limpieza de las superficies de Si cristalino. Por ejemplo, en el método de limpieza denominado RCA,³ que incluye un primer paso de oxidación en medio básico ($\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$) con una etapa posterior de oxidación, en medio ácido ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$) (ver capítulo 2). Los óxidos generados químicamente son películas delgadas con un espesor de hasta 2 nm.³ Por último, la oxidación electroquímica (oxidación anódica) de superficies de silicio puede ser llevada a cabo en una amplia variedad de electrolitos; tanto en soluciones acuosas en todo el rango de pH, como en solventes orgánicos.⁴⁻⁸ En soluciones acuosas el potencial aplicado para producir el crecimiento de la capa de óxido está limitado por el potencial correspondiente a la reacción de desprendimiento de oxígeno molecular (oxidación del agua para dar oxígeno gaseoso), con lo cual se limita el espesor del mismo. En solventes orgánicos, es posible alcanzar potenciales de oxidación mucho mayores y por lo tanto, obtener capas de óxido de silicio más gruesas.⁹

En la presente tesis se estudiaron dos tipos de óxidos delgados de silicio, un óxido anódico y un óxido químico. Ambos óxidos fueron formados a partir de superficies de $\text{Si}^a\text{-H}$ (descriptas en el capítulo 3), con el objeto de que las superficies iniciales sean idénticas. El óxido de silicio electroquímico ($\text{Si}^a\text{-Ox}^{\text{EQ}}$) se obtuvo mediante la aplicación de un pulso de potencial a 0,0 V durante un tiempo suficiente, tal que circule una carga de $1,00 \text{ mC cm}^{-2}$, la cual corresponde a la oxidación de la primer bicapa de átomos de silicio⁸ (ver sección 3.3). La oxidación electroquímica fue llevada a cabo empleando al $\text{Si}^a\text{-H}$ como electrodo en una solución de HAc/NaAc $C_a = 0,1 \text{ M}$ a pH 5,5. Por otro lado, la oxidación química del silicio ($\text{Si}^a\text{-Ox}^{\text{Q}}$) se realizó mediante la inmersión de las obleas de $\text{Si}^a\text{-H}$ inmediatamente luego de ser hidrogenadas, en una solución de piraña ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$; 3:1 v/v) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 hora.

4.2 Caracterización morfológica mediante microscopia de fuerza atómica

La topografía de las superficies de silicio oxidadas fue determinada mediante la observación con un microscopio de fuerza atómica, AFM. En la **figura 4.1** se muestran las

4- Caracterización de superficies de silicio oxidadas (Si-Ox)

imágenes AFM de las superficies Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q (figura 4.1 (a) y (b) respectivamente), obtenidas en aire, en el modo intermitente. Por comparación de las imágenes AFM se observa claramente que las superficies de Si^a-Ox^{EQ} son mucho más lisas que las superficies de Si^a-Ox^Q . En las secciones transversales se puede ver que en la superficie Si^a-Ox^{EQ} , las alturas se encuentran por debajo de 1 nm, mientras que en la superficie Si^a-Ox^Q alcanzan valores de 4 nm. Al igual que para la superficie hidrogenada de silicio, se calculó la rugosidad superficial utilizando el RMS (ec 3.1), los valores obtenidos fueron $RMS(Si^a-Ox^{EQ}) = 0,3$ nm y $RMS(Si^a-Ox^Q) = 1,0$ nm. Los valores de RMS permiten cuantificar lo observado cualitativamente en las imágenes AFM y en sus perfiles, la superficie Si^a-Ox^Q es mucho más rugosa (más de tres veces), que la superficie Si^a-Ox^{EQ} .

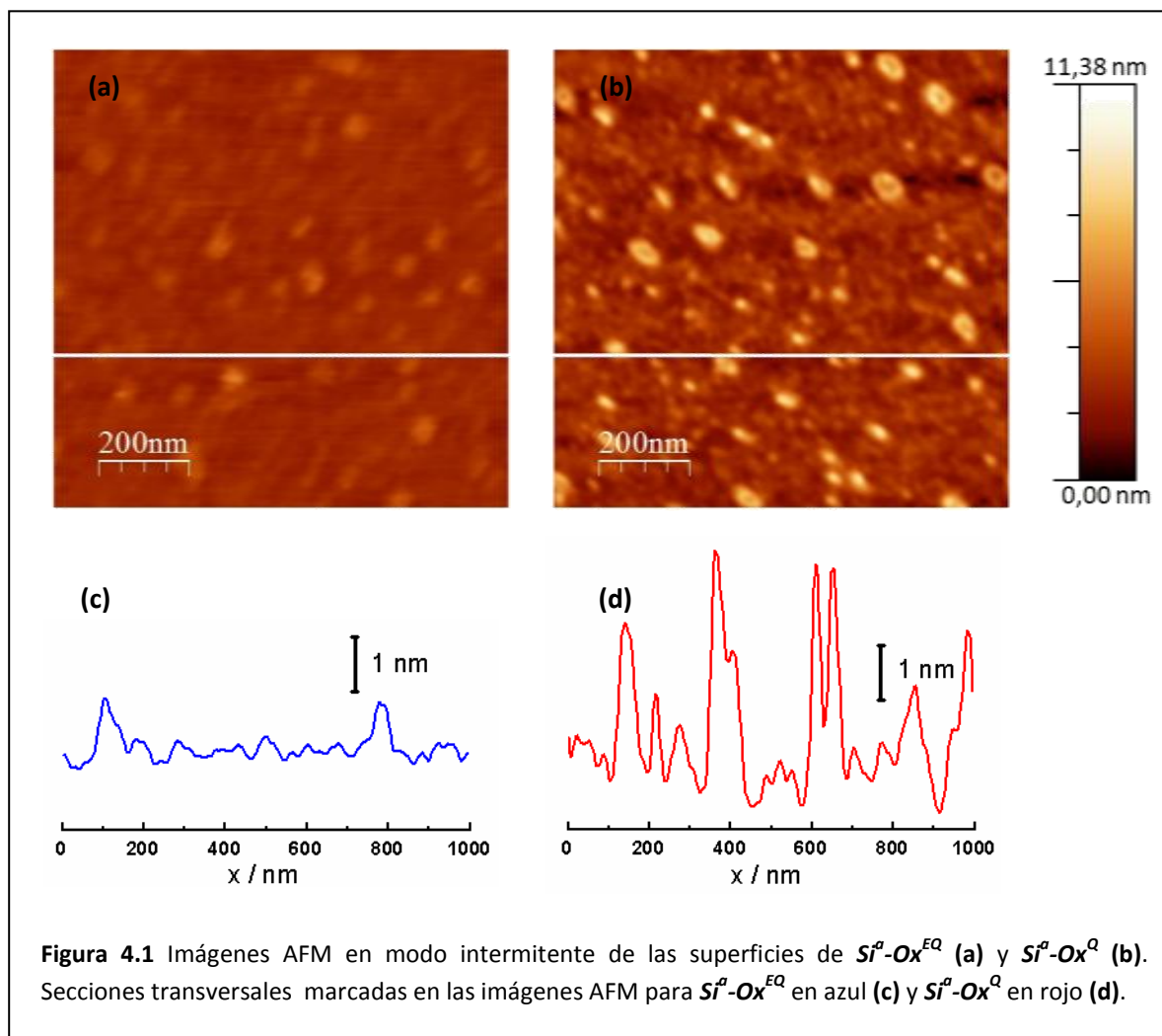


Figura 4.1 Imágenes AFM en modo intermitente de las superficies de Si^a-Ox^{EQ} (a) y Si^a-Ox^Q (b). Secciones transversales marcadas en las imágenes AFM para Si^a-Ox^{EQ} en azul (c) y Si^a-Ox^Q en rojo (d).

Debido a que el estado inicial de ambas superficies oxidadas es el mismo, y corresponde a la superficie de Si-H, es posible analizar el cambio de la rugosidad superficial. Teniendo en cuenta el valor de rugosidad para la superficie Si^a-H ($RMS = 0,2$ nm), se puede concluir que mediante la oxidación electroquímica, la rugosidad superficial aumenta muy poco, siendo el cambio producido por la oxidación de 0,1 nm. Este resultado muestra que las superficies Si^a-Ox^{EQ} son lisas en la

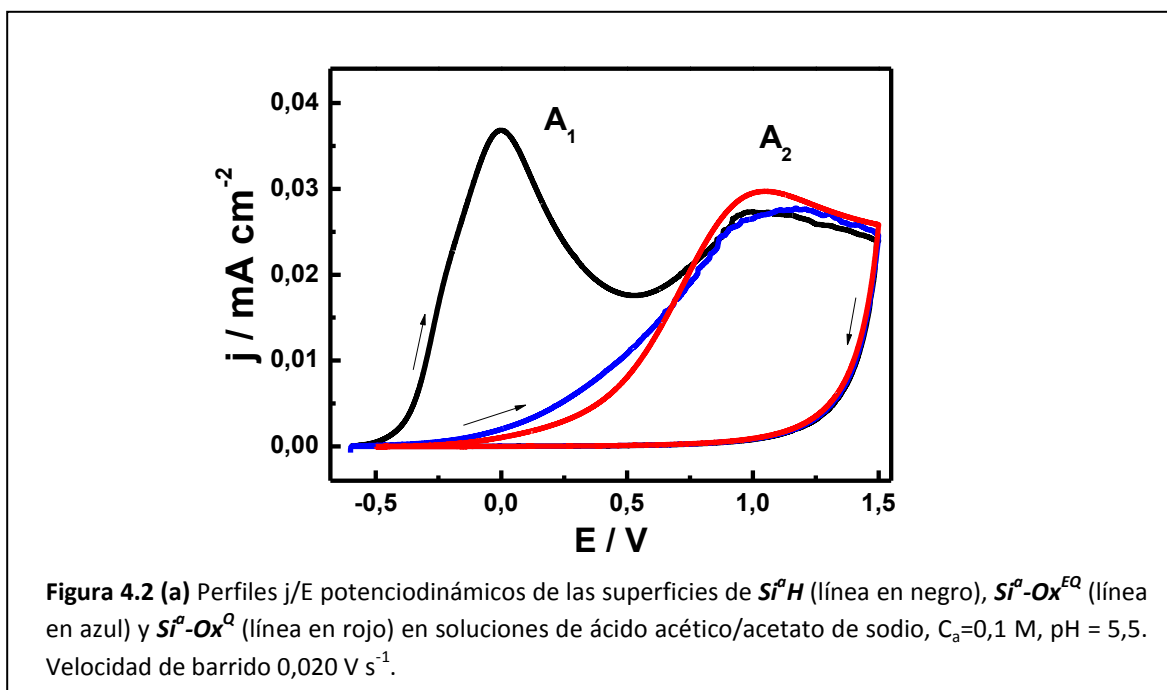
escala de los nanómetros. Mientras que la oxidación química produce un cambio mayor de la rugosidad superficial desde 0,2 nm a 1,0 nm, lo cual implica que las superficies Si^a-Ox^Q son rugosas en la escala de los nanómetros.

4.3 Caracterización electroquímica

4.3.1 Voltamperometría cíclica

El comportamiento electroquímico de estas superficies oxidadas de silicio (Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q) fue estudiado utilizando las muestras con óxido, como electrodos en soluciones de ácido acético/acetato de sodio ($C_a = 0,1$ M, pH 5,5).

En la **figura 4.2** se muestran los perfiles j/E potenciodinámicos de las superficies Si^a-Ox^{EQ} (azul) y Si^a-Ox^Q (rojo). Además se incluye como referencia, la respuesta j/E de la superficie Si^a-H (negro) registrada en las mismas condiciones. El valor inicial de OCP de la superficie de Si^a-Ox^{EQ} es $-0,6$ V, mientras que el OCP de la superficie Si^a-Ox^Q es ligeramente superior $-0,4$ V. Las mediciones voltamétricas se realizaron considerando como potencial de inicio, el correspondiente valor de OCP, continuando el barrido anódico de potencial hasta 1,5 V, donde todavía no se alcanza la ruptura de la capa de óxido producida por el desprendimiento de oxígeno.



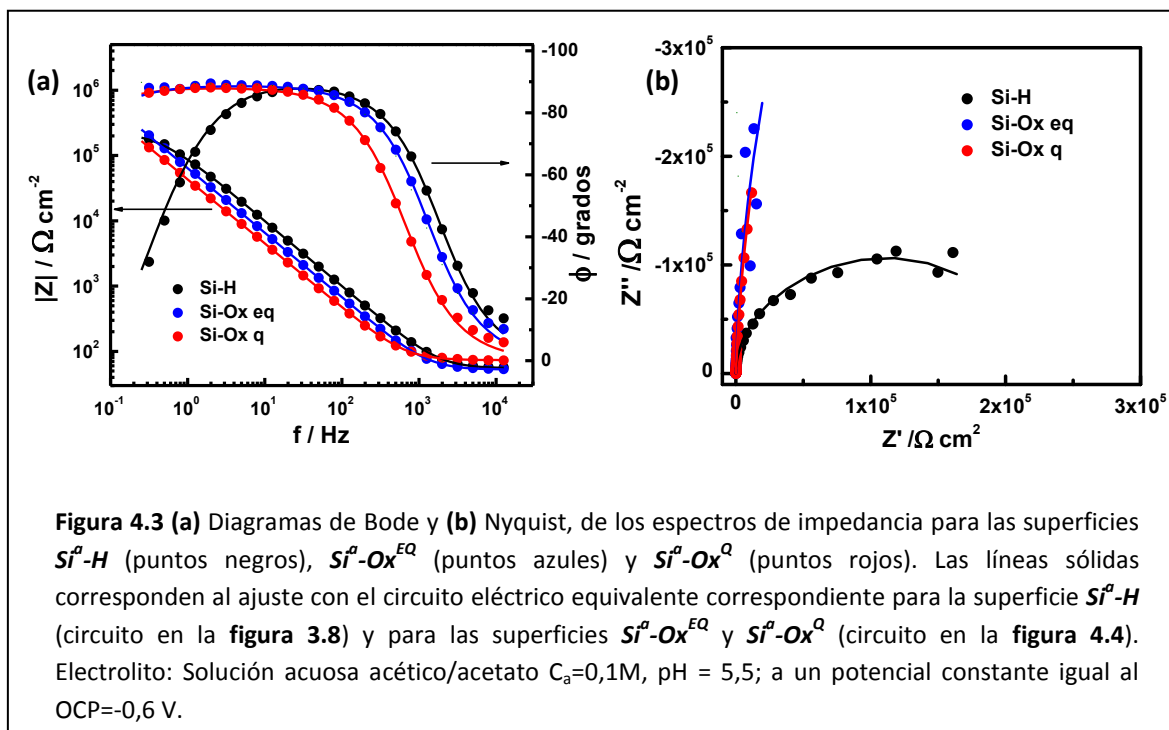
La **figura 4.2** muestra que ambas superficies de óxidos carecen del máximo de corriente anódica correspondiente al proceso A_1 , situado a $0,0$ V, definido en la respuesta electroquímica de la superficie Si^a-H . Como fue descrito en la sección 3.2, el pico de corriente A_1 corresponde a la oxidación de la bicapa de átomos de silicio que está en contacto con la solución electrolítica. La

4- Caracterización de superficies de silicio oxidadas (Si-Ox)

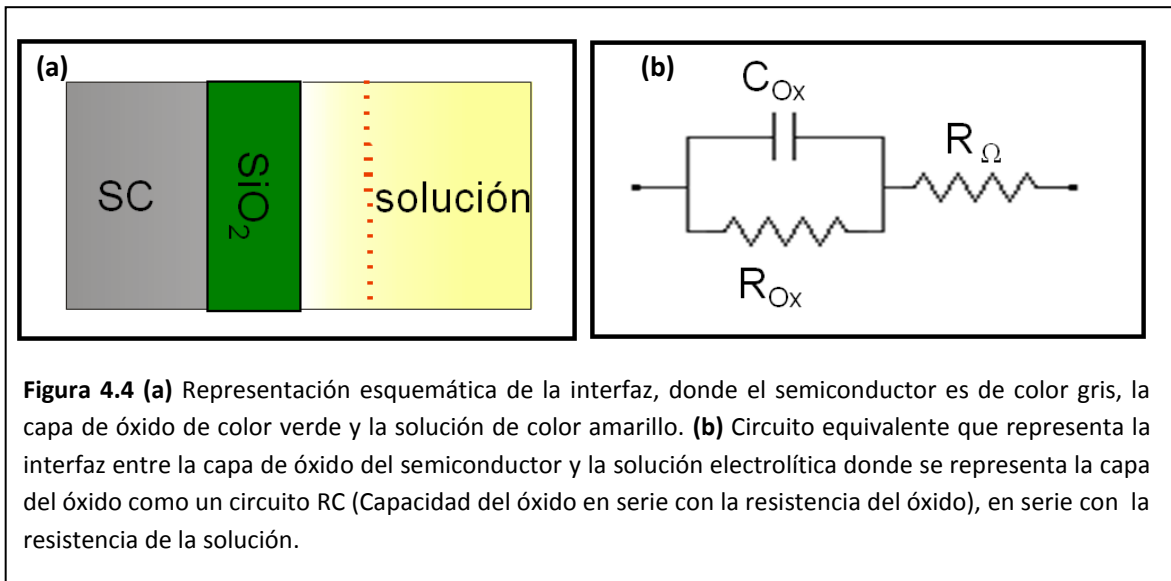
ausencia de este proceso en ambos casos es una clara evidencia de que esta bicapa de átomos ya se encuentra oxidada, y además podría indicar que las películas de óxido crecidas por los dos métodos, producen una capa bastante equivalente en espesor. Por otro lado, el proceso asociado con el pico A_2 , relacionado con el crecimiento electroquímico del óxido hacia el seno del material, está presente en los voltamperogramas de ambas superficies, demostrando que el espesor de los dos óxidos es relativamente delgado. En la curva j/E de la superficie de Si^a-Ox^Q se observa una mayor corriente para el proceso A_2 que la registrada para las superficies Si^a-H y Si^a-Ox^{EQ} . Este efecto podría estar relacionado a un incremento del área real de la superficie y que como se explicó más en detalle en la sección 4.2, es directamente justificado por la mayor rugosidad de la superficie Si^a-Ox^Q .

4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las superficies oxidadas fueron caracterizadas eléctricamente mediante mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. La **figura 4.3** muestra los espectros de impedancia al utilizar como electrodos, las superficies de silicio hidrogenadas y oxidadas. Los espectros de impedancia son mostrados en sus representaciones de Bode (módulo de la impedancia, Z , y ángulo de fase, ϕ , en función de la frecuencia, f) y de Nyquist (componente imaginaria de la impedancia, Z'' , en función de la componente real, Z'). A modo de referencia, se han superpuesto los espectros de impedancia de la superficie hidrogenada de silicio. En la **figura 4.4 (a)** y **(b)** se muestran ambas superficies oxidadas con comportamientos similares y muy diferentes al de la superficie Si^a-H . En los espectros existe una amplia zona de frecuencias (desde 2×10^2 hasta 3×10^1 Hz) donde ϕ tiende a -90° para los dos óxidos, característica propia del comportamiento de un capacitor ideal.



El comportamiento capacitivo de las superficies oxidadas química y electroquímicamente, es debido a que ambas superficies presentan una capa muy fina de óxido aislante entre el semiconductor y la solución. Los parámetros eléctricos de esta capa de óxido predominan frente al comportamiento de la interfaz libre de óxido, es decir, siendo despreciable la contribución de las componentes eléctricas relacionadas con la carga espacial del semiconductor y la capa de Helmholtz. En estas condiciones, es posible ajustar los datos experimentales con un circuito equivalente sencillo como se muestra en la **figura 4.4**, el cual solo tiene en cuenta la resistencia de la solución (R_{Ω}) en serie con un circuito RC, relacionado con la capacidad (C_{Ox}) y la resistencia (R_{Ox}) del óxido. El ajuste realizado con este circuito equivalente es muy bueno para ambas superficies oxidadas (Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q), mientras que el ajuste de los resultados de la superficie de $Si-H$ fue realizado con el circuito mostrado en la sección 3.4.2 y **figura 3.8**.



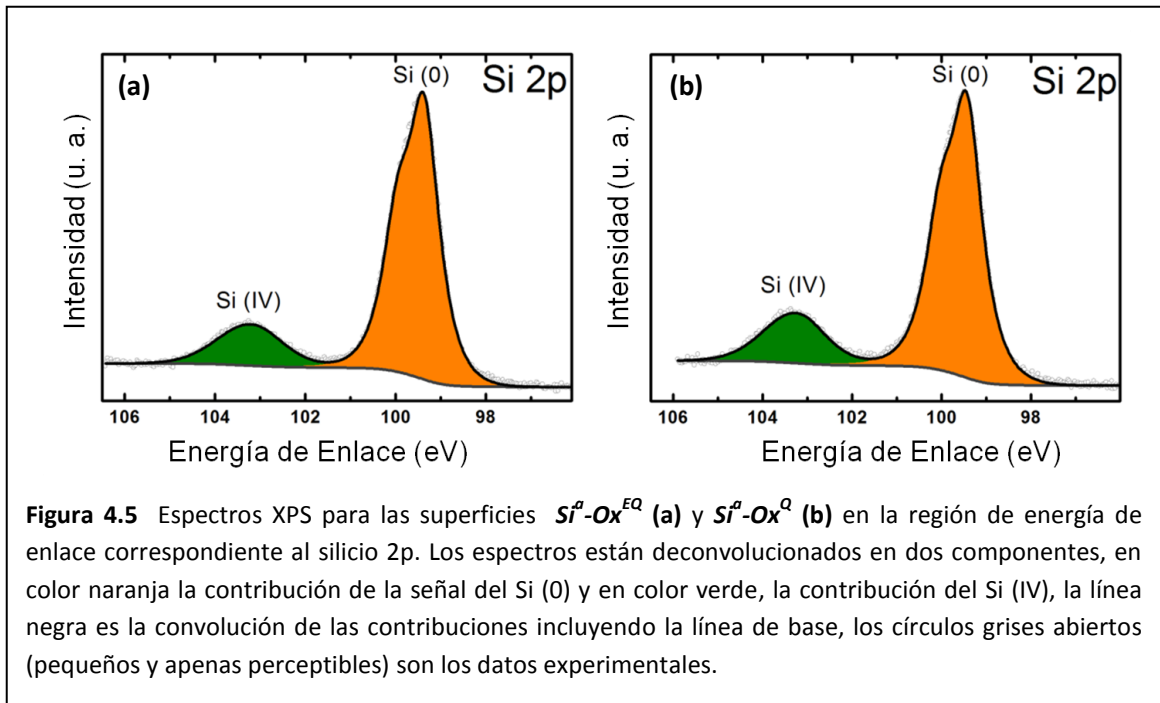
En la **tabla 4.1** se muestran los valores de capacidad diferencial obtenidos a partir de los ajustes de los espectros de las superficies de Si^a-H , Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q . Los valores de capacitancia determinados para la capa de óxido de las distintas superficies oxidadas son similares, la capacidad del óxido de la superficie Si^a-Ox^Q es ligeramente superior. Estos valores están de acuerdo con el comportamiento observado en la **figura 4.3**.

Superficie	C_{Ox} ($\mu F cm^{-2}$)	C_H ($\mu F cm^{-2}$)	C_{SC} ($\mu F cm^{-2}$)
$Si-H$	---	$3,3 \pm 0,7$	$4,7 \pm 0,9$
$Si-Ox^{EQ}$	$2,3 \pm 0,6$	---	---
$Si-Ox^Q$	$3,8 \pm 0,8$	---	---

Tabla 4.1 Valores de Capacidad diferencial de las distintas superficies obtenidos por los ajustes de los datos experimentales en la **Figura 4.3**. Los resultados de la superficie Si^a-H fueron ajustados con el circuito equivalente mostrado en la **figura 3.8**, mientras que los de las superficies Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q se ajustaron con el circuito equivalente de la **figura 4.4**.

4.4 Caracterización por Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X

Para determinar los espesores de óxido de las superficies Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q se realizaron medidas de espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X, XPS (de su sigla en inglés, X-ray Photoelectron Spectroscopy). En la **figura 4.5** se muestran los espectros XPS de la superficies de Si^a-Ox^{EQ} (a) y Si^a-Ox^Q (b), en la región de energía de enlace correspondiente al Si 2p. En esta región se observan dos señales principales a 100 eV y 103,5 eV; atribuidas al silicio en el seno del material Si(0) y al silano en el óxido Si(IV), respectivamente. En la figura se puede observar claramente que ambas superficies oxidadas presentan idénticos espectros XPS.¹⁰



Los espesores de las películas de óxido formadas bajo los dos tratamientos se determinaron utilizando la relación entre las áreas de las señales de Si(0) y Si(IV) con la **ec 4.1**:¹¹

$$d_{ox} = \lambda_{ox} \cdot \ln \left(\frac{A_{ox}}{A_{Si}} \cdot \frac{n_{Si} \cdot \lambda_{Si}}{n_{ox} \cdot \lambda_{ox}} + 1 \right) \quad \text{ec 4.1}$$

donde d_{ox} es el espesor de la capa de óxido, λ_{ox} es el camino libre medio inelástico de los electrones en la capa de óxido, λ_{Si} es el camino libre medio inelástico de los electrones en el Si, n_{Si} es el número de átomos de Si por unidad de volumen en el Si, n_{ox} es el número de átomos de Si por unidad de volumen en el óxido, A_{ox} es el área del pico de Si 2p correspondiente a Si(IV), A_{Si} es el área del pico de Si 2p correspondiente a Si(0). Los valores utilizados fueron los siguientes: $\lambda_{ox} = 3,2$ nm; $\lambda_{Si} = 2,7$ nm; $n_{ox} = 36.5$ kmol m⁻³; $n_{Si} = 83.2$ kmol m⁻³.¹²

Los valores de espesores de la película de óxido para las superficies Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q se muestran en la **tabla 4.2**. Así, se puede observar que las dos películas de óxido de silicio formadas por diferentes métodos tienen un espesor equivalente, y como fue previamente pronosticado, las mismas son muy delgadas.

Espesor del óxido	Si^a-Ox^{EQ}	Si^a-Ox^Q
d_{ox} (nm)	$1,1 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$

Tabla 4.2 Espesores de los óxidos para las superficies Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q , obtenidos a partir de la relación de áreas de las señales de Si(0) y Si(IV) en los espectros XPS utilizando la **ec 4.1**.

4.5 Resumen

Las superficies de silicio oxidadas presentan distinta rugosidad dependiendo del método de oxidación, siendo las superficies Si^a-Ox^{EQ} (RMS=0,2) lisas en la escala de los nanómetros mientras que las superficies Si^a-Ox^Q (RMS=1,0) son rugosas en la escala de los nanómetros.

Ambas superficies de silicio oxidadas tienen un comportamiento electroquímico similar, en los experimentos de voltamperometría cíclica y en los experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica. Los valores de capacidad diferencial de ambas superficies de silicio oxidadas son similares.

Los espectros de XPS de ambas superficies son idénticos, al igual que los espesores de óxido que fueron determinados.

Referencias

1. Zhang, X. G. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*. (Kluwer Academic Publishers, 2004). doi:10.1007/b100331
2. Sze, S. M. & Kwok, N. K. *Physics of Semiconductor Devices*. (John Wiley & Sons, 2007).
3. Reinhardt, K. A. & Werner, K. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. (William Andrew, 2008).
4. Jain, G. C., Prasad, A. & Chakravarty, B. C. On the Mechanism of the Anodic Oxidation of Si at Constant Voltage. *J. Electrochem. Soc.* **126**, 89 (1979).
5. Bardwell, J. a., Draper, N. & Schmuki, P. Growth and characterization of anodic oxides on Si(100) formed in 0.1 M hydrochloric acid. *J. Appl. Phys.* **79**, 8761 (1996).

4- Caracterización de superficies de silicio oxidadas (Si-Ox)

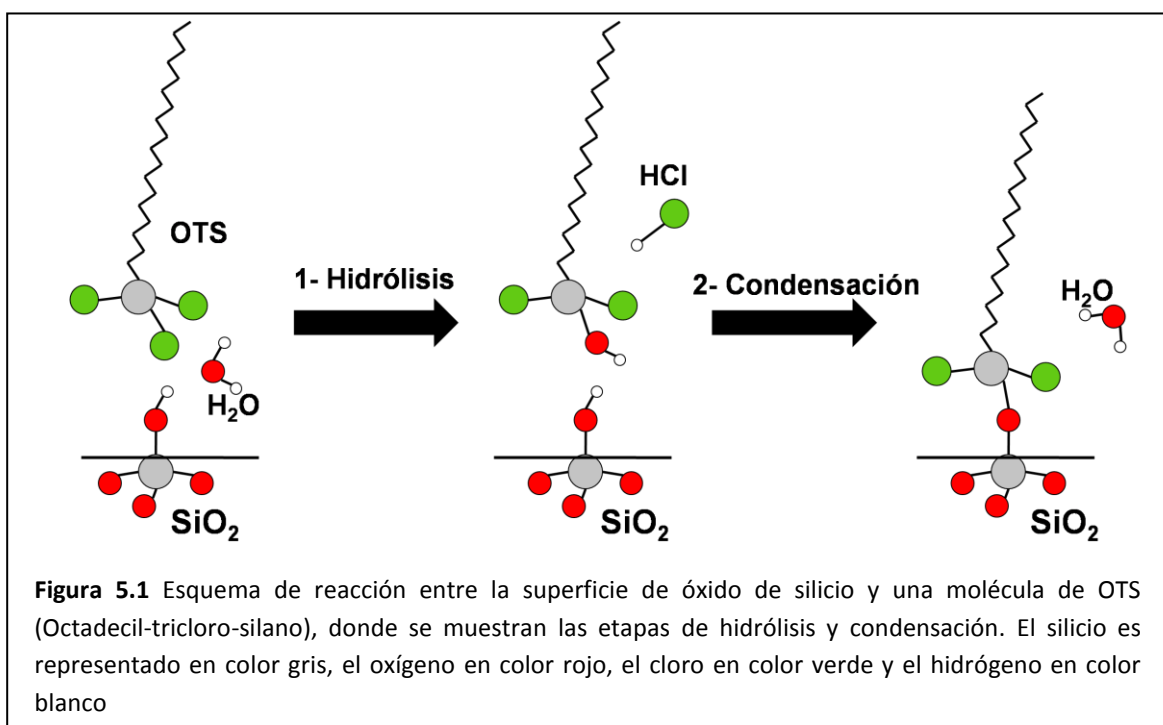
6. Muñoz, A. ., Moehring, A. & Lohrengel, M. . Anodic oxidation of chemically hydrogenated Si(100). *Electrochim. Acta* **47**, 2751–2760 (2002).
7. Fiorito, P. a. *et al.* Characterization of anodic silicon oxide films grown in room temperature ionic liquids. *Electrochim. Acta* **53**, 7396–7402 (2008).
8. Bensliman, F., Fukuda, A., Mizuta, N. & Matsumura, M. Analysis of Anodic Oxidation Current of Flattened p-Type Si(111) Surface in Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* **150**, G527 (2003).
9. Madou, M. J., Gomes, W. P., Fransen, F. & Cardon, F. Anodic oxidation of p-type silicon in methanol as compared to glycol. *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2749 (1984).
10. Klug, J., Pérez, L. A., Coronado, E. A. & Lacconi, G. I. Chemical and Electrochemical Oxidation of Silicon Surfaces Functionalized with APTES: The Role of Surface Roughness in the AuNPs Anchoring Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **117**, 11317–11327 (2013).
11. Gunter, P. L. J., De Jong, a. M., Niemantsverdriet, J. W. & Rheiter, H. J. H. Evaluation of take-off-angle-dependent XPS for determining the thickness of passivation layers on aluminium and silicon. *Surf. Interface Anal.* **19**, 161–164 (1992).
12. Tanuma, S., Powell, C. J. & Penn, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials. *Surf. Interface Anal.* **11**, 577–589 (1988).

Capítulo 5

Caracterización de superficies de silicio funcionalizadas con 3-Aminopropiltriectoxisilano (APTES)

5.1 Generalidades de la funcionalización de superficies de Si con APTES

Con el fin de obtener una superficie biocompatible es necesario establecer un vínculo de interacción adecuado en la superficie del sustrato inorgánico (silicio) con las moléculas de interés biológico, tales como lípidos, proteínas, ADN, etc. Una de las alternativas utilizadas para lograr la biocompatibilidad consiste en la oxidación de la superficie y posterior funcionalización con moléculas orgánicas.¹⁻³ Otras alternativas incluyen la funcionalización de las superficies hidrogenadas.⁴⁻⁶ Las moléculas orgánicas empleadas para la derivatización de la superficie deben disponer de al menos un grupo funcional con capacidad para enlazarse con la superficie inorgánica y la disponibilidad de otro grupo funcional para la interacción específica con las moléculas biológicas. Así, luego de la oxidación de la superficie de silicio se emplean por ejemplo, moléculas de organosilanos (clorosilanos y alcoxisilanos) para la funcionalización, las que cumplen con estas condiciones.^{1-3,7,8} La unión de las moléculas de organosilanos con la superficie oxidada es factible mediante la formación de enlaces Si-O-Si y el empleo de una amplia variedad de grupos funcionales terminales es fácilmente accesible. En la **figura 5.1** se muestra la reacción que ocurre entre moléculas de octadecil-tricloro-silano (OTS) y la superficie de óxido de silicio en presencia de moléculas de agua, compuesta por dos etapas, la hidrólisis y la condensación:⁹



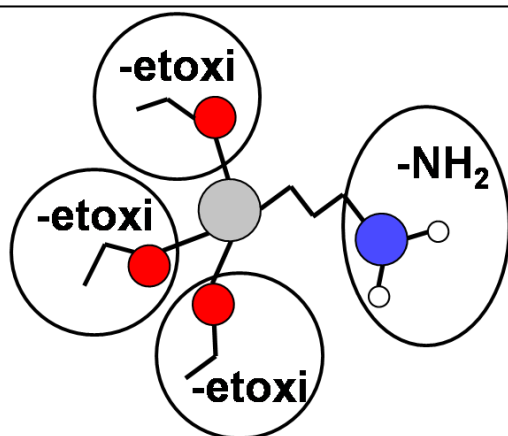


Figura 5.2 Fórmula estructural de la molécula de APTES (3-aminopropiltriethoxisilano), donde se representa al silicio de color gris, al oxígeno de color rojo, al nitrógeno de color azul y al hidrógeno de color blanco.

En el presente estudio se realizó la funcionalización de las superficies oxidadas de silicio con moléculas de 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES). Al enlazarse las moléculas de APTES a la superficie se puede formar una monocapa auto-ensamblada covalentemente adherida sobre la superficie de una gran variedad de sustratos, tales como vidrio,^{10,11} ITO (de su sigla en inglés, Indium Tin Oxide),¹² sílica,^{13,14} mica¹⁵ y superficies oxidadas de silicio cristalino.^{1,16-18} La fórmula estructural de la molécula de APTES se muestra en la **figura 5.2**. La molécula presenta tres grupos alcoxi- (etoxi-) unidos al ión central de silicio y dispone además de un grupo amino terminal. La interacción con la superficie del óxido ocurre a través de los grupos alcoxi- mientras que el grupo amino permite la interacción con moléculas biológicas. Chabal y otros autores^{17,19,20} propusieron que un enlace covalente es formado entre los grupos silanoles superficiales y la molécula de APTES. Al igual que en la reacción mostrada en la **figura 5.1**, primero se hidrolizan los grupos etoxi- liberándose una molécula de etanol y luego se produce la reacción de condensación formando el enlace covalente Si-O-Si entre el APTES y la superficie del óxido, liberándose una molécula de agua (**figura 5.3**).

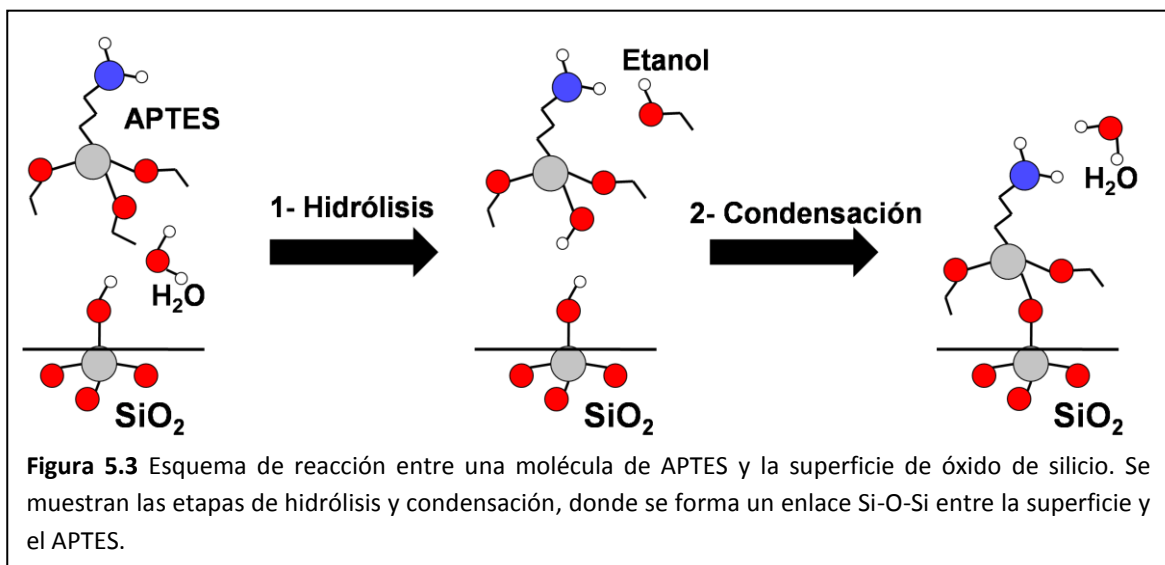


Figura 5.3 Esquema de reacción entre una molécula de APTES y la superficie de óxido de silicio. Se muestran las etapas de hidrólisis y condensación, donde se forma un enlace Si-O-Si entre la superficie y el APTES.

5- Caracterización de superficies de silicio funcionalizadas con 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES)

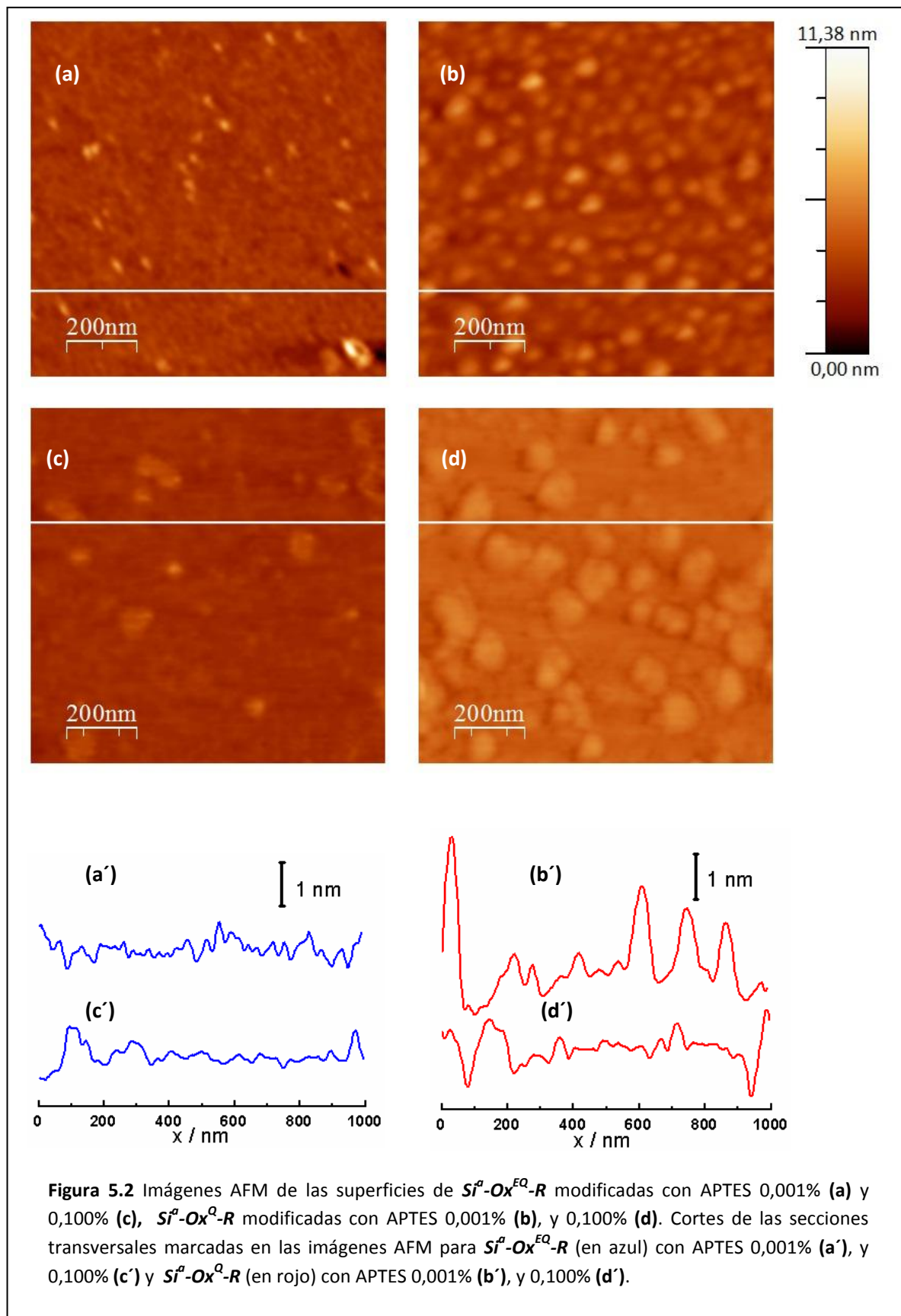
La funcionalización de superficies con APTES se realizó con las muestras de Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q , obteniéndose las superficies funcionalizadas $Si^a-Ox^{EQ}-R$ y Si^a-Ox^Q-R , respectivamente. La reacción mostrada en la **figura 5.3** fue llevada a cabo utilizando tolueno anhidro como solvente al preparar las soluciones de APTES, a dos concentraciones diferentes, 0,100% v/v (alta concentración) y 0,001% v/v (baja concentración). Las obleas oxidadas fueron sumergidas en la solución orgánica a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego de la funcionalización, las muestras fueron enjuagadas con tolueno y sumergidas durante 20 minutos en tolueno anhidro limpio y finalmente, sonicadas en agua y etanol para eliminar las moléculas fisisorbidas.²¹ De esta manera, se obtuvieron superficies de silicio oxidadas y funcionalizadas con APTES.

5.2 Caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica

La topografía de las superficies de silicio oxidadas luego de la funcionalización en soluciones de APTES a baja y alta concentración, fue determinada mediante mediciones con microscopio de fuerza atómica (AFM). En la **figura 5.4** se muestran las imágenes AFM en modo intermitente en aire, de las superficies de $Si^a-Ox^{EQ}-R$ y Si^a-Ox^Q-R a baja y alta concentración de APTES. Al comparar la misma concentración de APTES utilizada en la funcionalización, las muestras de $Si^a-Ox^{EQ}-R$ son más lisas que las muestras de Si^a-Ox^Q-R , destacándose esta diferencia a baja concentración de APTES (**figura 5.1 (a) y (b)**). Mediante el análisis de las secciones transversales respectivas (**figura 5.1 (a') y (b')**), también es resaltada esta característica. Al comparar las imágenes de las superficies Si^a-Ox^Q-R se observa que mientras más concentrada sea la solución de APTES, más uniforme y lisa es la superficie, efecto que también es percibido con las respectivas secciones transversales (**figura 5.1 (b), (d) y (b'), (d')**). Si se analizan las superficies de $Si^a-Ox^{EQ}-R$ no se observan notables diferencias (**figura 5.1 (a), (c) y (a'), (c')**). A efectos de establecer un análisis comparativo cuantitativo de la rugosidad, se calcularon los valores de RMS de cada imagen (**ec 3.1**). En la **tabla 5.1** se muestran los valores de RMS para las superficies Si^a-H , Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q , y las superficies $Si^a-Ox^{EQ}-R$ y Si^a-Ox^Q-R luego de la funcionalización con APTES a baja y alta concentración.

Superficie	APTES (% v/v)	RMS (nm)
Si^a-H	---	0,2
Si^a-Ox^{EQ}	---	0,3
$Si^a-Ox^{EQ}-R$	0,001	0,3
$Si^a-Ox^{EQ}-R$	0,100	0,3
Si^a-Ox^Q	---	1,0
Si^a-Ox^Q-R	0,001	0,6
Si^a-Ox^Q-R	0,100	0,4

Tabla 5.1 Valores de rugosidad superficial de las muestras de Si^a-H , Si^a-Ox^{EQ} , Si^a-Ox^Q , $Si^a-Ox^{EQ}-R$ y Si^a-Ox^Q-R calculados como *RMS* (**ec 3.1**) empleando todos los puntos de las imágenes AFM de las **figuras 3.3; 4.1 y 5.4**.



5- Caracterización de superficies de silicio funcionalizadas con 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES)

En base a los resultados de la rugosidad RMS obtenida de las imágenes AFM, se ha podido establecer que la superficie de silicio más lisa corresponde a la de Si^a-H . Las superficies de Si^a-Ox^{EQ-R} funcionalizadas y Si^a-Ox^{EQ} sin funcionalizar, poseen prácticamente la misma rugosidad, valor que es ligeramente superior a la de la superficie Si^a-H . Cabe destacar que la funcionalización con APTES no produce cambios en el valor de RMS en el rango de concentraciones utilizadas. Por otra parte, la superficie de $Si-Ox^Q$ sin funcionalizar posee el mayor valor de RMS (**tabla 5.1**), que determina que ésta es la superficie más rugosa. Sin embargo, cuando la superficie $Si-Ox^Q$ es funcionalizada, la rugosidad disminuye al aumentar la concentración de APTES utilizada. Cuando la superficie de Si^a-Ox^Q es funcionalizada con solución de APTES en baja concentración (0,001%), la rugosidad cambia de 1,0 nm para la superficie $Si-Ox^Q$ sin funcionalizar a 0,6 nm, para la superficie $Si-Ox^Q-R$. Al funcionalizar con solución de APTES en alta concentración, el valor de RMS de $Si-Ox^Q-R$ es 0,4 nm, similar al valor de rugosidad de las superficies de $Si-Ox^{EQ}$.

Una explicación posible para los cambios de RMS observados en la superficie rugosa de $Si-Ox^Q$, puede ser debido a la alta rugosidad que presenta la superficie $Si-Ox^Q$ antes de ser funcionalizada. En esta superficie se observan gran cantidad de picos, valles y cavidades (**figura 5.2**). Debido a que la rugosidad disminuye a medida que aumenta la concentración de APTES, en la superficie $Si-Ox^Q$, se puede considerar que hay una acumulación preferencial de materia (moléculas de APTES) en estos defectos superficiales (valles y cavidades), produciendo superficies más suaves y lisas.

Por otro lado, la superficie de $Si-Ox^{EQ}$ no muestra cambios en la rugosidad cuando es funcionalizada con APTES, ya que al ser lisa desde el inicio, no presenta valles y cavidades profundos como la superficie $Si-Ox^Q$. Por esta razón, podría imaginarse que la capa de moléculas de APTES sigue el perfil de la superficie de $Si-Ox^{EQ}$.

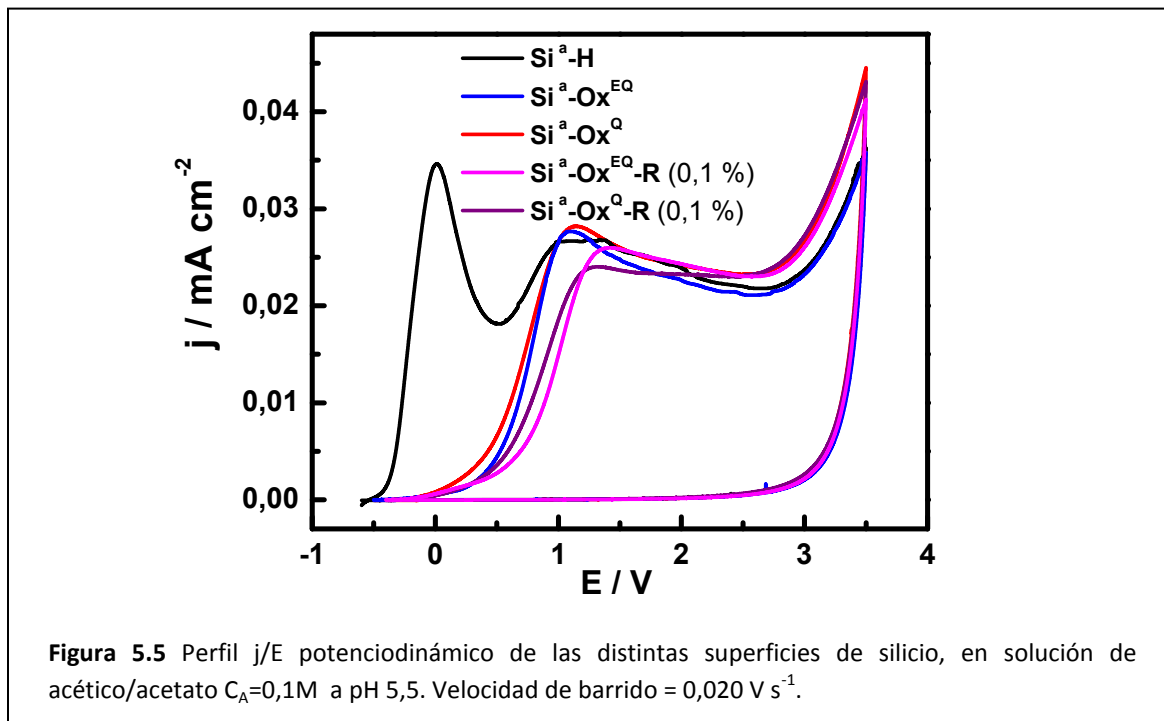
5.3 Caracterización electroquímica

5.3.1 Voltamperometría cíclica

Las superficies de ambos óxidos, funcionalizadas con alta concentración de APTES (Si^a-Ox^{EQ-R} y Si^a-Ox^Q-R) fueron utilizadas como electrodos y sus respectivos comportamientos electroquímicos fueron analizados en soluciones de ácido acético/acetato de sodio ($C_a = 0,1$ M, pH 5,5). En la **figura 5.5** se muestra la respuesta j/E potenciodinámica para las superficies Si^a-H (línea negra), Si^a-Ox^{EQ} (línea azul), y Si^a-Ox^Q (línea roja), y las superficies Si^a-Ox^{EQ-R} y Si^a-Ox^Q-R funcionalizadas con alta concentración de APTES (línea púrpura y magenta respectivamente). El barrido de potencial comienza en el OCP de cada superficie y continúa hacia valores positivos de potencial hasta 3,5 V, regresando al valor inicial a una velocidad de barrido de $0,020$ V s^{-1} . El OCP para ambas superficies de óxido, funcionalizadas con APTES 0,100% es 0,4 V.

La **figura 5.5** muestra que prácticamente no hay diferencias entre las respuestas potenciodinámicas de las superficies sin funcionalizar y las superficies funcionalizadas. Además, no se observan diferencias significativas entre las superficies Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q antes de la

funcionalización, ni entre las superficies de Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q después de la funcionalización con APTES 0,1%.

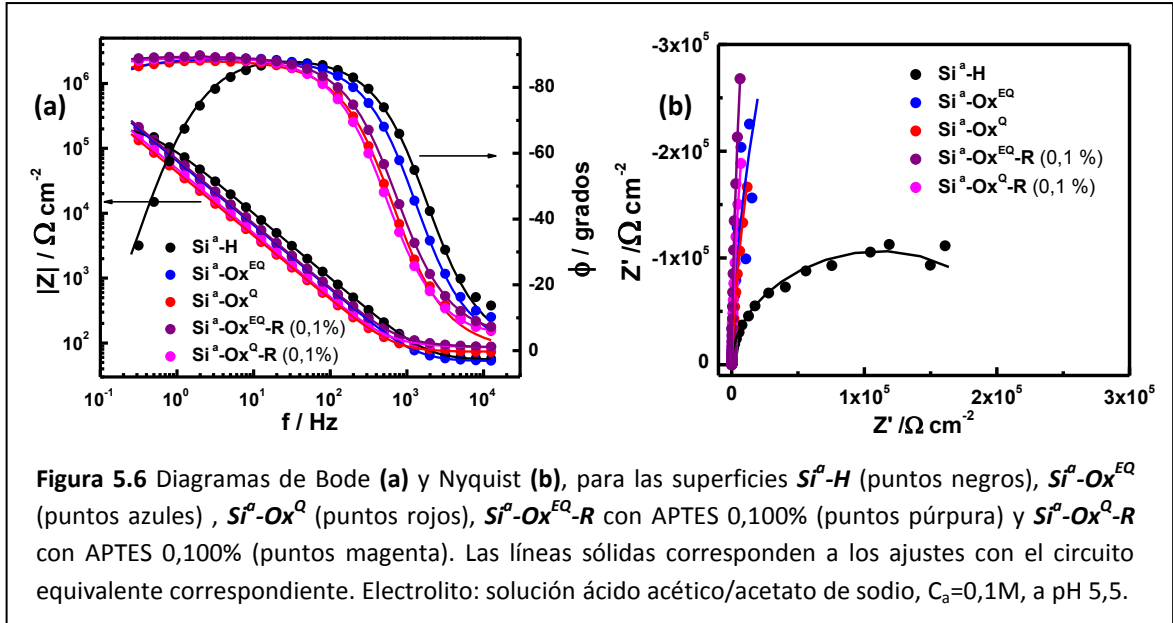


5.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Las superficies oxidadas y funcionalizadas con APTES 0,100% (alta concentración) fueron caracterizadas eléctricamente mediante espectros de impedancia electroquímica. En la **figura 5.6** se muestran las respuestas EIE medida al OCP respectivo (en representaciones de Bode y Nyquist) de ambos óxidos antes y después de la funcionalización con APTES 0,100%, en comparación con la superficie Si^a-H . No hay diferencias notables entre las superficies oxidadas sin funcionalizar y funcionalizadas, cualquiera sea el óxido formado inicialmente (Si^a-Ox^{EQ} ó Si^a-Ox^Q). Ambas superficies funcionalizadas tienen un comportamiento similar del tipo de un capacitor ideal, lo mismo que fue establecido para las superficies de Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q luego del ajuste de los resultados experimentales (ver sección 4.3.2).

Considerando que el comportamiento de las superficies funcionalizadas es similar al de las superficies sin funcionalizar, el ajuste de los datos experimentales se realizó empleando el mismo circuito equivalente (**figura 4.4**). El circuito equivalente empleado tiene en cuenta la resistencia de la solución (R_{Ω}) en serie con un circuito RC, relacionado con la capacidad del óxido y la capa de APTES (C_{Ox} y C_R) y la resistencia del óxido y la capa de APTES (R_{Ox} y R_R). Con este circuito equivalente se logra un muy buen ajuste de los datos experimentales para las superficies Si^a-Ox^{EQ} -R y Si^a-Ox^Q -R funcionalizadas con APTES 0,100%.

5- Caracterización de superficies de silicio funcionalizadas con 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES)



En la tabla 5.2 se muestran los valores de capacidades diferenciales determinados a partir de los ajustes con el circuito equivalente (figura 4.4) para las superficies las Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q funcionalizadas con APTES 0,100% y sin funcionalizar. Como muestran los datos en la tabla, los valores de C_{total} para ambas superficies oxidadas no se modifican luego de la funcionalización con APTES a alta concentración. Este resultado indica que la capa de APTES no es una capa pasivante, por lo que su presencia en la superficie, no afecta la respuesta electroquímica como se destacó a través del comportamiento potenciodinámico (figura 5.5) y en la EIE (figura 5.6).

La razón de que la capa de funcionalización no se comporta como un capacitor es debido a que la molécula de APTES posee sólo tres carbonos en su cadena hidrocarbonada (figura 5.2) y la monocapa formada no posee una estructura definida. Este largo de cadena impide que se logre una buena interacción lateral (por fuerzas de Van der Waals) entre las moléculas en la monocapa, conduciendo a la formación de una capa desordenada y poco compacta. Por otro lado los tres grupos alcoxi- de la molécula de APTES permiten la polimerización entre moléculas de APTES, lo que promueve un mayor desorden en la capa.

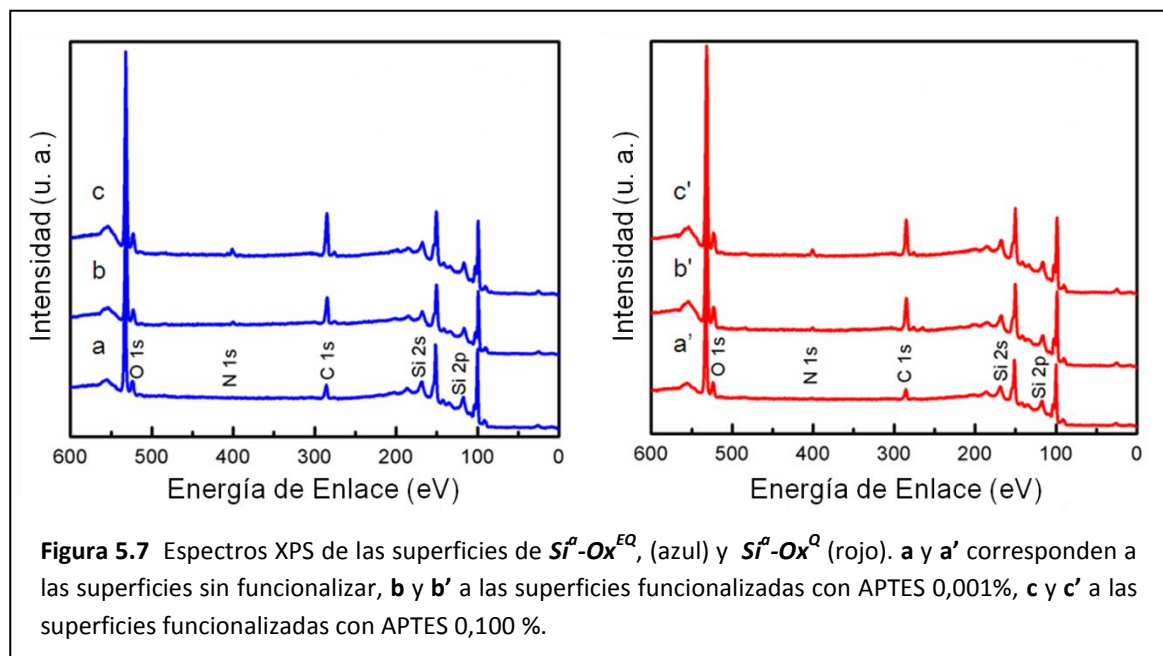
Superficie	C_{total} ($\mu F cm^2$)
Si^a-Ox^{EQ}	$2,3 \pm 0,6$
Si^a-Ox^Q	$3,8 \pm 0,8$
$Si^a-Ox^{EQ}-R$ APTES 0,100%	$2,4 \pm 0,7$
Si^a-Ox^Q-R APTES 0,100%	$3,4 \pm 0,8$

Tabla 5.2 Capacidad diferencial de las distintas superficies obtenidas, obtenida mediante los ajustes de los datos experimentales a partir de las medidas de EIE. Para las superficies Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q antes y después de la funcionalización con APTES 0,100%, el ajuste se llevó a cabo utilizando el circuito equivalente mostrado en la figura 4.4.

Es importante destacar que la funcionalización orgánica de las superficies de Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q con APTES 0,100%, no es evidenciada mediante las medidas electroquímicas (voltamperometría e impedancia), por lo tanto, se puede inferir que la funcionalización de ambas superficies oxidadas con APTES 0,001%, tampoco producirá cambios en los experimentos electroquímicos.

5.4 Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X

Como se ha mostrado en la sección 5.3, las medidas electroquímicas no son suficientemente sensibles para detectar el cambio producido en las superficies Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q cuando son funcionalizadas con APTES. Por esta razón y a los fines de obtener información molecular sobre el proceso, se obtuvieron los espectros de fotoelectrones de rayos X (XPS). En la **figura 5.7** se muestran los espectros de XPS medidos en vacío, para las muestras de Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q antes y luego de funcionalizar con APTES en concentraciones de 0,001% y 0,100%.¹⁸



En los espectros XPS se observan las señales de diferente intensidad correspondientes a silicio, oxígeno, carbono y nitrógeno, dependiendo del tratamiento de las superficies. Una prueba inequívoca de que las superficies fueron funcionalizadas con éxito es la presencia de la señal de N 1s (~401 eV) en los espectros para ambas concentraciones de APTES. Así también, se muestra la ausencia de esta banda en los espectros (a) y (a') (superficies sin funcionalizar). Además, la señal de C 1s (~286 eV) también confirma la funcionalización orgánica de las superficies, ya que la intensidad de su señal aumenta con la concentración de APTES utilizada en la funcionalización. Por otra parte, la señal de C 1s también está presente en los espectros de las muestras de Si^a-Ox^{EQ} y Si^a-Ox^Q sin funcionalizar, esto es debido a la contaminación orgánica propia de las muestras,

5- Caracterización de superficies de silicio funcionalizadas con 3-Aminopropiltriectoxisilano (APTES)

siendo la presencia de la señal espúrea de carbono, ampliamente conocida y reportada para medidas XPS en diversos sustratos.²²⁻²⁶

En la **figura 5.8** se muestran los espectros XPS de las muestra Si^a-Ox^{EQ-R} y Si^a-Ox^Q-R luego de la funcionalización con APTES 0,001% y 0,100%, en las zonas de energía de enlaces correspondientes al N 1s y Si 2p. La señal de N 1s para las diferentes muestras presenta una estructura compleja. Mediante su deconvolución se distinguen tres contribuciones a 399,9; 401,0 y 402,5 eV, asignadas a los grupos, amino libres $-NH_2$ (área azul), amina protonada $-NH_3^+$ (área verde) y grupos amino interaccionando con grupos hidróxidos o directamente con otro átomo de silicio $RNH-SiO$ (área roja), respectivamente. En la **figura 5.8 a y b**, el grupo $RNH-SiO$ evidencia el grado de polimerización en las capas de APTES (para ambas concentraciones) sobre las distintas superficies. La polimerización ocurre entre dos moléculas de APTES como se muestra en la **figura 5.9**, confirmando que la estructura de dicha capa es altamente desordenada.

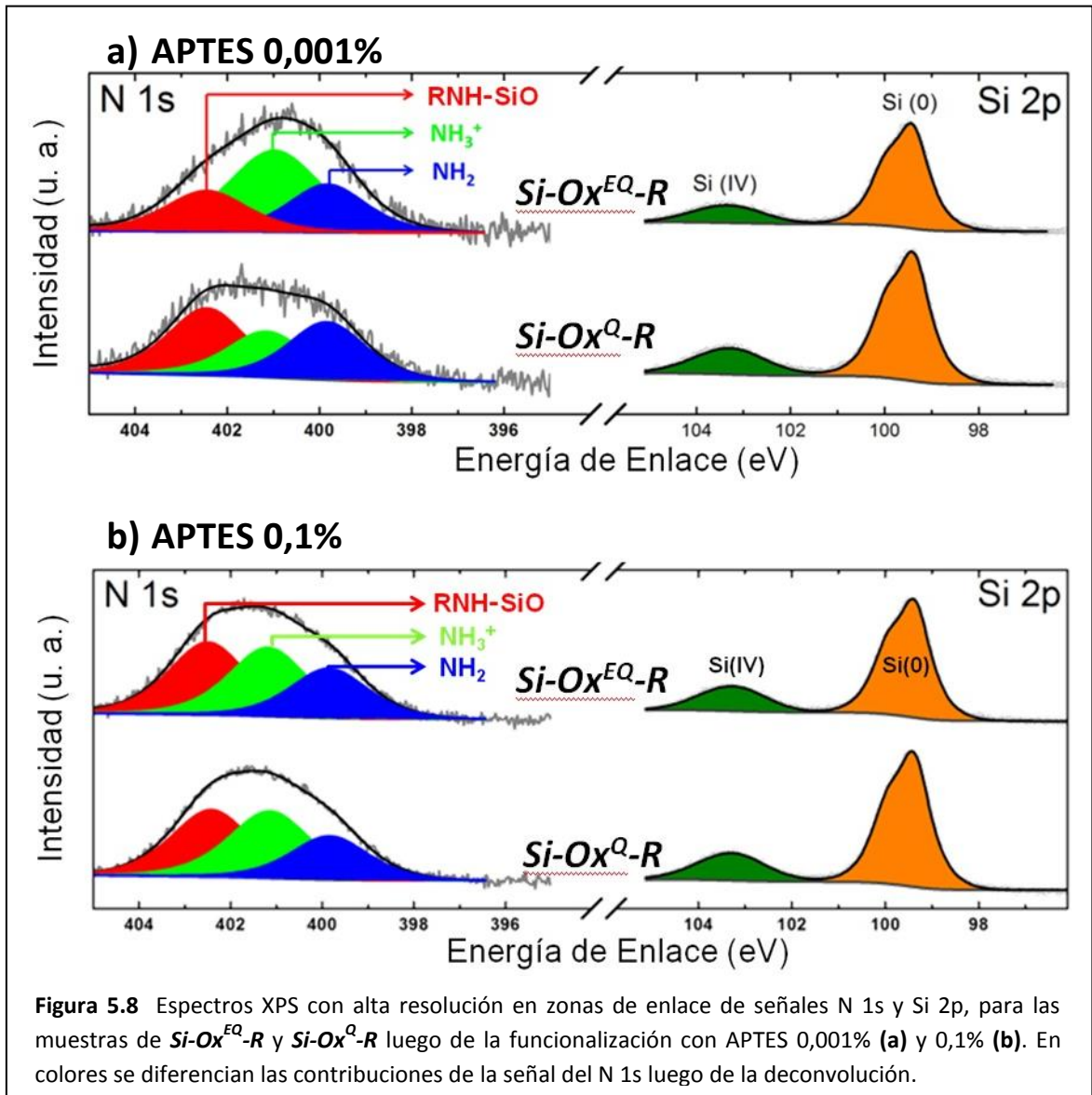
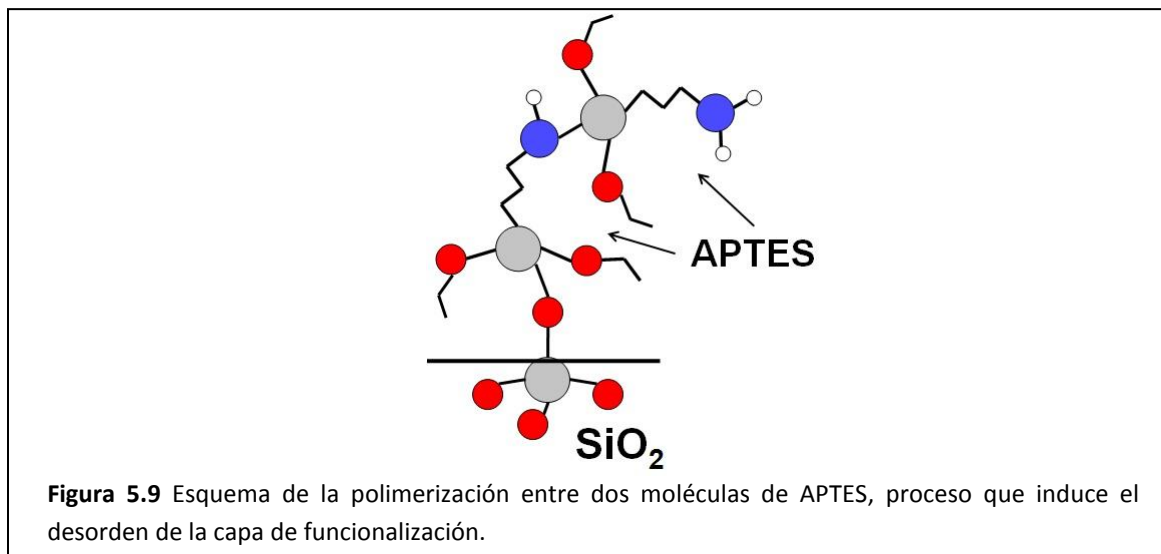


Figura 5.8 Espectros XPS con alta resolución en zonas de enlace de señales N 1s y Si 2p, para las muestras de $Si-Ox^{EQ-R}$ y $Si-Ox^Q-R$ luego de la funcionalización con APTES 0,001% (a) y 0,1% (b). En colores se diferencian las contribuciones de la señal del N 1s luego de la deconvolución.



Mediante la comparación de los espectros XPS en la zona de N 1s se puede establecer que la muestra $Si-Ox^{EQ}-R$ funcionalizada con baja concentración de APTES, es claramente diferenciada de las otras superficies.

La **tabla 5.3** muestra los porcentajes del contenido de los distintos grupos funcionales en ambas superficies oxidadas y funcionalizadas con APTES 0,001% y 0,100%. La fracción de cada grupo funcional fue determinada por la relación porcentual de área de la componente asignada en el espectro, dentro de la zona de energía de enlace correspondiente al N 1s ($-NH_2$, $-NH_3^+$, $RNH-SiO$), respecto al área de la señal de silicio en el seno del material (98-101 eV). Comparando el contenido de nitrógeno total en cada muestra luego de la funcionalización con APTES, se puede concluir que aproximadamente el doble de moléculas de APTES están presentes en la capa orgánica cuando se utiliza la mayor concentración de APTES (0,100%). Además, al comparar una misma concentración de APTES en los distintos óxidos, se observa que la cantidad de moléculas es equivalente para las dos concentraciones utilizadas.

N1s/Si2p(0)	$Si^a-Ox^{EQ}-R$		Si^a-Ox^Q-R	
	0,100% APTES	0,001% APTES	0,100% APTES	0,001% APTES
$-NH_2$	1,9± 0,5 (26)	0,9± 0,5 (26)	1,6± 0,5 (24)	0,9± 0,5 (34)
$-NH_3^+$	2,7± 0,5 (36)	1,8± 0,5 (51)	2,6± 0,5 (39)	0,7± 0,5 (27)
$RNH-SiO$	2,8± 0,5 (38)	0,8± 0,5 (23)	2,5± 0,5 (37)	1,1± 0,5 (39)
N1s total	7,4± 0,5(100)	3,5± 0,5(100)	6,7± 0,5(100)	2,7± 0,5(100)

Tabla 5.3 Porcentajes normalizados de grupos aminos en las capas funcionalizadas con APTES 0,001% y 0,100% las superficies $Si-Ox^{EQ}-R$ y $Si-Ox^Q-R$, obtenidos a partir de la relación entre la señal de N 1s y Si 2p en los espectros XPS de la **figura 5.8**. Los valores entre paréntesis corresponden a los porcentajes normalizados respecto al N 1s total de cada columna.

5- Caracterización de superficies de silicio funcionalizadas con 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES)

Si se analizan los datos de la **tabla 5.3** para la funcionalización con APTES 0,100% se obtienen las siguientes características. Primero, la cantidad relativa de cada grupo funcional es la misma para ambos óxidos, dentro del error experimental. Segundo, como la cantidad de grupos RNH-SiO para las muestra $Si^a-Ox^{EQ}-R$ y Si^a-Ox^Q-R es la misma, ambas muestras presentan el mismo grado de polimerización. Tercero, la disponibilidad de grupos $-NH_2$ y $-NH_3^+$ es idéntica en las dos muestras.

Estos resultados indican que ambas muestras de óxidos luego de ser funcionalizadas con APTES 0,100%, son indistinguibles entre sí, no sólo respecto a los grupos funcionales determinados por XPS, sino que también en la respuesta electroquímica (sección 5.3) y en la topografía superficial determinada por AFM y valores de **RMS** (sección 5.2). Es decir que teniendo en cuenta sus propiedades eléctricas, reactividad y estabilidad electroquímica, composición en la capa funcionalizada y aspecto de la superficie, una muestra de $Si^a-Ox^{EQ}-R$ funcionalizada con APTES 0,100% es indistinguible de una muestra de Si^a-Ox^Q-R funcionalizada con APTES 0,100%.

Por otra parte, si se compara la composición de la capa orgánica luego de la funcionalización con APTES 0,001%, se encuentran diferencias entre la superficies de $Si^a-Ox^{EQ}-R$ y Si^a-Ox^Q-R (**tabla 5.3**). En particular, el contenido relativo de los grupos $-NH_3^+$ es significativamente mayor en las muestras de $Si^a-Ox^{EQ}-R$, mientras que el contenido porcentual de los grupos y RNH-SiO, es superior en aquellas de Si^a-Ox^Q-R . Estas diferencias en la composición de la película superficial por XPS, muestran que existe un mayor grado de polimerización en las muestras Si^a-Ox^Q-R , y este efecto está acompañado con una menor cantidad de grupos $-NH_3^+$ disponibles. Así, a diferencia de lo ocurrido en la funcionalización con APTES 0,100%, los sustratos funcionalizados con APTES 0,001% son diferenciables en la cantidad de los distintos grupos funcionales presentes en la capa orgánica y en la topografía superficial determinada por los valores de **RMS** de las imágenes AFM (sección 5.2).

Los datos de la **tabla 5.3** muestran que las distintas superficies tienen un contenido total de N 1s diferente, por esta razón se normalizaron los datos de cada grupo funcional respecto al de esta señal (valores entre paréntesis). Esta nueva forma de expresar los resultados no afecta las conclusiones discutidas anteriormente y permiten además, comparar los datos al utilizar distintas concentraciones de APTES. De esta manera, se puede observar que la muestra de $Si^a-Ox^{EQ}-R$ modificada con APTES 0,001% es la que posee el mayor porcentaje relativo del grupo $-NH_3^+$ (~50%), y que a su vez posee el menor porcentaje relativo del grupo RNH-SiO; evidenciado por la diferencia del correspondiente espectro XPS con aquellos de las otras muestras (**figura 5.8**). Además, ésta es la muestra con menor grado de polimerización relativa de todas las superficies estudiadas.

Teniendo en cuenta los espectros XPS y las medidas de rugosidad superficial determinadas a partir de las imágenes AFM, es posible concluir que la notable disminución en el valor de **RMS** de las muestras de Si^a-Ox^Q (**figura 5.2** y **tabla 5.1**), cuando son funcionalizadas con APTES 0,001% v/v (respecto a la superficie sin funcionalizar), podría ser debida a la acumulación de materia en los valles y cavidades de la superficie. Esta situación promueve a su vez, la polimerización de las

moléculas de APTES en la capa orgánica (**tabla 5.3**). Por otro lado, dado que la superficie de Si^a-Ox^{FQ} es muy uniforme y lisa inicialmente, al funcionalizarla con APTES 0,001%, no se produce la acumulación de moléculas en ninguna zona en particular. Por esta razón para la superficie de Si^a-Ox^{FQ} modificada con APTES 0,001%, el valor de **RMS** no se modifica, siendo la superficie con menor grado de polimerización (**tabla 5.1** y **tabla 5.3**).

Para el caso de las muestras modificadas con APTES 0,100%, ambos sustratos son indistinguibles con valores similares de **RMS** y por lo tanto, el mismo grado de polimerización es claramente encontrado. La situación de que ambas muestras posean rugosidad superficial idéntica luego de la funcionalización con APTES 0,100%, a pesar de que los valores de **RMS** iniciales son muy diferentes (**tabla 5.1**); puede ser explicado teniendo en cuenta que la cantidad de APTES es suficiente para llenar los valles y cavidades de la muestra Si^a-Ox^Q . Además, las dos muestras funcionalizadas con APTES 0,100% presentan el mismo grado de polimerización, aunque a menor concentración de APTES, difieran entre ellas. Este efecto es debido a la mayor cantidad de moléculas en la capa de funcionalización, siendo sólo posible de obtener si el espesor de la película aumenta, lo que implica mayor polimerización.

5.5 Resumen

Las rugosidad de la superficie $Si-Ox^Q$ disminuye a medida que aumenta la concentración de APTES para la funcionalización. Mientras que la rugosidad de la superficie $Si-Ox^{FQ}$ no se modifica cuando la misma es funcionalizada con APTES.

Ambas superficies funcionalizadas con APTES no presentan diferencias en la caracterización electroquímica, tanto por voltamperometría cíclica como por espectroscopía de impedancia electroquímica.

En la caracterización espectroscópica por XPS de las superficies modificadas con APTES se corrobora la funcionalización al detectarse la señal XPS correspondiente al nitrógeno. La deconvolución de la señal del N permite distinguir tres grupos que contienen N presentes en la capa orgánica. La componente de la señal de N a 402,5 eV indica cierto grado de polimerización de la capa de APTES. Las muestras de ambos óxidos funcionalizadas con APTES 0,100% presentan espectros XPS iguales, lo que indica que son superficies equivalentes con los mismos grupos aminos. Las muestras de ambos óxidos funcionalizadas con APTES 0,001% tienen espectros distintos, siendo la muestra $Si^a-Ox^{FQ}-R$ la que presenta el menor grado de polimerización.

La notable disminución en el valor de **RMS** e imágenes AFM de las muestras de Si^a-Ox^Q cuando son funcionalizadas con APTES, podría deberse a la acumulación de materia en los valles y cavidades de la superficie. Esta situación promueve a su vez, la polimerización de las moléculas de APTES en la capa orgánica lo que se refleja en los espectros XPS.

Referencias

1. Lapin, N. A. & Chabal, Y. J. Infrared characterization of biotinylated silicon oxide surfaces, surface stability, and specific attachment of streptavidin. *J. Phys. Chem. B* **113**, 8776–83 (2009).
2. Hiraoui, M. *et al.* Spectroscopy studies of functionalized oxidized porous silicon surface for biosensing applications. *Mater. Chem. Phys.* **128**, 151–156 (2011).
3. Aissaoui, N., Bergaoui, L., Landoulsi, J., Lambert, J.-F. & Boujday, S. Silane layers on silicon surfaces: mechanism of interaction, stability, and influence on protein adsorption. *Langmuir* **28**, 656–65 (2012).
4. Chazalviel, J.-N. *et al.* Covalent Functionalizations of Silicon Surfaces and Their Application to Biosensors. *Sci. Adv. Mater.* **3**, 332–353 (2011).
5. Touahir, L. *et al.* Molecular monolayers on silicon as substrates for biosensors. *Bioelectrochemistry* **80**, 17–25 (2010).
6. Liu, X., Han, H.-M., Liu, H.-B. & Xiao, S. Enhanced protein loading on a planar Si(111)-H surface with second generation NTA. *Surf. Sci.* **604**, 1315–1319 (2010).
7. Acres, R. G. *et al.* Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6289–6297 (2012).
8. Seitz, O. *et al.* Control and stability of self-assembled monolayers under biosensing conditions. *J. Mater. Chem.* **21**, 4384 (2011).
9. Wang, Y. & Lieberman, M. Growth of Ultrasooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO₂. *Langmuir* **19**, 1159–1167 (2003).
10. Hashimoto, S., Uwada, T., Hagiri, M. & Shiraishi, R. Mechanistic Aspect of Surface Modification on Glass Substrates Assisted by Single Shot Pulsed Laser-Induced Fragmentation of Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **115**, 4986–4993 (2011).
11. ARSLAN, GÜ., ÖZMEN, M., GÜNDÜZ, B., ZHANG, X. & ERSÖZ, M. Surface Modification of Glass Beads with an Aminosilane Monolayer. *Turk J Chem* **30**, 203–210 (2006).
12. Su, Q., Ma, X., Dong, J., Jiang, C. & Qian, W. A reproducible SERS substrate based on electrostatically assisted APTES-functionalized surface-assembly of gold nanostars. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 1873–9 (2011).
13. Kallury, K. M. R., Macdonald, P. M. & Thompson, M. Effect of Surface Water and Base Catalysis on the Silanization of Silica by (Aminopropyl)alkoxysilanes Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and ¹³C Cross-Polarization/Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance. *Langmuir* **10**, 492–499 (1994).

5- Caracterización de superficies de silicio funcionalizadas con 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES)

14. Blümel, J. Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State NMR Study. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2112–2113 (1995).
15. Crampton, N., Bonass, W. a, Kirkham, J. & Thomson, N. H. Formation of aminosilane-functionalized mica for atomic force microscopy imaging of DNA. *Langmuir* **21**, 7884–91 (2005).
16. Kim, J., Seidler, P., Wan, L. S. & Fill, C. Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates. *J. Colloid Interface Sci.* **329**, 114–9 (2009).
17. Aureau, D. *et al.* Controlled Deposition of Gold Nanoparticles on Well-Defined Organic Monolayer Grafted on Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14180–14186 (2010).
18. Klug, J., Pérez, L. A., Coronado, E. A. & Lacconi, G. I. Chemical and Electrochemical Oxidation of Silicon Surfaces Functionalized with APTES: The Role of Surface Roughness in the AuNPs Anchoring Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **117**, 11317–11327 (2013).
19. Pasternack, R. M., Rivillon Amy, S. & Chabal, Y. J. Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature. *Langmuir* **24**, 12963–71 (2008).
20. Li, H. *et al.* Improved Silanization Modification of a Silica Surface and Its Application to the Preparation of a Silica-Supported Polyoxometalate Catalyst. *Langmuir* **19**, 10409–10413 (2003).
21. Abraham John, S. & Sagara, T. Short-time preparation and electrochemical properties of a single layer of tetraoctylammonium bromide capped Au nanoparticles on dithiol self-assembled monolayer-modified Au electrode. *J. Electroanal. Chem.* **633**, 175–181 (2009).
22. Mitchell, D. F. *et al.* Film thickness measurements of SiO₂ by XPS. *Surf. Interface Anal.* **21**, 44–50 (1994).
23. Wang, M., Liechti, K. M., Wang, Q. & White, J. M. Self-assembled silane monolayers: fabrication with nanoscale uniformity. *Langmuir* **21**, 1848–57 (2005).
24. Masuda, T., Shimazu, K. & Uosaki, K. Construction of Mono- and Multimolecular Layers with Electron Transfer Mediation Function and Catalytic Activity for Hydrogen Evolution on a Hydrogen-Terminated Si(111) Surface via Si–C Bond. *J. Phys. Chem. C* **112**, 10923–10930 (2008).
25. Boukherroub, R., Morin, S., Bensebaa, F. & Wayner, D. D. M. New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface. *Langmuir* **15**, 3831–3835 (1999).
26. Jin, H. *et al.* X-ray studies of self-assembled organic monolayers grown on hydrogen-terminated Si(111). *Langmuir* **20**, 6252–8 (2004).

Capítulo 6

Cinética de anclaje de nanopartículas de oro sobre superficies de silicio funcionalizadas con APTES. Actividad SERS de las plataformas

6.1 Características generales de plataformas con nanopartículas

Plataformas sólidas conteniendo arreglos de nanopartículas (NPs) de metales nobles en su superficie son de gran interés actual debido a sus aplicaciones por ejemplo en biosensores, dispositivos ópticos y electrónicos.¹⁻⁷ En particular, en los últimos años se han desarrollado diversas estrategias para construir arreglos de nanopartículas de oro (NPs-Au) soportadas sobre distintas superficies.⁸⁻¹¹ Es fundamental el rol que desempeñan parámetros tales como el tamaño y la forma de las NPs, la distancia de separación entre partículas y la naturaleza de las interacciones entre las NPs y el sustrato sólido, debido a que pueden ser modificados al cambiar las propiedades físicas y químicas de las NPs y la naturaleza de la superficie de los sustratos.¹²⁻¹⁴

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de anclaje de NPs-Au sobre los sustratos de Si^a-Ox^Q-R y $Si^a-Ox^{FQ}-R$, modificados con soluciones de APTES 0,001 y 0,100% v/v. Debido a que los sustratos funcionalizados con APTES poseen en su superficie grupos terminales tales como $-NH_2$ y $-NH_3^+$, como se ha demostrado mediante los espectros XPS en el capítulo 5, es posible el anclaje de las NPs estabilizadas con una capa de iones citrato sobre la superficie de silicio funcionalizada, debido a las interacciones particulares entre grupos funcionales de la capa de APS (aminopropilsilano) y la capa externa de las partículas.

6.2 Caracterización de las nanopartícula de oro (NPs-Au)

Las NPs de oro utilizadas fueron preparadas mediante el método de Turkevich y colaboradores¹⁵. El protocolo de síntesis consiste en la preparación de una solución coloidal de NPs a partir de la adición en exceso de un agente reductor, citrato de sodio, a una solución de $HAuCl_4$ 0,0025 M. Una vez formadas las NPs, son estabilizadas por una capa de aniones citrato. De esta manera, se genera una carga negativa superficial sobre las NPs lo que produce repulsión electrostática entre las partículas, evitando la aglomeración de las mismas.

La determinación del tamaño de las NPs se estableció mediante las imágenes obtenidas por Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM, de su sigla en inglés: Transmission Electron Microscopy). En la **figura 6.1 (a)** se muestra una imagen TEM de las NPs sintetizadas, en la que se muestra que la forma de las NPs no es completamente esférica. Además, el tamaño de las NPs no es totalmente uniforme, por esta razón se calculó el tamaño promedio de las mismas a partir del

procesamiento de la imagen TEM. El histograma de distribución del tamaño de las NPs es mostrado en la **figura 6.1 (b)**, siendo el valor promedio de NPs ~ 60 nm.

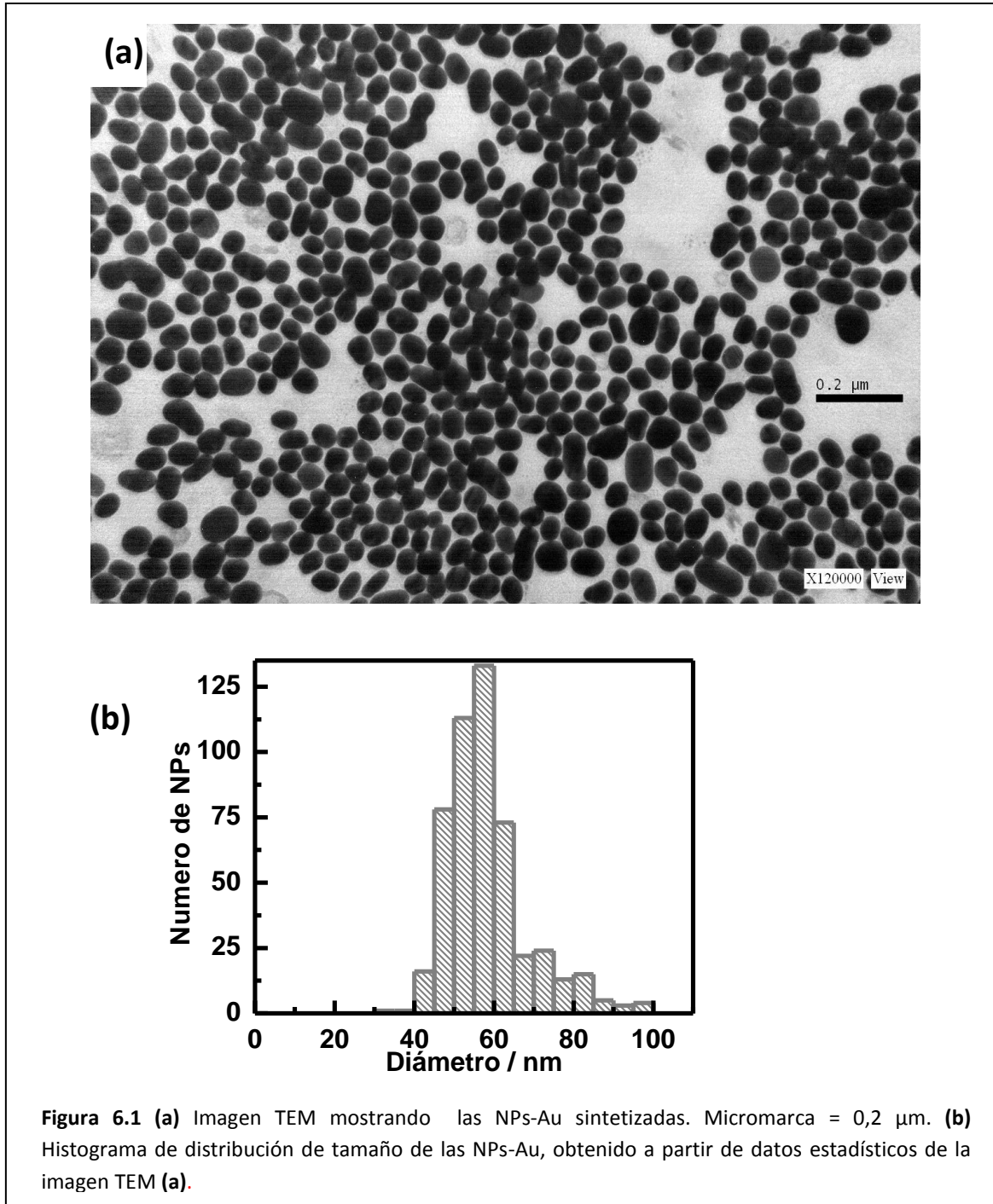
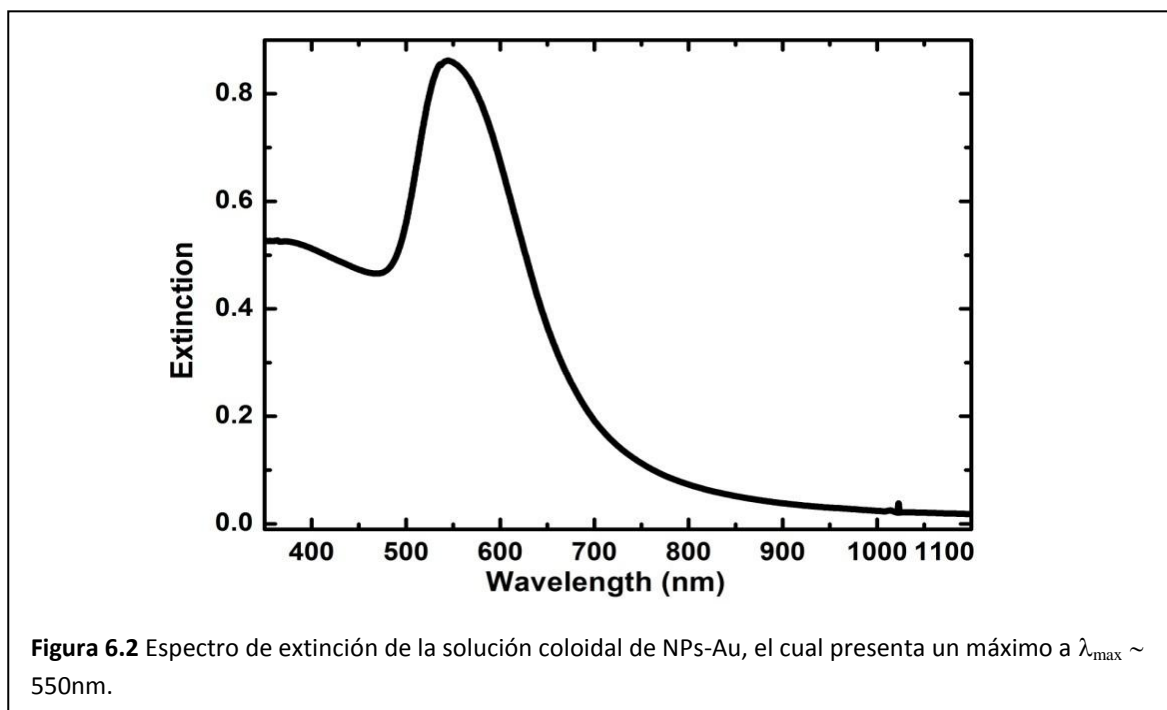


Figura 6.1 (a) Imagen TEM mostrando las NPs-Au sintetizadas. Micromarca = 0,2 μm. **(b)** Histograma de distribución de tamaño de las NPs-Au, obtenido a partir de datos estadísticos de la imagen TEM (a).

La caracterización de las NPs-Au fue además realizada por espectroscopía UV-visible de las soluciones coloidales. Al ser iluminadas las partículas, la interacción con la radiación produce no sólo la absorción de radiación, sino que también se produce la dispersión de la misma; por lo cual se obtiene como resultado un espectro de extinción, que es la suma de ambas contribuciones,

absorción y dispersión. En la **figura 6.2** el espectro de extinción de las NPs-Au sintetizadas muestra un máximo de extinción a $\lambda_{\text{max}} \sim 550\text{nm}$, el cual corresponde a la absorción del plasmón dipolar superficial de las NPs (oscilación colectiva de los electrones superficiales de las NPs, en forma coherente con el campo electromagnético aplicado). Mediante el valor de longitud de onda del máximo de extinción (λ_{max}), es posible determinar el tamaño promedio de las NPs utilizando la teoría de Mie para simular el espectro. La teoría de Mie¹⁶ es la solución analítica completa de las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de ondas electromagnéticas de partículas esféricas. Para obtener la resolución de las ecuaciones correspondientes es necesario conocer el índice de refracción y de absorción de la muestra. En base al ajuste de los espectros se ha obtenido un valor promedio del tamaño de las NPs-Au $\sim 60\text{ nm}$, en total acuerdo con las dimensiones determinadas en la imagen TEM.



6.3 Cinética de anclaje de las NPs-Au

Las superficies de $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{a}}\text{-R}$ y $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{EQ}}\text{-R}$ funcionalizadas con APTES 0,001 y 0,100% v/v fueron utilizadas como sustratos para el estudio de la cinética de anclaje de las NPs-Au sintetizadas. Los sustratos funcionalizados fueron sumergidos en la solución coloidal de las NPs-Au durante distintos tiempos de inmersión (t_{imm}) con posterior enjuague intensivo y sonificado con agua Milli-Q. El seguimiento de la cinética de anclaje de las NPs-Au se llevó a cabo mediante la determinación del porcentaje de cubrimiento superficial de las NPs, relativo al área geométrica de la muestra, para los distintos t_{imm} . El cubrimiento porcentual de partículas fue establecido por el análisis de las imágenes obtenidas por Microscopía de Barrido Electrónico (SEM, de su sigla en inglés: Scanning Electron Microscopy) de las superficies conteniendo partículas en distintas condiciones.

En primer lugar se muestra el efecto obtenido en la inmovilización de las NPs sobre las superficies de Si^a-Ox^Q-R y $Si^a-Ox^{EQ}-R$ funcionalizadas con APTES 0,001%. En la **figura 6.3** las imágenes SEM muestran un incremento en el porcentaje de cubrimiento superficial de NPs a medida que se incrementa el t_{imm} para ambos tipos de superficies. Sin embargo, si se compara el contenido de NPs de las muestras al mismo t_{imm} cualquiera sea, las superficies de silicio oxidadas electroquímicamente muestran un mayor grado de cubrimiento superficial.

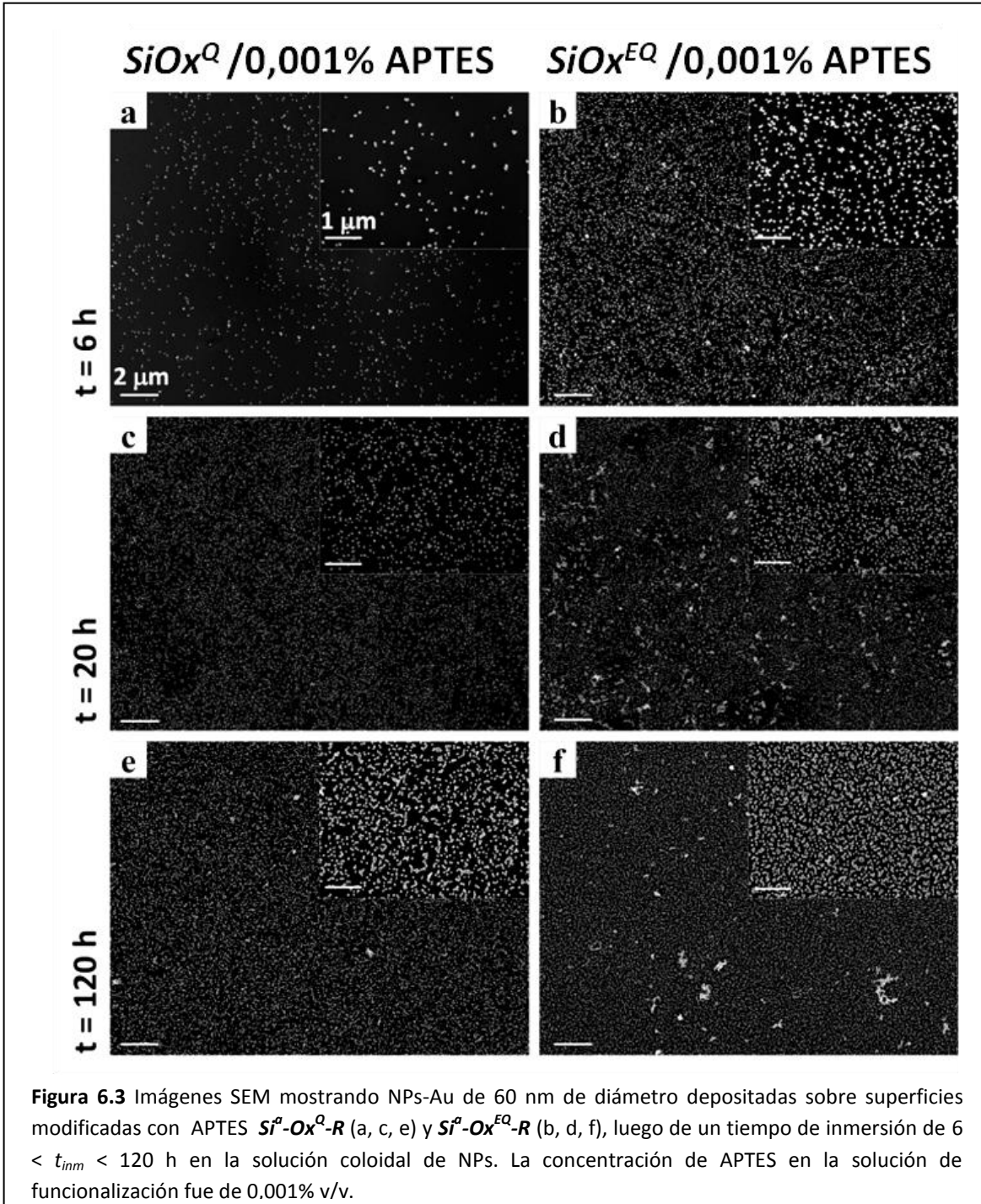


Figura 6.3 Imágenes SEM mostrando NPs-Au de 60 nm de diámetro depositadas sobre superficies modificadas con APTES Si^a-Ox^Q-R (a, c, e) y $Si^a-Ox^{EQ}-R$ (b, d, f), luego de un tiempo de inmersión de $6 < t_{imm} < 120 \text{ h}$ en la solución coloidal de NPs. La concentración de APTES en la solución de funcionalización fue de 0.001% v/v.

La secuencia de imágenes SEM para diferentes t_{imm} de las superficies Si^a-Ox^Q-R y $Si^a-Ox^{EQ}-R$ funcionalizadas en solución concentrada de APTES (0,100% v/v) es mostrada en la **figura 6.4**. En este caso, a diferencia de los resultados obtenidos con las muestras funcionalizadas con APTES 0,001% (**figura 6.3**), para un mismo t_{imm} , el porcentaje de cubrimiento superficial para las superficies Si^a-Ox^Q-R y $Si^a-Ox^{EQ}-R$ es el mismo. La única característica notable es que la distribución de NPs sobre las superficies $Si^a-Ox^{EQ}-R$ es más homogénea que sobre las superficies Si^a-Ox^Q-R .

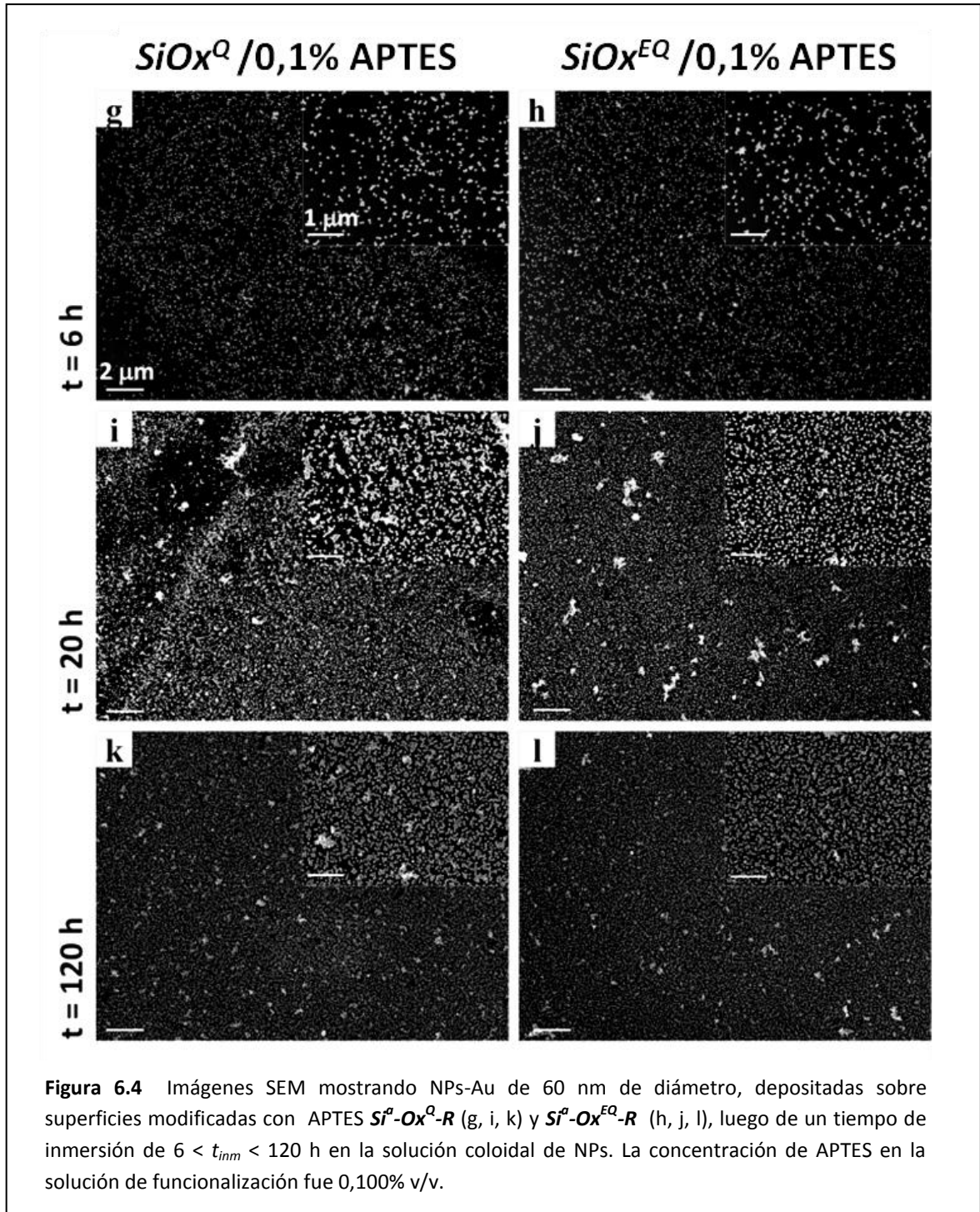


Figura 6.4 Imágenes SEM mostrando NPs-Au de 60 nm de diámetro, depositadas sobre superficies modificadas con APTES Si^a-Ox^Q-R (g, i, k) y $Si^a-Ox^{EQ}-R$ (h, j, l), luego de un tiempo de inmersión de $6 < t_{imm} < 120$ h en la solución coloidal de NPs. La concentración de APTES en la solución de funcionalización fue 0,100% v/v.

En principio, la cinética de anclaje de AuNPs puede ser descrita de acuerdo al siguiente equilibrio:



donde S corresponde a los sitios libres en la capa de APTES (cada sitio puede estar formado por varios grupos terminales amino), NP corresponde a las NPs de oro a ser ancladas en esos sitios y S_{NP} son los sitios ocupados por las NPs-Au.

Es importante destacar que este modelo para la cinética de anclaje es muy simple, ya que k_1 podría involucrar varios pasos, tales como la difusión de las partículas a los sitios de anclaje y la adhesión de una NP al sitio de anclaje, el cual podría ser por interacciones electrostáticas y/o químicas, etc. Entonces, k_1 debe ser considerada como una constante de velocidad efectiva. En la ecuación cinética anterior (**6.1**), es válido suponer que k_{-1} puede ser considerada despreciable, ya que es altamente improbable que una NP-Au pueda dejar la superficie y así, el proceso de anclaje puede ser considerado quasi-irreversible, dada la fuerte interacción entre el sitio y la NP. Por otra parte, debido a que la cantidad de NPs en la solución es mucho mayor que la cantidad de sitios, considerar que la concentración de NPs es constante durante el experimento, es una muy buena aproximación. Por lo tanto, se puede establecer que el proceso de anclaje de NPs sigue una cinética de pseudo-primer orden (**ec 6.2**)

$$\frac{dS_{NP}(t)}{dt} = \frac{-dS(t)}{dt} = k_1 S(t) \quad \mathbf{ec\ 6.2}$$

donde el número total de sitios $S_T = S(t) + S_{NP}(t)$ es constante, reemplazando $S(t)$ en la **ec 6.2** por $S(t) = S_T - S_{NP}(t)$ se obtiene la **ec 6.3**, luego de integración matemática.

$$S_{NP}(t) = S_T(1 - e^{-k_1 t}) \quad \mathbf{ec\ 6.3}$$

Multiplicando ambos lados de la **ec 6.3** por el área proyectada de una NP, A_{NP} y dividiendo por el área de referencia seleccionada, A_R (en este caso $1\mu\text{m}^2$), la fracción de área ocupada por las NPs puede ser obtenida:

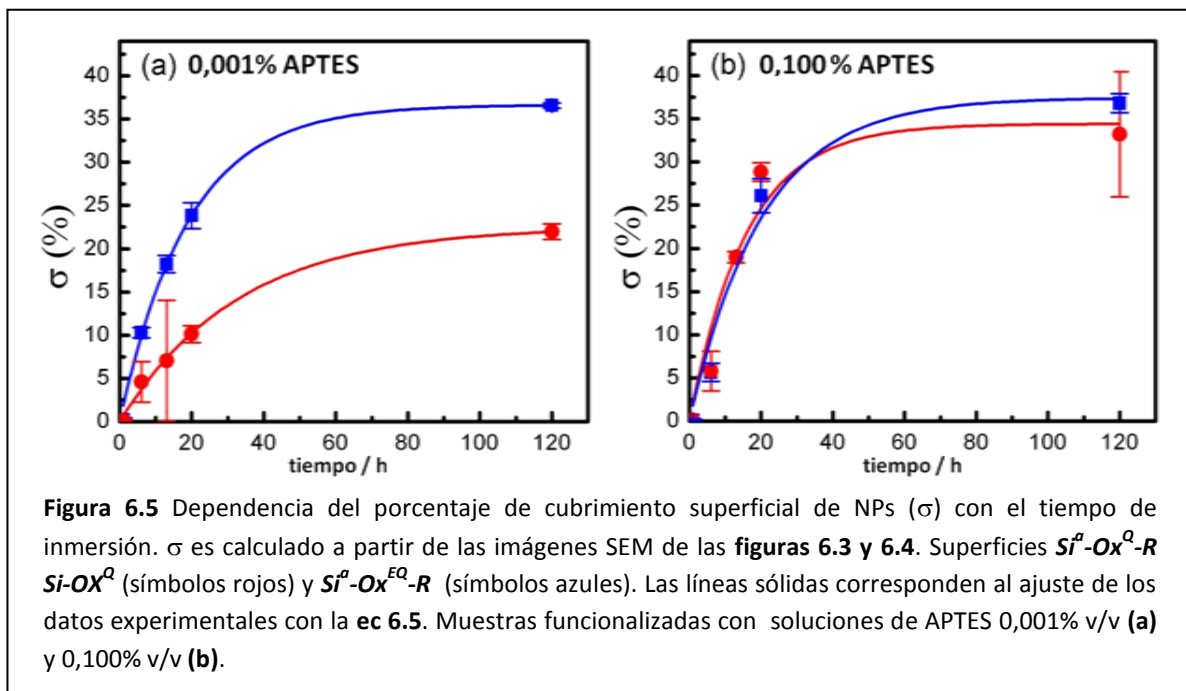
$$f(t) = \frac{A_{NP}S_{NP}}{A_R} = \frac{A_{NP}S_T}{A_R}(1 - e^{-k_1 t}) \quad \mathbf{ec\ 6.4}$$

Debido a que se desea calcular el porcentaje de cubrimiento superficial de NPs, $\sigma(t) = 100 \times f(t)$ bajo la cinética de pseudo-primer orden, la evolución de σ con el tiempo está dada por:

$$\sigma(t) = \sigma_m (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{ec 6.5}$$

donde σ_m es el valor máximo asintóticamente alcanzado a $t \rightarrow \infty$.

Un análisis cuantitativo del cubrimiento superficial de NPs-Au σ fue establecido mediante la relación entre el área geométrica ocupada por las NPs-Au y un área representativa $\sim 25 \mu\text{m}^2$ de la muestra. Este cálculo fue realizado para cada experimento, eligiendo diferentes regiones en la misma muestra de la imagen SEM (**figuras 6.3 y 6.4**). Los resultados para ambas muestras oxidadas luego de la funcionalización con soluciones diluída (0,001% v/v) y concentrada (0,1% v/v) de APTES, a diferentes t_{imm} en la solución coloidal, son mostrados en la **figura 6.5**. Independientemente de la muestra, la dependencia temporal experimental de σ puede ser establecida por la función dada en la **ec 6.5**, corroborando el modelo cinético simple asumido.



A la menor concentración de APTES, el valor de σ_m para la superficie $\text{Si}^{\alpha}\text{-Ox}^{\alpha}\text{-R}$ es alrededor de 68% mayor que para la superficie $\text{Si}^{\alpha}\text{-Ox}^{\alpha}\text{-R}$ (**figura 6.5 (a)**). Este comportamiento puede ser explicado si la densidad superficial de sitios de anclajes, relacionada con los grupos amino terminales en la superficie $\text{Si}^{\alpha}\text{-Ox}^{\alpha}\text{-R}$, es significativamente mayor que en la superficie $\text{Si}^{\alpha}\text{-Ox}^{\alpha}\text{-R}$. En contraste, para la mayor concentración de APTES, las funciones $\sigma(t)$ mostradas en la **figura 6.5 (b)** presentan el mismo comportamiento para ambas superficies.

El comportamiento diferente observado en la cinética de anclaje de las NPs-Au sobre los sustratos modificados con APTES 0,001%, se debe a la diferencia en contenido de los distintos grupos funcionales presentes en la capa orgánica, según si la superficie fue oxidada química o electroquímicamente. Como se muestra en el Capítulo 5, existen notables diferencias en el contenido de los diferentes grupos amino funcionales que contiene la capa de APTES, cuando la funcionalización es realizada con APTES 0,001% v/v, dependiendo del óxido de silicio utilizado. Las superficies de $Si^a-Ox^{EQ}-R$ contienen más grupos $-NH_3^+$ que las superficies de Si^a-Ox^Q-R (figura 5.8 y tabla 5.3) cuando la funcionalización se realiza con APTES 0,001% v/v. Por lo tanto, se podría indicar que en la superficie Si^a-Ox^Q-R hay una menor disponibilidad de grupos amino para el anclaje con las NPs, que en $Si^a-Ox^{EQ}-R$. Mientras que esta “disponibilidad” es la misma para las superficies funcionalizadas con la solución de mayor concentración de APTES, ya que tienen el mismo contenido porcentual de cada grupo amino funcional (figura 5.8 y tabla 5.3).

	APTES 0,001%		APTES 0,100%	
	σ_m	k_1 (h ⁻¹)	σ_m	k_1 (h ⁻¹)
$Si^a-Ox^{EQ}-R$	(37±1)	(0.053±0.003)	(37±4)	(0.05±0.01)
Si^a-Ox^Q-R	(22.5±0.7)	(0.030±0.002)	(34±4)	(0.06±0.02)

Tabla 6.1. Parámetros cinéticos del proceso de anclaje de NPs-Au obtenidos por el ajuste de los datos experimentales en la figura 6.5 con la ec. 6.5, al emplear las superficies $Si-Ox^{EQ}$ y $Si-Ox^Q$ funcionalizadas con soluciones de APTES 0,001 y 0,1 % v/v.

Los parámetros de ajuste de las curvas $\sigma(t)$ de la figura 6.5 son mostrados en la tabla 6.1, para las distintas superficies al ser funcionalizadas con soluciones de APTES de distinta concentración. Como se ha mencionado, cuando $t \rightarrow \infty$, el valor máximo de cubrimiento porcentual σ_m alcanzado es alrededor del 36%, para ambas superficies funcionalizadas con APS, a la mayor concentración de APTES. Además, a la menor concentración de APTES, σ_m para la superficie $Si^a-Ox^{EQ}-R$ alcanza un valor similar (37%) alcanzado con alta concentración de APTES. Mientras que σ_m para la superficie Si^a-Ox^Q-R a la menor concentración de APTES, es aproximadamente 1,6 veces menor (22,5%) que el obtenido con la superficie oxidada electroquímicamente. Otro parámetro que debe ser considerado y que refuerza esta conclusión, es la velocidad inicial v_o , la cual puede ser obtenida analizando la cinética de anclaje de las NPs-Au, a tiempos cortos (ec 6.6).

$$v_o = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_{t \rightarrow 0} = \sigma_m k_1 \quad \text{ec 6.6}$$

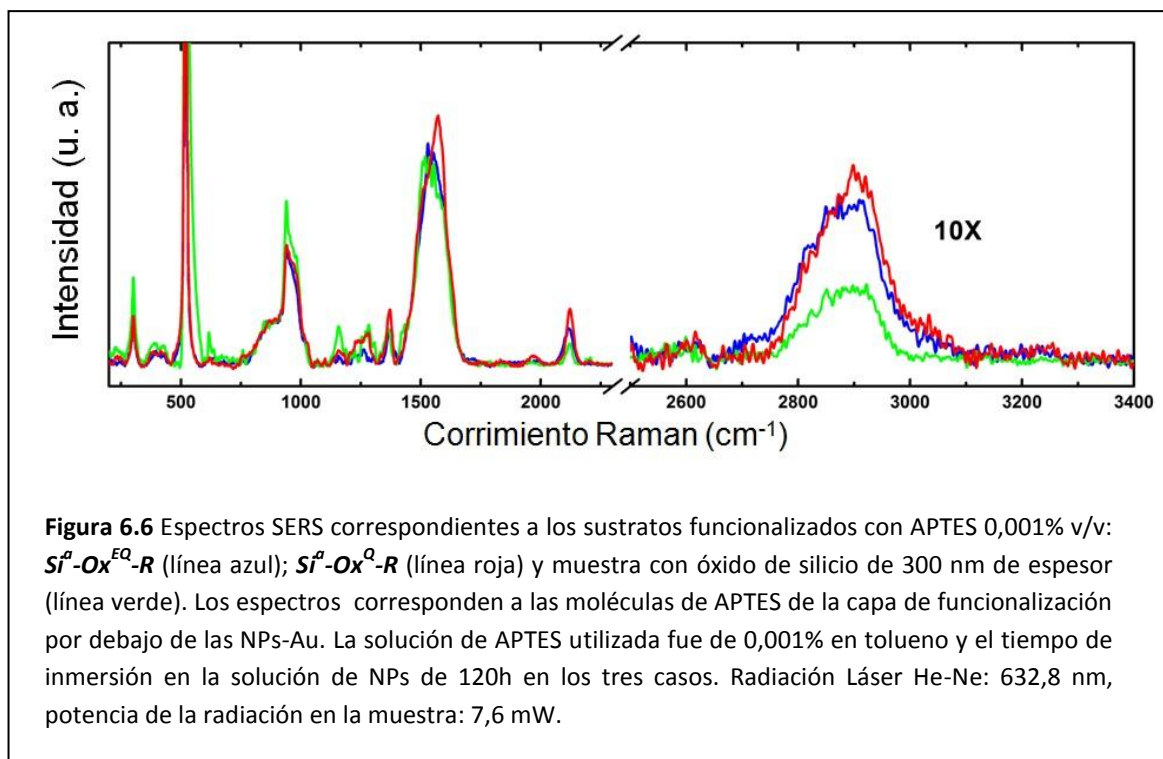
Esta ecuación es obtenida mediante la derivación de la **ec 6.5** en el límite $t \rightarrow 0$. En estas condiciones de tiempos de inmersión muy cortos, se espera una dependencia lineal entre σ y t como se observa en la **figura 6.5**.

Considerando los datos de la **tabla 6.1** para la menor concentración de APTES, los valores de v_0 calculados con la **ec 6.6** son 2,07 y 0,67 h^{-1} para las superficies $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{EQ}}\text{-R}$ y $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{Q}}\text{-R}$, respectivamente. Así, la velocidad inicial de anclaje de NPs es alrededor de 3 veces más rápida para la superficie $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{EQ}}\text{-R}$, efecto que puede estar asociado con la disponibilidad inicial de grupos amino, el que puede ser más importante en las superficies $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{EQ}}\text{-R}$.

6.4 Actividad SERS de las plataformas para la detección de la capa de APTES

Las plataformas con NPs-Au ancladas sobre las superficies oxidadas de silicio mediante el empleo de una capa de APTES, fueron utilizadas como sustratos SERS¹⁴. Los fundamentos básicos del efecto SERS se resumen en el capítulo 2 (sección 2.8) y las generalidades del empleo de sustratos activos SERS, se describen en el capítulo 7 (sección 7.1). Debido a que el efecto SERS incrementa el campo electromagnético predominantemente en las proximidades de las NPs (pocos nanómetros) y de esta manera, las moléculas que se encuentran cercanas a las NPs, pueden ser detectadas con alta sensibilidad. Este efecto permite obtener el espectro Raman de las moléculas de APTES situadas entre la superficie de silicio y las NPs. En la **figura 6.6** se muestra el espectro Raman de las moléculas de APTES en la capa formada sobre los sustratos de $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{EQ}}$ y $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{Q}}$, funcionalizados con APTES 0,001% v/v. En estos experimentos, el tiempo de inmersión de las muestras en la solución de NPs elegido fue 120 h para garantizar que se alcance el máximo cubrimiento superficial (**figura 6.5** y **tabla 6.1**). Además a modo comparativo, se obtuvo el espectro Raman de una superficie de óxido de silicio comercial con un espesor de 300 nm (espectro de color verde en la **figura 6.6**), la cual fue funcionalizada en forma equivalente en la solución de APTES de igual concentración 0,001% v/v, con posterior inmersión en solución de NPs-Au durante 120 h.

Las bandas Raman encontradas a ~ 303 , 520, 940-1010 cm^{-1} , marcadas con asterisco en la **figura 6.6** corresponden a los modos vibracionales del sustrato silicio activos en Raman. En la región del espectro entre 1100 y 1700 cm^{-1} hay una superposición de las señales correspondientes a los iones citrato (molécula que rodea y estabiliza a las NPs-Au, capítulo 6) y de las correspondientes a los grupos -NH_2 y -NH_3^+ (modos tijera y sombrilla) de las moléculas de APTES¹⁷. La región entre 2700 y 3100 cm^{-1} es asignada a los modos vibracionales de los grupos -CH_2 de las moléculas de APTES y ha sido utilizada para comparar la intensidad SERS de los distintos sustratos. Al analizar la zona de frecuencias entre 2700 y 3100 cm^{-1} , se observan dos características principales: primero, hay una gran diferencia entre la muestra del óxido de silicio comercial (300 nm de espesor) respecto a las muestras $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{EQ}}\text{-R}$ y $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{Q}}\text{-R}$, siendo la intensidad SERS mucho mayor para esta última y segundo, no existen diferencias sustanciales en las señales Raman detectadas entre las muestras $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{EQ}}\text{-R}$ y $\text{Si}^{\text{a}}\text{-Ox}^{\text{Q}}\text{-R}$.



La primera característica puede ser explicada teniendo en cuenta la interacción que existe entre el plasmón superficial de las NPs-Au y el silicio. Esta interacción produce un mayor incremento del campo electromagnético en la zona espacial entre las NPs-Au y el silicio. Dicha interacción sólo se produce entre los átomos de silicio sin oxidar (en la plataforma) y las NPs-Au soportadas, por ello cuando el espesor del óxido aumenta, la interacción disminuye ya que aumenta la distancia entre el silicio sin oxidar y las NPs-Au. Otra posibilidad es que las plataformas generadas a partir del óxido comercial tengan menor grado de cubrimiento de NPs. En consecuencia, la superficie del óxido de silicio comercial con NPs-Au presenta menor intensidad SERS, respecto a las superficies $Si^{\text{T}}-Ox^{\text{EQ}}-R$ y $Si^{\text{T}}-Ox^{\text{Q}}-R$. La segunda característica puede resultar sorprendente, ya que como se ha discutido en el capítulo 6, el grado de cubrimiento con NPs, es mayor sobre la superficie $Si^{\text{T}}-Ox^{\text{EQ}}-R$ que sobre la superficie $Si^{\text{T}}-Ox^{\text{Q}}-R$, los valores son 37% y 22,5% respectivamente (**tabla 6.1** y **figura 6.5**). En base a estos resultados, es de esperar que la superficie de $Si^{\text{T}}-Ox^{\text{EQ}}-R$ posea mayor intensidad SERS que la superficie $Si^{\text{T}}-Ox^{\text{Q}}-R$. Sin embargo, en la **figura 6.6** se observa que las intensidades de los espectros SERS para ambas superficies, son aproximadamente iguales. Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta la mayor rugosidad de la superficie $Si^{\text{T}}-Ox^{\text{Q}}$ (**tabla 5.1**), la cual podría estar incrementando el campo electromagnético en la zona entre el silicio y las NPs-Au. Podríamos imaginar entonces, que existe un efecto compensatorio entre dos características que afectan en forma opuesta el efecto SERS. Por un lado, las superficies de $Si^{\text{T}}-Ox^{\text{Q}}$ presentan menor grado de cubrimiento con NPs-Au, lo que produce disminución de la intensificación de la dispersión Raman. Por otro lado, la mayor rugosidad superficial de estas superficies ($Si^{\text{T}}-Ox^{\text{Q}}$) conduce a aumentar el efecto SERS.

6.5 Resumen

La cinética de anclaje de NPs-Au sobre los sustratos $Si^a-Ox^{EQ}-R$ y Si^a-Ox^Q-R , sigue una ley de primer orden. El comportamiento cinético es igual para las superficies funcionalizadas con APTES 0,1% y para la superficie $Si^a-Ox^{EQ}-R$ APTES 0,001%, mientras que para la superficie Si^a-Ox^Q-R APTES 0,001% es diferente, alcanzando un menor grado de cubrimiento.

El comportamiento diferente observado en la cinética de anclaje de las NPs-Au sobre los sustratos para la menor concentración de APTES se debe a la diferencia en contenido de los distintos grupos funcionales presentes en la capa orgánica. En la superficie Si^a-Ox^Q-R hay una menor disponibilidad de grupos amino para el anclaje con las NPs, que en $Si^a-Ox^{EQ}-R$. Mientras que esta “disponibilidad” es la misma para las superficies funcionalizadas con la solución de mayor concentración de APTES, ya que tienen el mismo contenido porcentual de cada grupo amino funcional.

Las superficies de silicio oxidadas química y electroquímicamente y posteriormente funcionalizadas con APTES para el anclaje de NPs-Au, presentan características adecuadas como plataformas SERS. En el presente estudio se ha demostrado que es posible la determinación de las moléculas de APTES que se encuentran entre las NPs-Au y la superficie oxidada de silicio, mediante el análisis de los espectros Raman altamente sensibles de estas superficies.

Referencias

1. Su, Q., Ma, X., Dong, J., Jiang, C. & Qian, W. A reproducible SERS substrate based on electrostatically assisted APTES-functionalized surface-assembly of gold nanostars. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 1873–9 (2011).
2. Damini, a., Usseglio, S., Agostini, G., Bordiga, S. & Zecchina, a. Au Nanoparticles as SERS Probes of the Silica Surface Layer Structure in the Absence and Presence of Adsorbates. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4932–4936 (2008).
3. Spadavecchia, J., Prete, P., Lovergine, N., Tapfer, L. & Rella, R. Au nanoparticles prepared by physical method on Si and sapphire substrates for biosensor applications. *J. Phys. Chem. B* **109**, 17347–9 (2005).
4. Kajiura, M., Nakanishi, T., Iida, H., Takada, H. & Osaka, T. Biosensing by optical waveguide spectroscopy based on localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles used as a probe or as a label. *J. Colloid Interface Sci.* **335**, 140–5 (2009).
5. Bar, G., Rubin, S., Cutts, R. W., Taylor, T. N. & Zawodzinski, T. A. Dendrimer-Modified Silicon Oxide Surfaces as Platforms for the Deposition of Gold and Silver Colloid Monolayers: Preparation Method, Characterization, and Correlation between Microstructure and Optical Properties. *Langmuir* **12**, 1172–1179 (1996).

6. Taue, S., Nishida, K., Sakaue, H. & Takahagi, T. Immobilization of Gold Nanoparticles on Silanized Substrate for Sensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance. *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.* **5**, 74–79 (2007).
7. Nath, N. & Chilkoti, A. Label-free biosensing by surface plasmon resonance of nanoparticles on glass: optimization of nanoparticle size. *Anal. Chem.* **76**, 5370–8 (2004).
8. Harnisch, J. A., Pris, A. D. & Porter, M. D. Attachment of Gold Nanoparticles to Glassy Carbon Electrodes via a Mercaptobenzene Film. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5829–5830 (2001).
9. Sheffer, M. & Mandler, D. Control of locally deposited gold nanoparticle on polyaniline films. *Electrochim. Acta* **54**, 2951–2956 (2009).
10. Arafat, A. *et al.* Covalent biofunctionalization of silicon nitride surfaces. *Langmuir* **23**, 6233–44 (2007).
11. Zhang, Z. & Wu, Y. NaBH₄-induced assembly of immobilized Au nanoparticles into chainlike structures on a chemically modified glass surface. *Langmuir* **27**, 9834–42 (2011).
12. Scarpettini, A. F. & Bragas, A. V. Coverage and aggregation of gold nanoparticles on silanized glasses. *Langmuir* **26**, 15948–53 (2010).
13. Shirman, T., Kaminker, R., Freeman, D. & van der Boom, M. E. Halogen-bonding mediated stepwise assembly of gold nanoparticles onto planar surfaces. *ACS Nano* **5**, 6553–63 (2011).
14. Klug, J., Pérez, L. A., Coronado, E. A. & Lacconi, G. I. Chemical and Electrochemical Oxidation of Silicon Surfaces Functionalized with APTES: The Role of Surface Roughness in the AuNPs Anchoring Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **117**, 11317–11327 (2013).
15. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55 (1951).
16. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **330**, 377–445 (1908).
17. Aureau, D. *et al.* Controlled Deposition of Gold Nanoparticles on Well-Defined Organic Monolayer Grafted on Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14180–14186 (2010).

Capítulo 7

Superficies de silicio como plataformas activas para SERS

7.1 Generalidades de superficies activas para SERS

La dispersión Raman ocurre durante la colisión inelástica de los fotones de radiación en la región del visible con las moléculas. En este proceso de dispersión, los fotones pueden ganar o perder energía desde las moléculas. Un cambio en la energía del fotón debe producir un cambio en la frecuencia $\Delta\nu = \Delta E/h$ que resulta de los fotones dispersados $h\nu_s$, desplazados de la frecuencia relativa a los fotones de la radiación incidente $h\nu_L$ por la energía de las vibraciones moleculares características $h\nu_M$. Por lo tanto, un espectro Raman comprende varias líneas Raman generadas por la dispersión proveniente de las diferentes vibraciones moleculares y así, provee la huella digital vibracional de una molécula. La potencia de la señal dispersada de una línea Raman depende de la intensidad de excitación y de la sección eficaz Raman, donde ésta es determinada por la derivada de la polarizabilidad de la vibración molecular.

La dispersión Raman es un efecto muy débil. Las secciones eficaces Raman típicas tienen valores entre 10^{-30} y 10^{-25} cm²/molécula, con los valores mayores ocurriendo sólo bajo condiciones favorables para la resonancia Raman, cuando la radiación de excitación corresponde a la energía de transición electrónica en la molécula. Por comparación, la espectroscopía de fluorescencia incluye secciones eficaces efectivas mayores, entre 10^{-17} y 10^{-16} cm². Con el fin de obtener una velocidad adecuada de conversión desde los fotones del láser de excitación a los fotones dispersados Raman, las pequeñas secciones eficaces Raman requieren de un número muy grande de moléculas. De esta manera, la espectroscopía Raman ha sido considerada en general, como una técnica útil para el análisis estructural en vez de un método para la detección ultra-sensible de trazas o aún, como una herramienta para el análisis de una única molécula de prueba. Sin embargo, los efectos espectroscópicos pueden ser fuertemente exaltados cuando el proceso ocurre en la proximidad inmediata de las superficies de metales y nanoestructuras, debido al acoplamiento con los plasmones superficiales de las mismas.¹⁻³

El efecto de intensificación de la dispersión Raman por la superficie⁴⁻⁸ (SERS, del inglés: Surface Enhanced Raman Scattering) se produce cuando las moléculas se encuentran adsorbidas sobre superficies nanoestructuradas, nanopartículas o electrodos de metales nobles con elevado grado de rugosidad; siendo actualmente una de las técnicas microanalíticas de detección específica más sensible. En los últimos años, la espectroscopía SERS ha sido intensamente empleada para la biodetección (de proteínas, polipéptidos, DNA, y otras biomoléculas) mediante la utilización de nanopartículas de oro y de plata funcionalizadas⁹⁻¹⁶. El efecto SERS resulta de la combinación de dos mecanismos principales:¹⁷⁻²⁰ el mecanismo electromagnético y el mecanismo químico. La intensificación electromagnética involucra la excitación de los plasmones superficiales

sobre las estructuras metálicas, mientras que el incremento químico considera la formación de un complejo de transferencia de carga entre el metal y el analito. Existen diferentes tipos de sustratos activos para SERS que varían desde metales puros hasta metales nanoestructurados soportados en una plataforma, los metales utilizados son principalmente oro y plata.²¹⁻²⁵

En el presente capítulo se estudia la aplicación de sustratos activos SERS de silicio con nanopartículas de plata electrodepositadas²⁶ para la detección de moléculas sonda (Rodamina 6G y B) y de una monocapa de lípidos transferida mediante la técnica de Langmuir-Blodgett.

7.2 Superficies de Silicio con partículas de plata electrodepositadas para plataformas SERS

Con el objetivo de obtener plataformas de activas SERS conteniendo estructuras de plata, se realizaron experimentos de electrodeposición de nanopartículas metálicas sobre superficies de silicio hidrogenado a partir de soluciones acuosas de **(I)** AgClO_4 en KClO_4 y **(II)** AgNO_3 en H_2SO_4 .

7.2.1 Características generales de los sustratos de silicio y las soluciones empleadas.

En estos experimentos se emplearon las superficies de silicio de bajo dopado Si^b (n-Silicio (111) dopadas con fósforo y resistividad 1-20 Ω cm). Estas superficies fueron sometidas a un pretratamiento de limpieza de oxidación química (SC1) y una etapa de hidrogenación en solución de buffer $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ (capítulo 2, sección 2.2). Luego de la etapa final de hidrogenación, las superficies $\text{Si}^b\text{-H}$ presentan un alto grado de hidrofobicidad, indicativo de la efectividad del proceso. La electrodeposición de partículas de Ag fue realizada considerando dos sistemas electroquímicos diferentes:

- (I)** Empleando un diseño de celda de teflón, con el electrodo de silicio como fondo de la misma (área geométrica = 0,42 cm^2), con un alambre de Pt y un alambre de Ag, como electrodos auxiliar y de referencia (cuasi-referencia), respectivamente, empleando KClO_4 0,1 M + AgClO_4 1,0 mM como electrolito.
- (II)** Mediante el empleo de una celda electroquímica convencional de vidrio para tres electrodos, donde el electrodo de silicio es incluido en un soporte de teflón (área geométrica = 0,179 cm^2), con una lámina de Pt y un electrodo de calomel saturado como electrodos auxiliar y de referencia, respectivamente, en un electrolito de H_2SO_4 0,1 M + AgNO_3 1,0 mM.

7.2.2 Caracterización electroquímica de las superficies de $\text{Si}^b\text{-H}$ en soluciones de KClO_4 y H_2SO_4 en ausencia y presencia de iones Ag^+

En la **figura 7.1** se presentan las respuestas j/E potenciodinámicas de las superficies de $\text{Si}^b\text{-H}$ en soluciones de KClO_4 0,1 M **(a)** y en H_2SO_4 0,1 M **(b)**. Las curvas en color negro corresponden a los voltamperogramas registrados en ausencia de iones plata, mientras que en rojo se distinguen los correspondientes a soluciones conteniendo iones plata. La respuesta j/E para las superficies $\text{Si}^b\text{-H}$ en ambos electrolitos en ausencia de iones plata, sólo presenta un aumento de corriente catódica debido a la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Por otro lado, la respuesta j/E en

7- Superficies de silicio como plataformas activas para SERS

ambos electrolitos en presencia de iones Ag^+ , muestra varios picos de corriente catódica relacionados con la deposición de plata sobre distintos sitios superficiales (**figura 7.1**), superpuestos sobre la corriente de desprendimiento de hidrógeno.

Los voltamperogramas de las superficies $\text{Si}^b\text{-H}$ en la solución (I) (KClO_4 0,1 M + AgClO_4 1,0 mM) presentan dos máximos de corriente catódica de deposición de plata, el primero a -0,45 V vs Ag/Ag^+ (0,15 V vs SCE) y el segundo a -0,80 V vs Ag/Ag^+ (0,50 V vs SCE) (**figura 7.1 (a)**), el potencial de circuito abierto (OCP) es de 0,0 V vs Ag/Ag^+ (0,3 V vs SCE). Mientras que los voltamperogramas de las superficies $\text{Si}^b\text{-H}$ en la solución (II) (H_2SO_4 0,1 M + AgNO_3 1mM) presentan tres picos de corriente catódica de deposición de plata, el primero a -0,23 V vs SCE, el segundo a -0,75 V vs SCE y el tercero a $\sim -1,1$ V vs SCE (**figura 7.1 (b)**), siendo el OCP 0,0 V vs SCE.

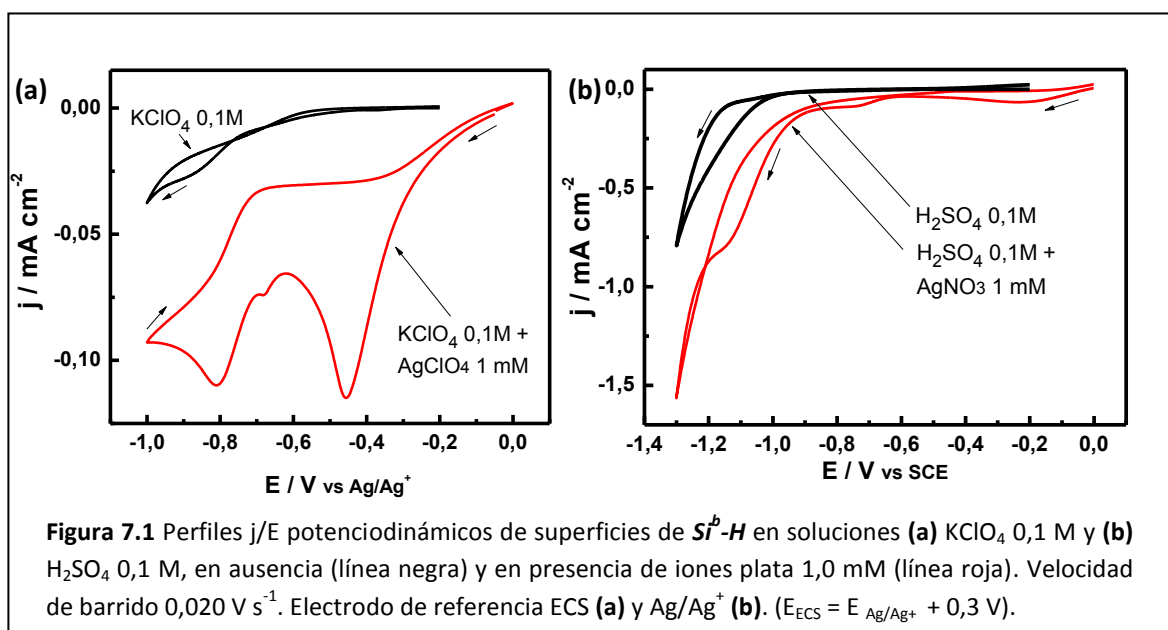


Figura 7.1 Perfiles j/E potenciodinámicos de superficies de $\text{Si}^b\text{-H}$ en soluciones (a) KClO_4 0,1 M y (b) H_2SO_4 0,1 M, en ausencia (línea negra) y en presencia de iones plata 1,0 mM (línea roja). Velocidad de barrido $0,020 \text{ V s}^{-1}$. Electrodo de referencia ECS (a) y Ag/Ag^+ (b). ($E_{\text{ECS}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + 0,3 \text{ V}$).

En base a estos resultados se estudiaron distintas estrategias experimentales para la electrodeposición de cristalitas de Ag, es decir, la aplicación de distintos programas potencial-tiempo empleando ambos electrolitos sobre los sustratos de silicio hidrogenados, a fin de seleccionar el mejor sustrato ($\text{Si}^b\text{-AgNPs}^{\text{EQ}}$) activo SERS.

7.2.3 Electrodeposición de Ag sobre superficies de $\text{Si}^b\text{-H}$ en solución de KClO_4 0,1M + AgClO_4 1,0 mM y actividad SERS

Al emplear la solución (I), se obtuvieron cristalitas de Ag electrodepositadas mediante la aplicación de cinco programas diferentes potencial-tiempo (**figura 7.2**). La forma, tamaño y distribución de las cristalitas obtenidas se analizó mediante imágenes SEM, a través del cálculo de los respectivos histogramas de distribución de tamaños (**figura 7.2**). Es importante destacar que en todos los casos, las cristalitas tienen forma de poliedros y no se encuentran agregadas. En la determinación estadística de distribución de dimensiones de las cristalitas de Ag, solamente se consideraron aquellas partículas cuyas áreas son superiores a las de una partícula de 25 nm de radio (suponiendo un área circular).

7- Superficies de silicio como plataformas activas para SERS

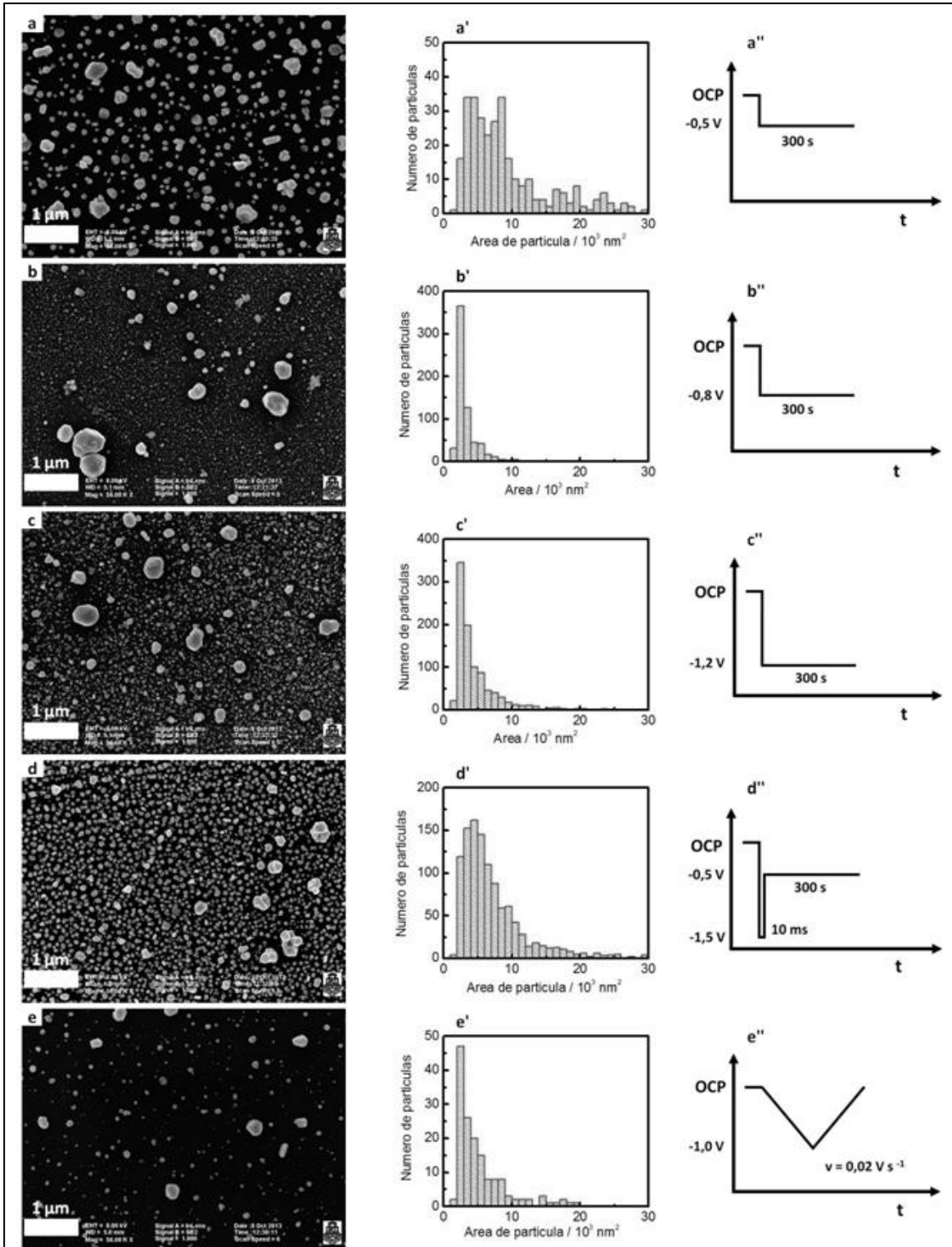


Figura 7.2 Imágenes SEM con histogramas de distribución del tamaño de partículas y programas potencial-tiempo aplicados para la electrodeposición de Ag sobre la superficie Si^{H} -H en la solución (I). El potencial aplicado en los programas es medido vs. electrodo de referencia Ag/Ag .

7- Superficies de silicio como plataformas activas para SERS

Las características de los sustratos Si^b -AgNPs^{Eq} resultantes luego de aplicar los programas potencial-tiempo mostrados en la **figura 7.2** son presentadas a continuación. Al realizar la comparación del tamaño de las partículas se considera el máximo valor en el histograma y se calcula el radio, considerando que las partículas son circulares.

- Pulso a -0,5 V 300s:* Pulso de potencial desde OCP hasta -0,5 V vs. Ag/Ag⁺ durante 300 s (**figura 7.2 a''**). Amplia polidispersión en el tamaño de las cristalitas, población mayoritaria con dimensiones promedio $5-9 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (radio 40-53 nm). Escasa cantidad de partículas.
- Pulso a -0,8 V 300s:* Pulso de potencial desde OCP hasta -0,8 V vs. Ag/Ag⁺ durante 300 s (**figura 7.2 b''**). Este es el programa de potencial con el que se obtiene la distribución de tamaños más monodispersa, aunque la plataforma incluye algunas partículas de gran dimensión. La población mayoritaria del tamaño de las partículas es $3 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (radio 31 nm). Gran cantidad de partículas.
- Pulso a -1,2 V 300s:* Pulso de potencial desde OCP hasta -1,2 V vs. Ag/Ag⁺ durante 300 s (**figura 7.2 c''**). Distribución de tamaños relativamente monodispersa. La población mayoritaria del tamaño es $3 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (radio 31 nm). Gran cantidad de partículas.
- Doble pulso:* Doble pulso de potencial, primero a -1,5 V vs Ag/Ag⁺ durante 10 ms y segundo a -0,5 V vs. Ag/Ag⁺ durante 300 s (**figura 7.2 d''**). Distribución de tamaños relativamente monodispersa, presenta alguna partículas grandes. La población mayoritaria del tamaño es $5 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (con radio de 40 nm, suponiendo área circular). Gran cantidad de partículas.
- CV:* Barrido triangular de potencial desde el valor inicial del OCP (0,0 V vs Ag/Ag⁺) hacia potenciales catódicos hasta -1,0 V vs Ag/Ag⁺ y luego retorno a OCP, a una velocidad de barrido de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ (**figura 7.2 e''**). La población evidencia cierta polidispersión de tamaños. Población mayoritaria de tamaño en $3 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (radio 31 nm). Escasa cantidad de partículas.

En la **tabla 7.1** se presenta el grado de cubrimiento superficial de las partículas de Ag depositadas, al utilizar los distintos programas de potencial-tiempo. Los programas de [CV] y [Pulso a -0,5 V 300s] aplicados, muestran menores porcentajes de cubrimiento de partículas, siendo el primero el más bajo, como se observa en las imágenes SEM (**figura 7.2**). Los otros programas de pulso simple de potencial resultan en un porcentaje mayor de partículas del 31%, mientras que el programa de [Doble Pulso] posee el mayor porcentaje de cubrimiento con 41,7 %.

Programa de potencial	% área cubierto por partículas de Ag
<i>Pulso -0,5V 300s</i>	19,4
<i>Pulso -0,8V 300s</i>	32,2
<i>Pulso -0,12V 300s</i>	31,3
<i>Doble pulso</i>	41,7
<i>CV</i>	6,8

Tabla 7.1 Porcentaje de área cubierta de la superficie de silicio con las partículas de Ag, para los distintos programas de potencial-tiempo en la electrodeposición realizada con la solución (I). Datos calculados a partir de resultados mostrados en la **figura 7.2**.

Las plataformas conteniendo las partículas de Ag fueron luego caracterizadas por espectroscopía Raman a fin de establecer la mayor efectividad en la dispersión Raman y obtener así, la plataforma óptima para la detección de analitos. El efecto SERS sobre los sustratos Si^b - $AgNPs^{EQ}$ fue verificado con la molécula de prueba **Rodamina 6G** (Rod6G) empleando radiación láser de 514,5 nm. En estos experimentos se utilizó una solución acuosa de Rod6G 1×10^{-3} M y una gota de la misma fue depositada (60 segundos) sobre las obleas de silicio, permitiendo el secado antes de registrar los espectros. En la **figura 7.3** se muestran los espectros Raman de Rod6G adsorbida sobre los distintos sustratos (con distintos programas de potencial-tiempo), siendo el espectro del blanco, Rod6G sobre Si^b -H, que muestra la señal del silicio a 516 cm^{-1} y no presenta ninguna señal de la rodamina.

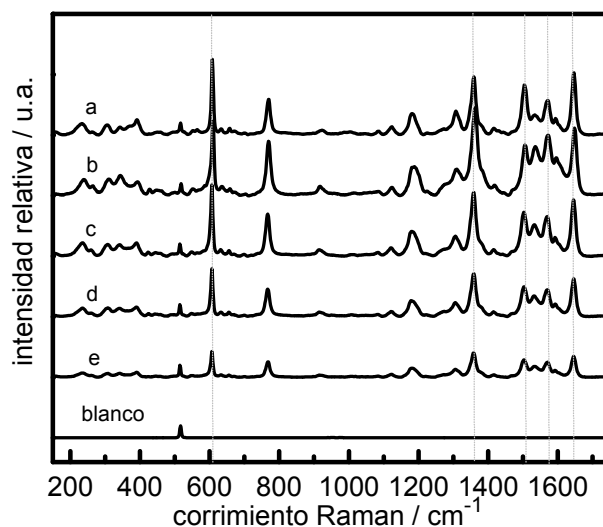


Figura 7.3 Espectros SERS de Rod6G sobre los sustratos Si^b - $AgNPs^{EQ}$ obtenidos según los programas de potencial-tiempo: *Pulso a -0,5 V 300s (a)*, *Pulso a -0,8 V 300s (b)*, *Pulso a -1,2 V 300s (c)*, *Doble pulso (d)*, *CV (e)* y además, el blanco de Rod6G sobre Si^b -H. Todos los espectros fueron corregidos por la línea de base y se normalizaron con la señal del silicio (516 cm^{-1}).

7- Superficies de silicio como plataformas activas para SERS

Las señales SERS observadas a 1362, 1506, 1572 y 1648 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones del estiramiento C-C en anillos aromáticos de la molécula de Rod6G de acuerdo a la bibliografía de SERS de Rod6G.²⁷⁻³¹ Los sustratos **Si^b-AgNPs^{EQ}** que presentan mayor exaltación Raman de la Rod6G son los que corresponden a los programas de pulsos simples, espectros **a, b** y **c** de la **figura 7.3**. Resultado que es razonable, ya que la velocidad de nucleación y crecimiento de las cristalitas de Ag sobre estas superficies puede ser mejor controlada con estos programas, como ha sido demostrado.³² A fin de realizar la elección del sustrato con mayor capacidad para el efecto SERS, se seleccionó la banda a 1648 cm^{-1} para el análisis espectral. La zona específica del espectro correspondiente utilizada para el cálculo de los factores de incremento SERS por la superficie F_{SERS} , se muestra en la **figura 7.4 (a)**. El cálculo de F_{SERS} se efectúa a partir de la ecuación 7.1:

$$F_{SERS} = \frac{\left(\frac{I_m}{C_m}\right)}{\left(\frac{I_{ref}}{C_{ref}}\right)} \quad \text{ec 7.1}$$

donde I_m y I_{ref} representan las intensidades Raman de la banda a 1648 cm^{-1} de la R6G para la muestra de interés y de referencia, respectivamente. Mientras que C_m y C_{ref} representan las concentraciones de R6G correspondientes sobre estos sustratos. Debido a que la concentración de la solución de rodamina es la misma para todos los sustratos, se puede considerar en este caso que $C_m = C_{ref} = 1 \cdot 10^{-3}$ M, la expresión del factor de incremento relativo en la **ec 7.1** se simplifica:

$$F_{SERS} = \frac{I_m}{I_{ref}} \quad \text{ec 7.2}$$

El sustrato de referencia elegido es la plataforma resultante al aplicar el *Pulso a -0,5 V 300s*, ya que presenta la mayor intensidad de la banda a 1648 cm^{-1} **figura 7.4 (a)**. En la **figura 7.3 (b)** se muestran los factores de incremento para los sustratos **Si^b-AgNPs^{EQ}** (calculados a partir de la **ec. 7.2**), para los distintos programas de potencial-tiempo utilizados. Los sustratos de pulso simple presentan los mayores factores de incremento, siendo el mejor sustrato activo SERS el obtenido mediante el *Pulso a -0,5 V 300s*. En base a los resultados de incremento SERS, se puede postular que el porcentaje de cubrimiento de la superficie con cristalitas de Ag no es el factor determinante del desempeño como plataforma activa SERS, ya que el programa de potencial *Pulso a -0,5 V 300s* con mayor incremento, es uno de los que presenta menor porcentaje de cubrimiento (**tabla 7.1**). Respecto a la influencia del tamaño de las partículas en el incremento SERS, no se ha observado una tendencia clara. Por esta razón se continuaron los experimentos de deposición de Ag mediante la aplicación del pulso de potencial-tiempo con mayor incremento SERS, *Pulso -0,5 V 300s*, y se analizó la influencia en la actividad SERS al modificar el tiempo del pulso de deposición. En la **figura 7.5** se muestran las imágenes SEM con los histogramas de distribución de tamaños y los programas potencial-tiempo aplicados de los sustratos **Si^b-AgNPs^{EQ}** con duración del pulso a -0,5V vs Ag/Ag⁺ de 100, 300 y 500 s (**a b** y **c**, respectivamente). Los sustratos obtenidos con 100 y 500 s de pulso tienen menos partículas, pero de mayor tamaño en comparación con aquellos del pulso de 300s (*Pulso a -0,5 V 300s*). El porcentaje de cubrimiento del área con las partículas de Ag aumenta al incrementar el tiempo del pulso (**tabla 7.2**).

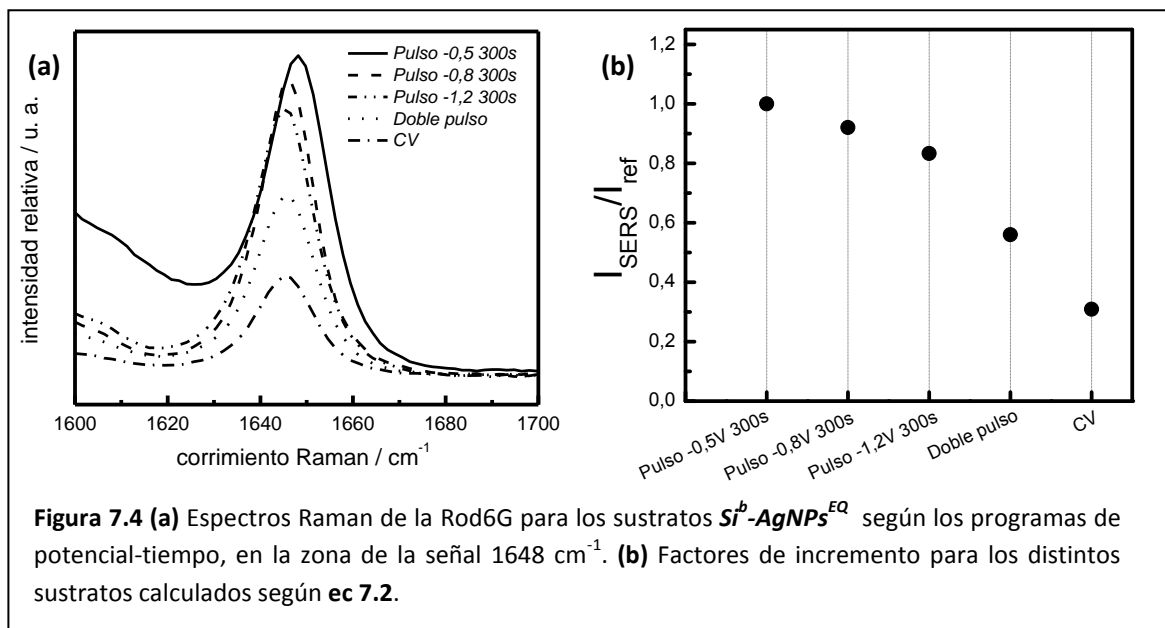


Figura 7.4 (a) Espectros Raman de la Rod6G para los sustratos $\text{Si}^b\text{-AgNPs}^{\text{EQ}}$ según los programas de potencial-tiempo, en la zona de la señal 1648 cm^{-1} . (b) Factores de incremento para los distintos sustratos calculados según ec 7.2.

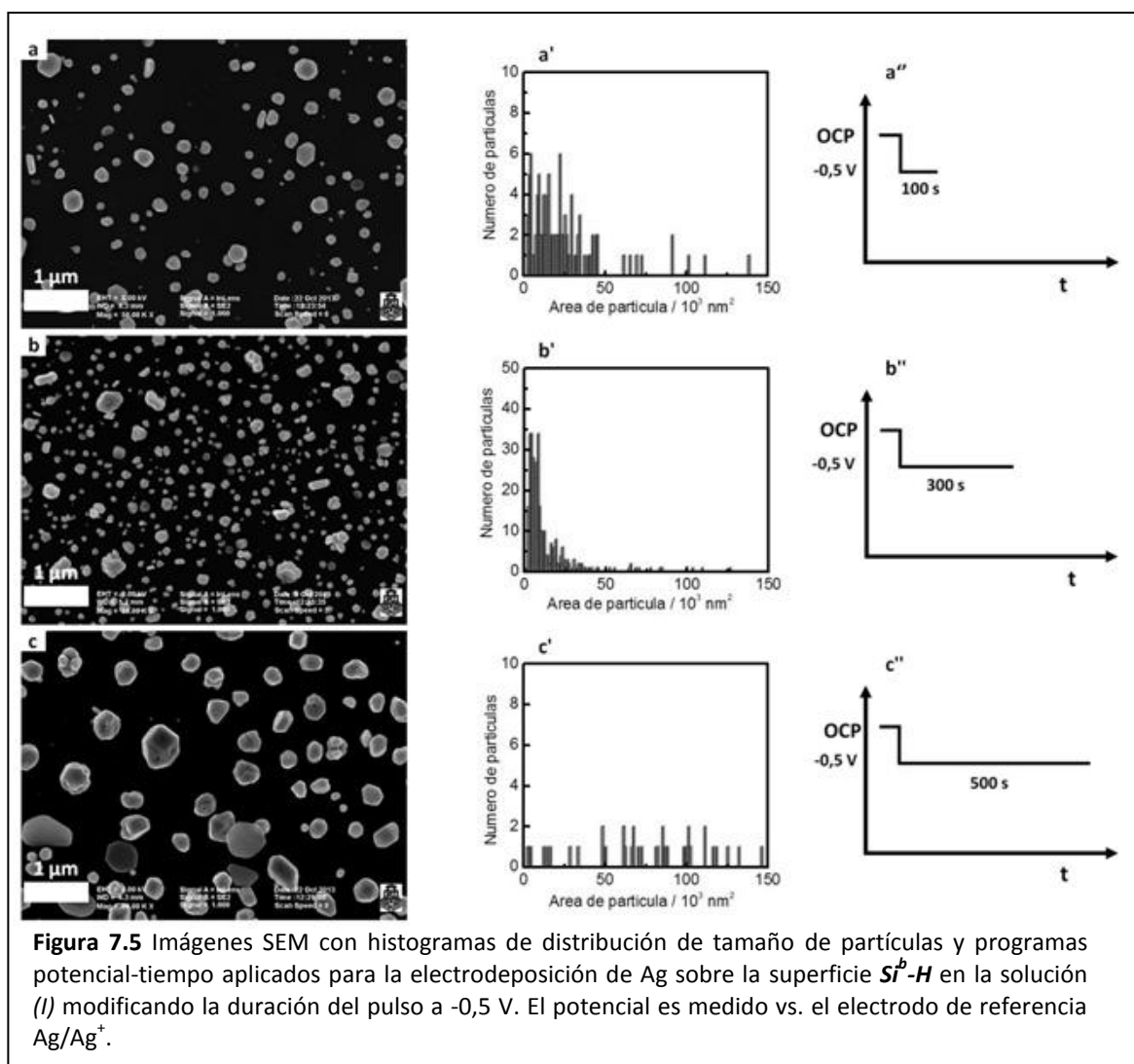


Figura 7.5 Imágenes SEM con histogramas de distribución de tamaño de partículas y programas potencial-tiempo aplicados para la electrodeposición de Ag sobre la superficie $\text{Si}^b\text{-H}$ en la solución (I) modificando la duración del pulso a -0,5 V. El potencial es medido vs. el electrodo de referencia Ag/Ag^+ .

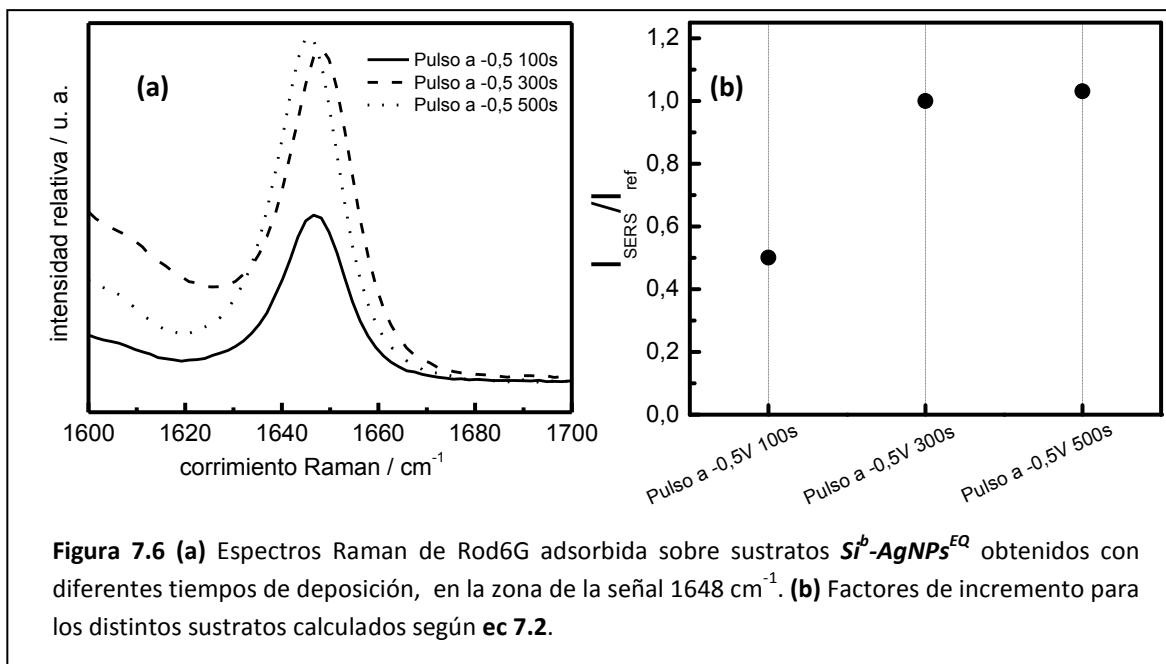
7- Superficies de silicio como plataformas activas para SERS

Programa de potencial	% área cubierto por partículas de Ag
<i>Pulso -0,5V 100s</i>	12,8
<i>Pulso -0,5V 300s</i>	19,4
<i>Pulso -0,5V 500s</i>	22,4

Tabla 7.2 Porcentaje de área de la superficie de silicio cubierta con las partículas de Ag depositadas con la solución (I) y los distintos programas de potencial-tiempo mostrados en la **figura 7.5**.

La actividad SERS de estas plataformas con pulsos a -0,5 V con diferente duración se comparó utilizando la banda a 1648 cm^{-1} del espectro Raman de la Rod6G. Mediante la **ec 7.2** se calculó el factor de incremento considerando como intensidad de referencia, la obtenida del sustrato obtenido con el *Pulso a -0,5 V 300s*. En la **figura 7.6 (a)** se muestra la zona del espectro de la Rod6G con la banda a 1648 cm^{-1} registrada sobre las tres plataformas y en la **figura 7.6 (b)**, se representan los respectivos factores de incremento.

Las plataformas obtenidas con el pulso a -0,5 V durante 100 s presentan la mitad de incremento SERS respecto a aquellas del pulso de 300 s, mientras que los sustratos depositados con el pulso durante 500 s presentan un incremento SERS ligeramente superior al pulso de 300 s. El aumento del tiempo del pulso hasta 500 s proporción aumento del tamaño de las cristalitas de Ag, incrementando el valor de la intensidad SERS. El sustrato más activo SERS es el obtenido con el *Pulso a -0,5 V 500s*, ya que presenta la mayor intensidad de la banda a 1648 cm^{-1} de la Rod6G.



7.2.4 Electrodeposición de Ag sobre superficies de $\text{Si}^b\text{-H}$ en solución de H_2SO_4 0,1 M + AgNO_3 1,0 mM y actividad SERS

Cuando se utilizó la solución (II) para la deposición electroquímica de cristalitas de Ag sobre silicio, se aplicaron cinco programas diferentes de potencial-tiempo (**figura 7.7**), con una metodología equivalente al análisis realizado en la sección 7.2.3. La forma y tamaño de las cristalitas de Ag obtenidas (en este caso, más esféricas que en el electrolito (I)), se analizó a partir de las imágenes SEM y los respectivos histogramas de distribución de tamaños (**figura 7.7**), considerando sólo aquellas partículas con áreas superiores a las de una partícula de 25 nm de radio (suponiendo un área circular).

Las características de los sustratos $\text{Si}^b\text{-AgNPs}^{\text{EQ}}$ obtenidas aplicando los programas de potencial-tiempo mostrados en la **figura 7.7** (con el electrolito (II)) son:

- Pulso a -0,8 V 60s:* Pulso de potencial desde OCP hasta -0,8 V vs SCE durante 60 s (**figura 7.7 a''**). Distribución de tamaños relativamente monodispersa, la población mayoritaria del tamaño de partículas es $3 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (radio de 31 nm). Gran cantidad de partículas.
- Pulso a -0,8 V 300s:* Pulso de potencial desde OCP hasta -0,8 V vs SCE durante 300 s (**figura 7.7 b''**). Es el programa de potencial con la distribución de tamaños más monodispersa, la población mayoritaria del tamaño de partículas es $3 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (radio de 31 nm). Gran cantidad de partículas.
- CV doble:* Dos barridos triangulares de potencial sucesivos, partiendo del valor de OCP (0,0 V vs SCE) hacia potenciales catódicos hasta -1,3 V vs SCE y luego retorno a OCP con una velocidad de barrido de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ (**figura 7.7 c''**). Distribución de tamaños relativamente monodispersa. La población mayoritaria del tamaño es $3 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (radio de 31 nm). Gran cantidad de partículas.
- Pulso a -0,5 V 300s:* Pulso de potencial desde OCP hasta -0,5 V vs SCE durante 300 s (**figura 7.7 d''**). Elevada polidispersión de tamaños, presenta algunas partículas agregadas y muy grandes. La población mayoritaria del tamaño es $3 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (radio de 31 nm). Poca cantidad de partículas.
- Doble pulso:* Doble pulso de potencial, primero a -1,25 V vs SCE durante 100 ms y segundo a -0,1 V vs SCE durante 300 s (**figura 7.7 e''**). Cierta polidispersión de tamaños, presenta partículas grandes. La población mayoritaria del tamaño es $3 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (radio de 31 nm). Escasa cantidad de partículas.

7- Superficies de silicio como plataformas activas para SERS

Todos los histogramas de tamaño de partículas presentan el máximo en $3 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ (figura 7.7), lo que no implica que todos tengan la misma distribución de tamaños de partículas.

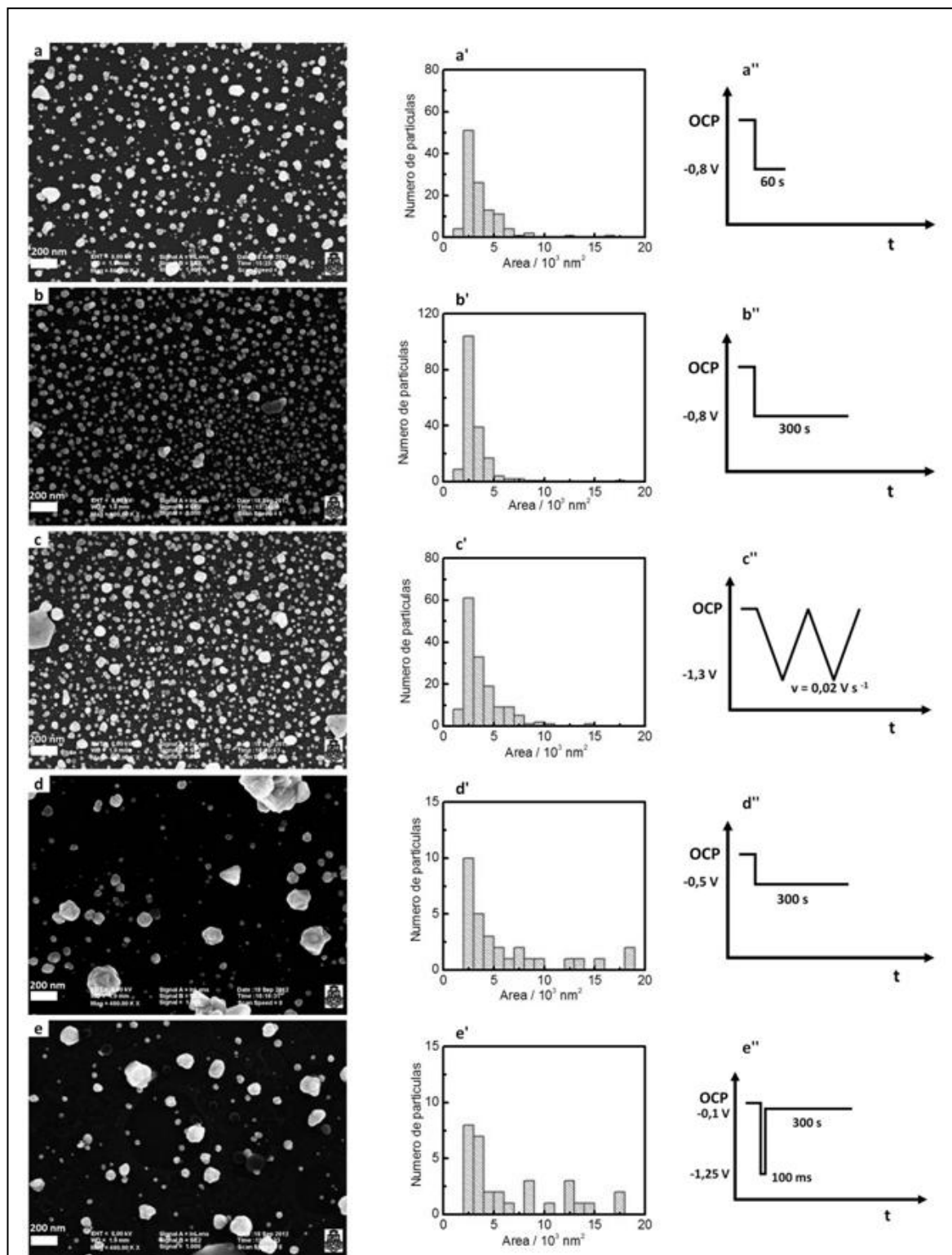


Figura 7.7 Imágenes SEM con histogramas de distribución del tamaño de partículas y programas potencial-tiempo de electrodeposición sobre $\text{Si}^b\text{-H}$ en la solución (II). El potencial aplicado en los programas está medido vs el electrodo de referencia SCE.

En la **tabla 7.3** se presenta el grado de cubrimiento superficial con las partículas de Ag depositadas al utilizar los distintos programas de potencial-tiempo. Los programas de *Pulso a -0,5 V 300s* y *Doble pulso* presentan los menores porcentajes de cubrimiento de partículas, mientras que los programas de *Pulso a -0,8 V 300s* y *CV* presentan los mayores porcentajes de cubrimientos (**figura 7.7**).

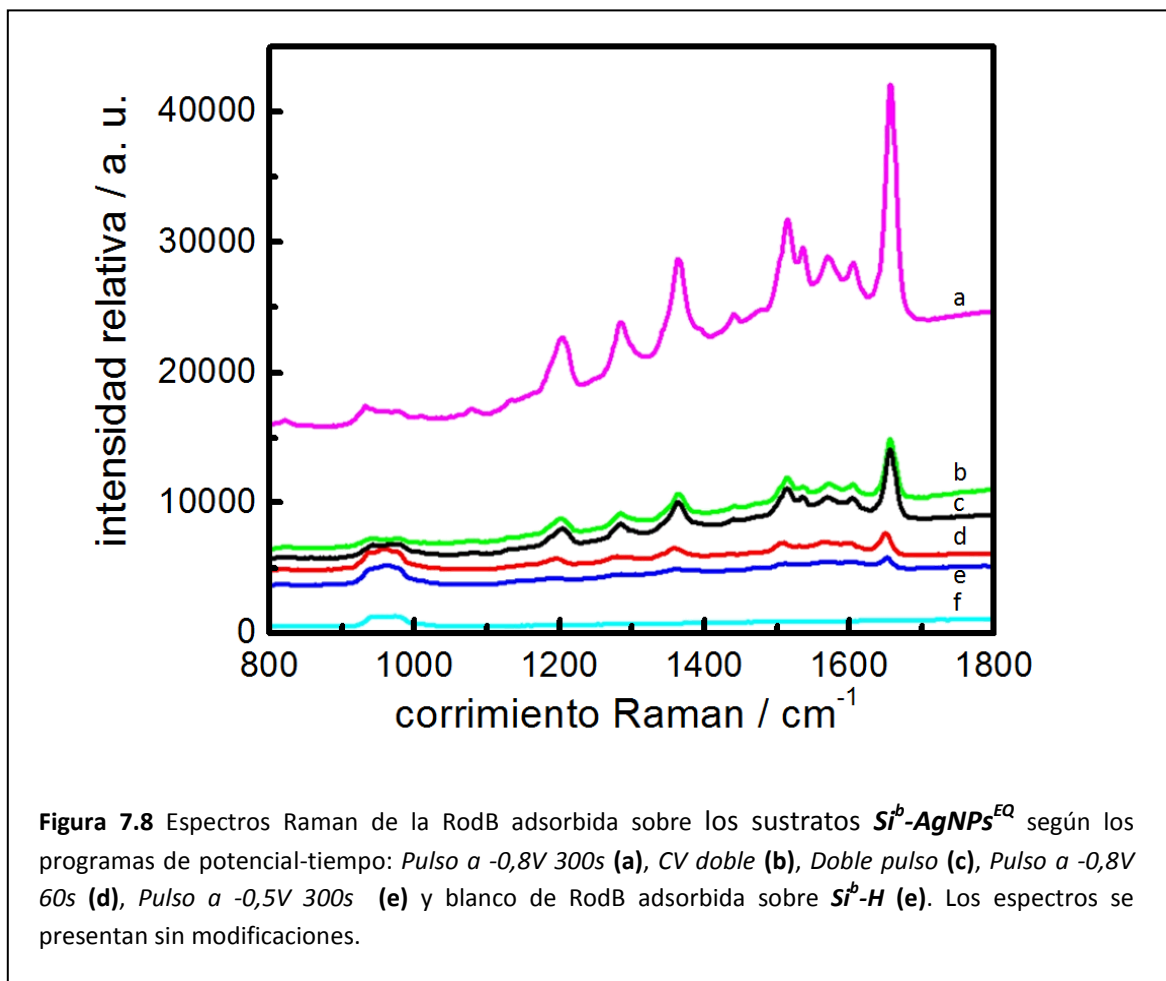
Programa de potencial	% área cubierto por partículas de Ag
<i>Pulso -0,8V 60s</i>	16,8
<i>Pulso -0,8V 300s</i>	26,2
<i>CV doble</i>	26,5
<i>Pulso -0,5V 300s</i>	8,2
<i>Doble pulso</i>	7,8

Tabla 7.3 Porcentaje de área de la superficie de silicio cubierta con las partículas de Ag, para los distintos programas de potencial-tiempo en la solución (II) mostrados en la **figura 7.7**.

El efecto SERS sobre los sustratos $Si^b-AgNPs^{EQ}$ fue verificado en este caso, con Rodamina B (RodB) como molécula de prueba, empleando radiación láser a 514,5 nm. La solución acuosa de RodB empleada es muy diluida, con una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M. En la **figura 7.8** se muestran los espectros Raman de la RodB adsorbida sobre los distintos sustratos obtenidos con los programas potencial-tiempo de deposición en la solución (II), en la zona de 800 a 1800 cm^{-1} donde se observan las señales de la molécula de RodB. El espectro **f** de la **figura 7.8** corresponde al blanco de RodB sobre Si^b-H y razonablemente, no presenta ninguna señal de la molécula de RodB.

Al igual que en el análisis realizado con la molécula de Rod6G, las señales SERS de RodB observadas a 1356 , 1506 , 1560 y 1645 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones de estiramiento C-C en anillos aromáticos de la molécula, de acuerdo a la bibliografía de SERS de RodB.³³⁻³⁵

A partir de los espectros SERS mostrados en la **figura 7.8** se determinó que el programa potencial-tiempo del *Pulso a -0,8V 300s* para la electrodeposición de cristalitas de plata sobre sustratos de Si^b-H en la solución (II), es el que presenta mayor incremento de la intensidad Raman de la molécula de rodamina B. Por lo que fue elegido como sustrato para la detección por SERS de una monocapa de lípidos, transferida por el método de Langmuir-Blodgett sobre esta plataforma.



7.3 Imagen Raman de monocapas de DPPC transferidas sobre plataforma activa SERS

En el estudio del comportamiento e interacción de compuestos biológicos con las superficies de silicio es fundamental el conocimiento en detalle, de estos sistemas complejos. Por ejemplo, a través de microscopía de fuerza atómica con resolución en la nanoescala se puede obtener importante información topográfica, pero lamentablemente esta microscopía carece de selectividad química. El aspecto molecular de estas plataformas es sin duda, establecido mediante el análisis espectroscópico vibracional de los componentes del sistema.

Las herramientas que brinda la microscopía, basadas en las señales de vibraciones moleculares permiten obtener imágenes moleculares no invasivas. La espectroscopía Raman es un poderoso instrumento para el estudio de las conformaciones de mono- y bicapas lipídicas. Además, la microespectroscopía Raman ha sido empleada para el mapeo específico de moléculas en células y tejidos. Sin embargo, esta información es muy débil en intensidad cuando se utiliza microscopía Raman, debido a su baja sección eficaz (sensibilidad). Por esta razón, se han utilizado varios métodos para la deposición de partículas de Au (Capítulo 6) o Ag sobre materiales que no

son activos SERS, para la detección sensible por SERS de moléculas adsorbidas sobre el material adyacente. Penner y col. han depositado electroquímicamente nanocristalitas de Ag sobre superficies de grafito para aumentar la dispersión Raman de los modos de defectos del carbono grafito.³⁶ Por otra parte, la imagen SERS obtenida puede proveer información química con resolución espacial en el rango del micrómetro (imagen química). Ivleva y col. han mostrado que la imagen-SERS es una metodología adecuada para la aplicación de SERS in-situ en la caracterización de biomatrices complejas en biofilms.³⁷ La microscopía Raman permite entonces, la correlación entre imágenes ópticas y químicas de las plataformas.

En el presente estudio se utilizaron las plataformas de **Si^b-H** conteniendo las partículas de Ag depositadas según la aplicación de un pulso de potencial (*Pulso a -0,8V 300s, figura 7.7*) en la solución (II) (H₂SO₄ 0,1 M + AgNO₃ 1mM). Sobre esta plataforma se llevó a cabo la transferencia de una monocapa de lípidos DPPC (Dipalmitoilfosfatidilcolina) mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (L-B). El experimento de transferencia se realizó manteniendo la presión superficial de la monocapa de DPPC en un valor constante de 35 mN m⁻¹, durante la extracción de la plataforma desde el agua hacia el aire. De esta manera, las cabezas polares de los lípidos interactúan favorablemente con las partículas de plata (hidrofílicas), manteniendo la estructura de la monocapa.

El experimento de Imagen Raman consiste en el registro de los espectros Raman en cada punto mientras se realiza un barrido sobre la superficie de la plataforma. Como se dispone del espectro Raman completo en cada posición, es posible la conformación de distintos mapas bidimensionales seleccionando la banda de interés, para el análisis de la variación en intensidad localizada sobre la superficie. Por ejemplo, si el espectro SERS contiene señales características del sustrato y de la molécula adsorbida, se pueden registrar los mapas imagen-Raman correspondientes a la señal asociada con el sustrato y a la intensidad de señal de la molécula adsorbida.

El barrido de la imagen espectral sobre la muestra se realizó sobre una zona de 10 μm x 10 μm, registrando el espectro Raman entre 200-3500 cm⁻¹ cada 1 μm en la posición x, por lo que en total se acumulan 100 espectros en toda la Imagen Raman de la superficie. En la **figura 7.9 (a)** se muestra la imagen óptica de la zona de la plataforma donde se realizó el barrido de Imagen Raman. Los puntos oscuros corresponden a las cristalitas de Ag electrodepositadas. La región superior de la imagen no posee partículas de plata debido a que fueron removidas intencionalmente, raspando la superficie con una espátula recubierta con cinta de teflón antes del experimento de transferencia L-B de la monocapa de DPPC. Esta estrategia permitió obtener dos zonas diferenciadas en la misma plataforma. Las imágenes 1-5 de la **figura 7.9** corresponden a mapas bidimensionales de Imagen Raman seleccionando distintos intervalos de frecuencia en el espectro SERS. En **figura 7.9 (b)** se muestran tres espectros SERS completos correspondientes a las localizaciones en la superficie, dadas por las estrellas marcadas en las imágenes Raman 1-5.

En esta plataforma, se eligieron tres puntos de localización en las imágenes Raman para mostrar los espectros completos en estas posiciones, ya que los mismos representan tres zonas muy distintas de la muestra:

7- Superficies de silicio como plataformas activas para SERS

Zona sin partículas de plata: Punto marcado con una estrella de color ciano en la parte superior de los mapas bidimensionales de la Imagen Raman. En el espectro no se observan señales de las moléculas de DPPC, sólo se observan las bandas características del silicio cristalino a 516 cm^{-1} y $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (espectro ciano en la **figura 7.9 (b)**).

Zona con partículas de plata pequeñas: Punto marcado con una estrella de color magenta cercano al centro de los mapas bidimensionales de la Imagen Raman. En este caso, el espectro contiene las señales del silicio y las señales de la molécula de DPPC. Estas últimas en la zona entre $1200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, corresponden a la superposición de distintos modos vibracionales de las moléculas de DPPC. Adicionalmente se observa una banda débil en intensidad a $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los modos vibracionales $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ de las moléculas de DPPC.³⁸⁻⁴² Una evidencia importante es la banda ancha registrada a $\sim 250\text{ cm}^{-1}$, que puede asignarse al modo vibracional de estiramiento Ag-N y/o Ag-O, indicando la directa interacción que existe entre las moléculas de DPPC y las partículas de Ag³⁵ (espectro magenta en la **figura 7.9 (b)**).

Zona con partículas de plata aglomeradas o de mayor tamaño: Punto marcado con una estrella de color verde cercano a la esquina inferior derecha de los mapas bidimensionales de la Imagen Raman. Al igual que en la zona anterior, el espectro presenta las señales del silicio (516 cm^{-1} y $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), las señales de la molécula de DPPC ($1200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$), además de las señales de Ag-N y/o Ag-O ($\sim 250\text{ cm}^{-1}$). La intensidad de todas las bandas observadas es mayor que en los espectros anteriores, lo que refleja el mayor incremento SERS de la zona, debido a las partículas de Ag mayores (dimensiones que corresponden a mayor incremento SERS).

La Imagen Raman 1 corresponde al intervalo del espectro entre $200\text{-}303\text{ cm}^{-1}$ asociado con los modos vibracionales de Ag-N y/o Ag-O. El mapa bidimensional de intensidad Raman se corresponde muy bien con la imagen óptica (**figura 7.9 (a)**), donde en la zona de partículas de Ag, la intensidad SERS es mayor. La Imagen Raman 2 corresponde al intervalo del espectro entre $510\text{-}540\text{ cm}^{-1}$, asociado con los modos característicos del silicio. En esta imagen, la intensidad SERS es mayor en las zonas con partículas de Ag, debido a las características de las mismas relacionadas con el efecto SERS. Las imágenes Raman 3, 4 y 5 corresponden a señales de la molécula de DPPC en los rangos de frecuencia $1250\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$; $1480\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ y $2900\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$. Los tres mapas son muy similares y muestran mayores incrementos SERS en las regiones donde se encuentran las partículas de Ag depositadas.

El experimento de Imagen Raman sobre la plataforma de $\text{Si}^p\text{-AgNPs}^{\text{Eq}}$ con una monocapa de DPPC permite distinguir claramente la zona de localización de las cristalitas de Ag. En la zona libre de partículas de plata no se observa ningún efecto SERS, debido a que no hay estructuras metálicas que puedan producir el incremento. Este resultado no determina si las moléculas de DPPC están presentes o no en esa localización sobre la superficie de la plataforma, sólo muestra que las moléculas son detectadas, a través de su adsorción sobre las partículas de Ag, con determinadas características. Entre los distintos mapas bidimensionales de intensidad Raman y la imagen óptica existe una muy buena correlación en las zonas de mayor densidad de partículas de Ag o con partículas de mayor tamaño, las que presentan mayor intensidad SERS.

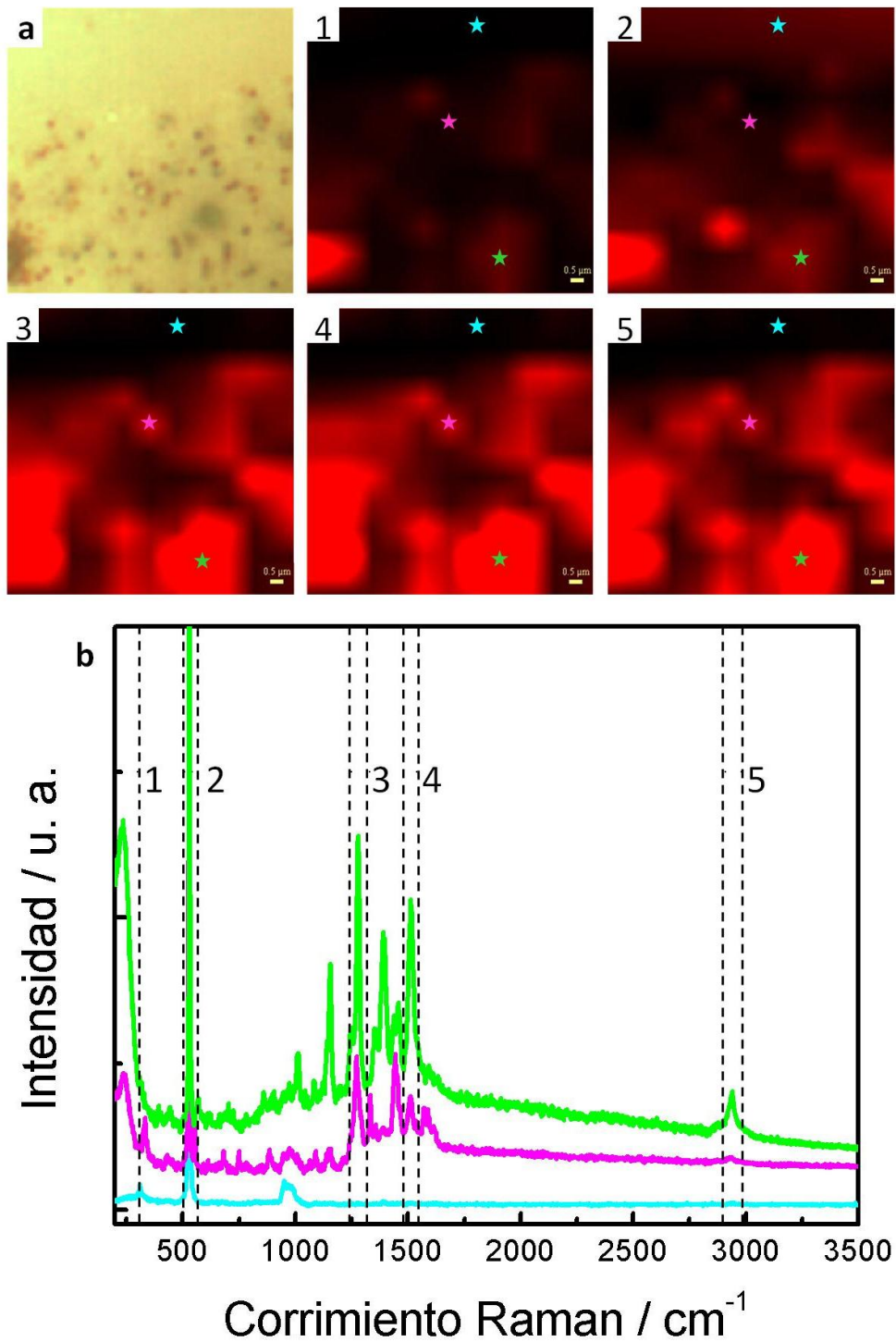


Figura 7.9 Imágenes Raman de la monocapa de DPPC transferida sobre la plataforma SERS elegida. **(a)** Imágenes ópticas de 10 μm x 10 μm en la zona de registro de la Imagen Raman, 1-5 distintos mapas bidimensionales de intensidad Raman, según el intervalo seleccionado en los espectros. **(b)** Espectros Raman de las zonas marcadas con las tres estrellas en los mapas 1-5.

7- Superficies de silicio como plataformas activas para SERS

Los resultados obtenidos con Imagen Raman demuestran que esta metodología es apropiada para profundizar el estudio de la organización de lípidos en una monocapa. Por ejemplo para investigar la composición de los dominios, canales e incorporación de macromoléculas, que se generan en la interfaz agua/aire en una balanza de Langmuir.

7.4 Resumen.

Es posible obtener plataformas activas SERS mediante la electrodeposición de cristalitas de Ag sobre superficies Si^b-H en soluciones de $AgClO_4$ en $KClO_4$ y $AgNO_3$ en H_2SO_4 , aplicando distintos programas potencial-tiempo ($Si^b-AgNPs^{EQ}$). Las plataformas SERS obtenidas permiten detectar las distintas bandas de las moléculas sonda Rod6G y RodB, empleadas.

El programa potencial-tiempo que genera la mejor plataforma SERS es el *Pulso a -0,5 V 500s* (potencial medido vs Ag/Ag^+) en la solución de $AgClO_4$ en $KClO_4$, mientras que con la solución $AgNO_3$ en H_2SO_4 , el mejor sustrato SERS es obtenido con el *Pulso a -0,8 V 300s* (potencial medido vs SCE).

Las condiciones experimentales fueron optimizadas para poder realizar las determinaciones de Imagen Raman sobre la plataforma de $Si^b-AgNPs^{EQ}$ con una monocapa de DPPC transferida mediante L-B. El sustrato SERS utilizado fue el obtenido por deposición de Ag con el *Pulso a -0,8 V 300s* en solución $AgNO_3$ en H_2SO_4 . En estos experimentos se localizó la monocapa de lípidos sobre las nanopartículas de Ag mediante la intensificación producida en las bandas correspondientes a los modos vibracionales de la molécula de DPPC, y a los modos de interacción entre el DPPC y la Ag.

Existe una muy buena correlación entre los distintos mapas bidimensionales de la intensidad Raman con la respectiva imagen óptica. Estos resultados corresponden a las zonas de mayor densidad de partículas de Ag o a regiones con partículas de Ag de mayor tamaño, las que inducen un incremento superior en la intensidad SERS.

Referencias

1. McCreery, R. L. in *Mod. Tech. Raman Spectrosc.* (Laserna, J. J.) (John Wiley & Sons, 1996).
2. Willets, K. a & Van Duyne, R. P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267–97 (2007).
3. Lal, S., Link, S. & Halas, N. J. Nano-optics from sensing to waveguiding. *Nat. Photonics* **1**, 641–648 (2007).
4. Fleischmann, M., Hendra, P. J. & McQuillan, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163–166 (1974).

5. Jeanmaire, D. L. & Van Duyne, R. P. Surface raman spectroelectrochemistry. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **84**, 1–20 (1977).
6. Albrecht, M. G. & Creighton, J. A. Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5215–5217 (1977).
7. Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2006). doi:10.1002/9780470035641
8. Kim, K. & Shin, K. S. Surface-enhanced Raman scattering: a powerful tool for chemical identification. *Anal. Sci.* **27**, 775–83 (2011).
9. Bizzarri, A. R. & Cannistraro, S. SERS detection of thrombin by protein recognition using functionalized gold nanoparticles. *Nanomedicine* **3**, 306–10 (2007).
10. Huang, P.-J., Chau, L.-K., Yang, T.-S., Tay, L.-L. & Lin, T.-T. Nanoaggregate-Embedded Beads as Novel Raman Labels for Biodetection. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 242–248 (2009).
11. Li, Y., Zeng, Y., Mao, Y., Lei, C. & Zhang, S. Proximity-dependent isothermal cycle amplification for small-molecule detection based on surface enhanced Raman scattering. *Biosens. Bioelectron.* **51**, 304–9 (2014).
12. Lee, S. *et al.* Rapid and sensitive phenotypic marker detection on breast cancer cells using surface-enhanced Raman scattering (SERS) imaging. *Biosens. Bioelectron.* **51**, 238–43 (2014).
13. Driscoll, A. J., Harpster, M. H. & Johnson, P. a. The development of surface-enhanced Raman scattering as a detection modality for portable in vitro diagnostics: progress and challenges. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 20415–33 (2013).
14. Huang, J.-A. *et al.* Ordered ag/si nanowires array: wide-range surface-enhanced Raman spectroscopy for reproducible biomolecule detection. *Nano Lett.* **13**, 5039–45 (2013).
15. Ngo, Y. H., Then, W. L., Shen, W. & Garnier, G. Gold nanoparticles paper as a SERS bio-diagnostic platform. *J. Colloid Interface Sci.* **409**, 59–65 (2013).
16. Wang, Y., Yan, B. & Chen, L. SERS tags: novel optical nanoprobe for bioanalysis. *Chem. Rev.* **113**, 1391–428 (2013).
17. Otto, A., Mrozek, I., Grabhorn, H. & Akemann, W. Surface-enhanced Raman scattering. *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 1143–1212 (1992).
18. Tian, Z., Ren, B. & Wu, D. Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* **106**, 9463–9483 (2002).

7- Superficies de silicio como plataformas activas para SERS

19. Stiles, P. L., Dieringer, J. a, Shah, N. C. & Van Duyne, R. P. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem. (Palo Alto. Calif)*. **1**, 601–26 (2008).
20. Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R. R. & Feld, M. S. Surface-enhanced Raman scattering and biophysics. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, R597–R624 (2002).
21. Banholzer, M. J., Millstone, J. E., Qin, L. & Mirkin, C. a. Rationally designed nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 885–97 (2008).
22. Marques, P. a. a. P., Nogueira, H. I. S., Pinto, R. J. B., Neto, C. P. & Trindade, T. Silver-bacterial cellulosic sponges as active SERS substrates. *J. Raman Spectrosc.* **39**, 439–443 (2008).
23. Jung, M. Ag nanodot array as a platform for surface-enhanced Raman scattering. *J. Nanophotonics* **7**, 073798 (2013).
24. Wei, H. & Xu, H. Hot spots in different metal nanostructures for plasmon-enhanced Raman spectroscopy. *Nanoscale* **5**, 10794–805 (2013).
25. Kong, K. V., Dinish, U. S., Lau, W. K. O. & Olivo, M. Sensitive SERS-pH sensing in biological media using metal carbonyl functionalized planar substrates. *Biosens. Bioelectron.* **54C**, 135–140 (2013).
26. Stiger, R. M., Gorer, S., Craft, B. & Penner, R. M. Investigations of Electrochemical Silver Nanocrystal Growth on Hydrogen-Terminated Silicon(100). *Langmuir* **15**, 790–798 (1999).
27. Lin, H., Shao, Q., Hu, F., Que, R. & Shao, M. Gold nanoparticle substrates for recyclable surface-enhanced Raman detection of Rhodamine 6G and Sudan I. *Thin Solid Films* **526**, 133–138 (2012).
28. Hildebrandt, P. & Stockburger, M. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver. *J. Phys. Chem.* **88**, 5935–5944 (1984).
29. Michaels, A. M., Nirmal, M. & Brus, L. E. Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Individual Rhodamine 6G Molecules on Large Ag Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9932–9939 (1999).
30. Jensen, L. & Schatz, G. C. Resonance Raman scattering of rhodamine 6G as calculated using time-dependent density functional theory. *J. Phys. Chem. A* **110**, 5973–7 (2006).
31. Dieringer, J. a *et al.* Surface-enhanced Raman excitation spectroscopy of a single rhodamine 6G molecule. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 849–54 (2009).
32. Stiger, R. M., Gorer, S., Craft, B. & Penner, R. M. Investigations of Electrochemical Silver Nanocrystal Growth on Hydrogen-Terminated Silicon(100). *Langmuir* **15**, 790–798 (1999).

33. Guo, B., Han, G., Li, M. & Zhao, S. Deposition of the fractal-like gold particles onto electrospun polymethylmethacrylate fibrous mats and their application in surface-enhanced Raman scattering. *Thin Solid Films* **518**, 3228–3233 (2010).
34. Ye, W. *et al.* Self-assembled synthesis of SERS-active silver dendrites and photoluminescence properties of a thin porous silicon layer. *Electrochem. commun.* **10**, 625–629 (2008).
35. Zhang, J., Li, X., Sun, X. & Li, Y. Surface enhanced Raman scattering effects of silver colloids with different shapes. *J. Phys. Chem. B* **109**, 12544–8 (2005).
36. Zoval, J. V, Biernacki, P. R. & Penner, R. M. Implementation of Electrochemically Synthesized Silver Nanocrystallites for the Preferential SERS Enhancement of Defect Modes on Thermally Etched Graphite Surfaces. *Anal. Chem.* **68**, 1585–92 (1996).
37. Ivleva, N. P. *et al.* Label-free in situ SERS imaging of biofilms. *J. Phys. Chem. B* **114**, 10184–94 (2010).
38. O’Leary, T. J. & Levin, I. W. Effects of Solvent on Biomembrane Structure: Raman Spectroscopic Investigation of Dipalmitoylphosphatidylcholine Dispersed in N-Ethylammonium Nitrate. *J. Phys. Chem.* **88**, 4074–4078 (1984).
39. Bresson, S., El Marssi, M. & Khelifa, B. First investigations of two important components of low density lipoproteins by Raman spectroscopy: the cholesteryl linoleate and arachidonate. *Vib. Spectrosc.* **34**, 231–241 (2004).
40. Bresson, S., El Marssi, M. & Khelifa, B. Raman spectroscopy investigation of various saturated monoacid triglycerides. *Chem. Phys. Lipids* **134**, 119–29 (2005).
41. Bonora, S., Di Foggia, M., Markarian, S. a. & Tugnoli, V. Vibrational and calorimetric study on the effect of di-n-propylsulfoxide (DPSO) on DMPC, DPPC and DMPE liposomes. *J. Mol. Struct.* **935**, 115–122 (2009).
42. De Lange, M. J. L., Bonn, M. & Müller, M. Direct measurement of phase coexistence in DPPC/cholesterol vesicles using Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lipids* **146**, 76–84 (2007).

Capítulo 8

Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

8.1 Método para la obtención de terrazas monoatómicas en superficies de Si-H

El proceso de preparación de superficies de silicio (111) hidrogenado (Si(111)-H) con morfología de terrazas y escalones atómicos consta de las siguientes etapas generales:

- Limpieza de las obleas de silicio.
- Disolución del óxido.
- Decapado *anisotrópico* de la superficie de silicio (hidrogenación con terrazas atómicas).

La etapa de limpieza es de suma importancia, ya que para la obtención de las terrazas y escalones monoatómicos las muestras deben estar completamente libres de contaminantes y partículas. Las obleas de silicio deben ser sometidas a una metodología rigurosa de limpieza que garantice la obtención de superficies completamente limpias. Dependiendo de la calidad, tipo de orientación cristalina y dopado del silicio cristalino, el método de limpieza utilizado puede ser más o menos exhaustivo. En obleas de silicio de alta calidad en su manufactura (bajo contenido de impurezas, dopado homogéneo en las obleas, baja rugosidad superficial, etc.), una simple etapa de desengrase (por ejemplo mediante sonicado en acetona) y limpieza en solución oxidante (piraña, RCA, etc.), es suficiente para obtener una superficie limpia, acondicionada para el decapado *anisotrópico*. Si las obleas son de menor calidad, pueden tener defectos en la superficie, partículas y contaminantes debido a su manufactura y en este caso, se requiere una limpieza más exhaustiva presentada a continuación, la que fue implementada para garantizar el estado de limpieza de la superficie de silicio.

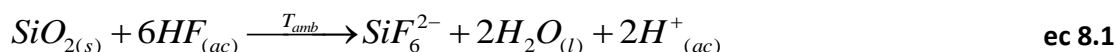
Método de limpieza:

- Las obleas de silicio con óxido nativo son sonicadas en acetona durante 15 minutos, para la eliminación de material orgánico.
- Las obleas son oxidadas en un horno a 980 °C bajo flujo de O₂ gaseoso, durante 30 minutos y luego recocidas a 980 °C en flujo de N₂, durante 30 minutos. Este tratamiento genera una película de óxido en la superficie de aproximadamente 100 nm de espesor.¹ El óxido es removido en una etapa posterior junto a la eliminación de los defectos superficiales producidos durante su manufactura. Además, esta etapa de oxidación térmica garantiza que la interfaz SiO₂/Si producida sea lisa.

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

- Luego la superficie de silicio oxidada térmicamente es sometida a una etapa de oxidación química en solución SC1 (H₂O:H₂O₂:NH₄OH (5:1:1) v/v) durante 10 minutos a 80 °C. Durante esta etapa se produce el crecimiento químico del óxido superficial (~2 nm de espesor), que contiene incorporado la contaminación orgánica y partículas extrañas de la superficie.²
- La eliminación de esta capa óxido contaminada se realiza en solución reguladora de pH de HF(50%):NH₄F(40%) (1:7 v/v), pH ~4,5 a temperatura ambiente. En esta etapa se genera una superficie de silicio hidrogenada lisa en la nanoescala, pero rugosa a nivel atómico.
- Por último, se realiza una nueva oxidación química en solución SC1 durante 10 minutos a 80 °C.
- Luego de cada etapa del tratamiento químico, las obleas son enjuagadas exhaustivamente con agua MQ (resistividad 18 MΩ cm).

La etapa de disolución del óxido de silicio es una parte importante en la limpieza de la superficie, ya que en ella se eliminan impurezas y contaminantes presentes en el óxido. La capa de óxido puede ser removida en soluciones de ácido fluorhídrico o en soluciones reguladoras de pH HF/NH₄F a pH~4, según la siguiente reacción global:³



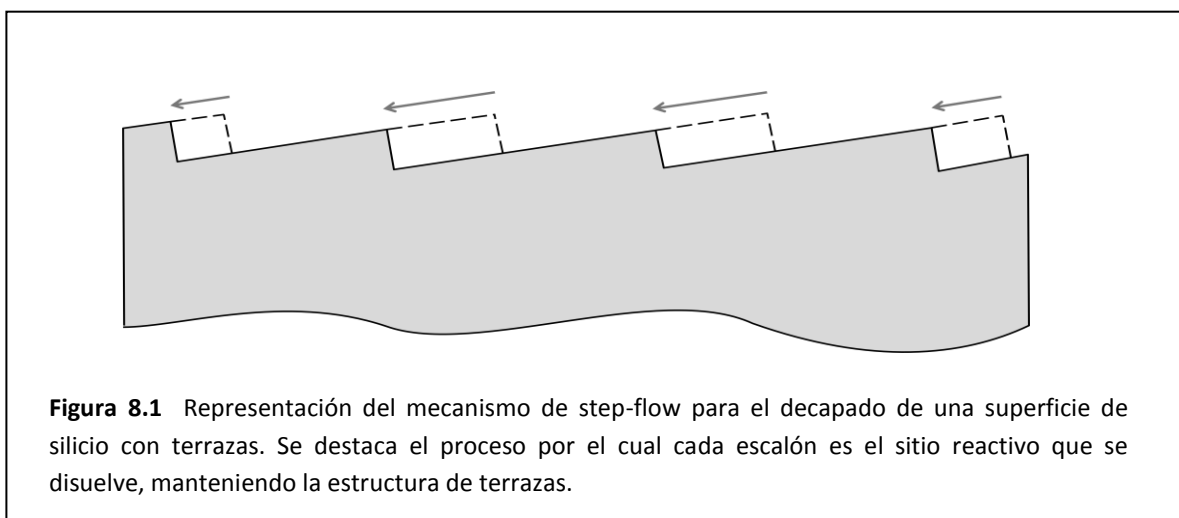
Esta reacción continúa hasta que se alcance la disolución de la película de óxido en la interfaz SiO₂/Si. Bajo estas condiciones, la superficie de silicio (111) queda completamente hidrogenada, siendo altamente hidrofóbica y lisa.^{4,5} Esta superficie de Si(111)-H presenta limitada estabilidad, se oxida en solución acuosa y el óxido formado puede ser eliminado por reacción con iones fluoruro, con lo cual la **reacción 8.1** puede proseguir. En este caso, la velocidad de la reacción es mucho menor,⁶ ya que está limitada por la etapa de oxidación previa de la superficie Si(111)-H. Al ser retiradas de la solución de fluorhídrico, las superficies Si(111)-H permanecen hidrogenadas, químicamente estables y libres de impurezas y óxido durante varias horas.^{7,8} Mediante experimentos de espectroscopía de infrarrojo se ha determinado que las obleas de Si(111)-H obtenidas con este pretratamiento, presentan sitios superficiales mono- di- y tri-hidrogenados, lo que evidencia directamente la presencia de defectos superficiales a escala atómica.^{9,10} Además, la observación de las superficies por microscopía de fuerza atómica (AFM) y de microscopía de efecto túnel (STM) ha confirmado los resultados de espectroscópicos, mostrando las superficies lisas con baja rugosidad, sin embargo no se observa la estructura superficial con terrazas monoatómicas.^{2,11}

A partir de las superficies de Si(111)-H con rugosidad en la escala atómica es posible obtener superficies con terrazas y escalones mediante la inmersión controlada de las obleas hidrogenadas en H₂O¹²⁻¹⁴ o en soluciones de NH₃¹⁵ o NaOH.¹⁶⁻¹⁸ Sin embargo, la metodología que permite obtener mejor calidad (menor cantidad de defectos) de terrazas y escalones a nivel

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

atómico es el decapado *anisotrópico* en solución de fluoruro de amonio (NH₄F) a pH~8, como es presentado en la Sección 8.4.^{8, 19-34, 36}

El mecanismo del proceso de decapado en NH₄F a pH~8 de la superficie de Si(111) ha sido sujeto de diversas investigaciones. Chabal y colaboradores.^{22,35} Posteriormente, Behm y colaboradores³⁶ notaron que el decapado del óxido en soluciones de HF a bajo pH, contribuye a obtener superficies mas rugosas que en soluciones de fluoruro de amonio, a mayor pH. Estos estudios condujeron a establecer el conocido mecanismo de *step-flow*³⁷ (sucesiva disolución localizada en los escalones, manteniendo la estructura de terrazas **figura 8.1**), que permite comprender cómo se produce el alisado de la superficie de Si(111)-H.

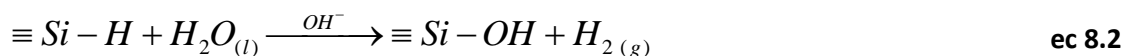


El mecanismo general de la reacción de decapado de la superficie en solución de NH₄F consiste en dos etapas, una etapa de oxidación y otra de disolución controlada de la película de óxido (**ec 8.2**, **8.3** y **8.4**). La etapa de oxidación es la etapa lenta que determina la velocidad del proceso global. Para la etapa de oxidación se han propuesto dos caminos posibles, una reacción química^{11,22,38-41} y una reacción electroquímica,^{16,17,24,27,42} **ec 8.2** y **ec 8.3**, respectivamente.

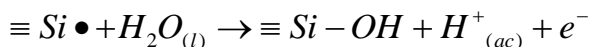
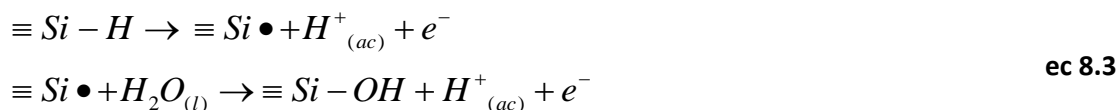
Mecanismo de decapado en NH₄F:

Etapas de oxidación

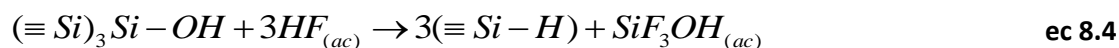
Vía química



Vía electroquímica

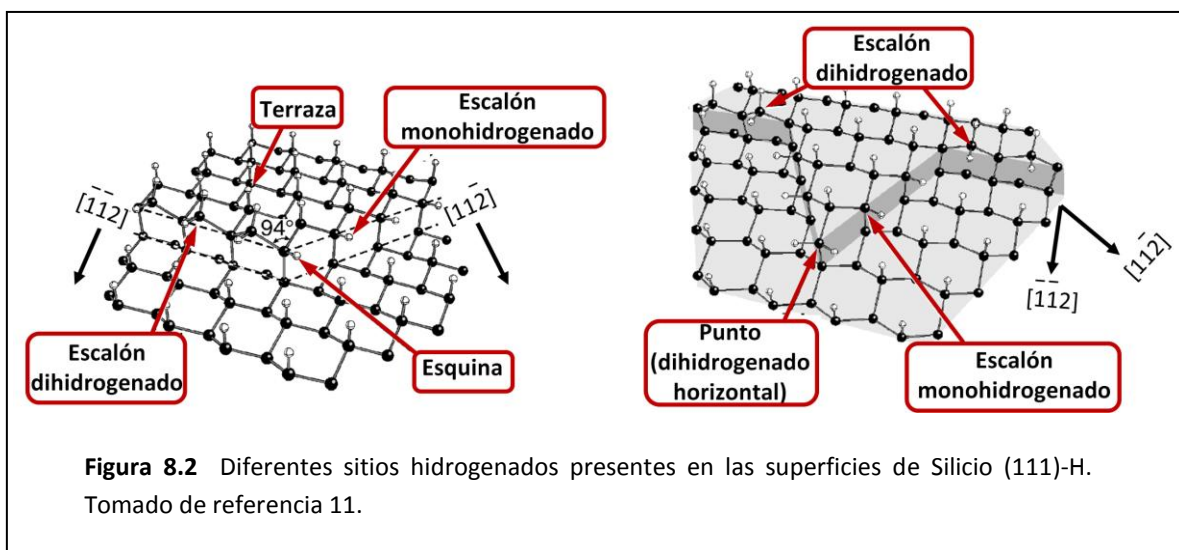


Etapas de disolución



La vía de oxidación química es predominantemente *anisotrópica* y es la responsable de la obtención de terrazas bien definidas y escalones monoatómicos en la superficie de Si(111)-H. Mediante el empleo de simulaciones de Monte Carlo y obtención de imágenes por STM, Hines y colaboradores^{40,41,43} demostraron que la velocidad de reacción por vía química es sitio-específica, es decir que depende de la especie superficial. En la **figura 8.2**, se muestran los distintos tipos de sitios hidrogenados presentes en las superficies de Si(111)-H: sitios esquinas de los escalones (monohidrogenados), sitios terrazas (monohidrogenados) y sitios escalones (mono- y dihidrogenados).

Hines y col. determinaron las velocidades relativas de oxidación de los distintos sitios en las superficies de Si(111)-H, mediante la comparación de la morfología de las superficies cuando se alcanza el estado estacionario en el decapado *anisotrópico* (NH_4F a $\text{pH}\sim 8$), con la morfología proyectada mediante simulaciones de Monte Carlo, al modificar las velocidades relativas de los distintos sitios superficiales hasta lograr reproducir la morfología experimental. En la **tabla 8.1** se presentan los valores de las velocidades relativas de los distintos sitios superficiales, donde se puede ver que los sitios esquinas son los más reactivos, con una diferencia de 10^7 respecto a los menos reactivos, los sitios terrazas.¹¹ Además, al comparar la reactividad de los distintos sitios de los bordes de escalón se observa que el sitio escalón monohidrogenado es mucho menos reactivo que escalón dihidrogenado ($\sim 10^2$). La diferencia de reactividad se debe por un lado, al impedimento estérico del enlace Si-H al ataque inicial de la molécula de agua y por otro, a que el intermediario de la reacción es una especie de silicio penta-coordinada, por lo tanto se puede establecer que aquellos sitios con-estructura tetraédrica menos rígida, serán disueltos (decapados) más rápidamente.



La remoción de un átomo de silicio desde un sitio esquina crea otro sitio esquina en un átomo de silicio adyacente, de esta manera, el proceso de decapado se desplaza sobre la extensión de los bordes de escalón resultando el mecanismo de step-flow. El decapado preferencial de los sitios esquina y la característica no reactiva de los sitios terrazas, conducen

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

como consecuencia al alisamiento de la superficie con la estructura de terrazas y escalones monoatómicos. Luo y Chidsey⁴⁴ determinaron la velocidad del decapado por step-flow en $4,2 \text{ nm s}^{-1}$ en solución de fluoruro de amonio saturada con Ar a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que significa que aproximadamente 10 filas de átomos de silicio son eliminadas, por segundo. La velocidad fue medida mediante la desaparición de la señal de orden cero del estiramiento del enlace Si-D (D : deuterio) usando espectroscopía FT-IR y el ancho promedio de las terrazas fue determinado por STM.

Velocidades de oxidación sitio-específicas relativas	
Sitio	Velocidad
Esquina	1
Punto	0,1
Escalón di-H	0,01
Escalón mono-H	0,0005
Terraza	10^{-7}

Tabla 8.1 Velocidades de oxidación sitio-específicas relativas al sitio esquina, de la reacción 8.2, en superficies de Si(111)-H determinadas por Hines y colaboradores.⁴⁰

A diferencia de la vía química (**ec 8.2**), la vía electroquímica (**ec 8.3**) es altamente *isotrópica*, ya que la ruptura del enlace Si-H para liberar un protón y dejar un átomo de silicio cargado negativamente puede ocurrir en cualquier sitio superficial, incluso en los sitios terrazas. Como resultado de la vía electroquímica, se produce la inyección de dos electrones en la banda de conducción del silicio. La posibilidad de impedir la reacción electroquímica es factible mediante la polarización catódica de la superficie de silicio. Esta situación ocurre por acumulación de electrones en la superficie, donde se inhibe la inyección de los electrones necesarios para la reacción electroquímica y se produce el bloqueo de esta vía de reacción. Observaciones de superficies de Si(111)-H en soluciones de NaOH por STM *in-situ* han mostrado que la ruta electroquímica de decapado, es la responsable del surgimiento de poros localizados en las terrazas monoatómicas de estas superficies.⁴⁵ En estos experimentos se demostró que el proceso de formación de defectos en las terrazas monoatómicas es interrumpido con la polarización catódica de la superficie. Otra forma de bloquear la vía electroquímica y suprimir en parte, la formación de poros en las terrazas, consiste en el uso de obleas de silicio pulidas solo en un lado, quedando la otra superficie altamente rugosa. En el caso de superficies con doble pulido, esta condición se obtiene mediante pulido mecánico de un lado, con papel esmeril para generar una superficie rugosa. Esta superficie rugosa proporciona la protección catódica, actuando como un ánodo de sacrificio.²⁷

Wade y Chidsey²⁰ demostraron que el oxígeno disuelto genera picaduras en la superficie del Si(111)-H, debido a que el potencial de circuito abierto de la oblea en la solución de fluoruro de

amonio es suficientemente bajo para generar el ión superóxido, O_2^- . El ion superóxido formado, reacciona luego con el enlace Si-H en la terraza e inicia el picado en la superficie.

Teniendo en cuenta el mecanismo de decapado en solución de NH_4F y los cuidados experimentales que deben tenerse en cuenta para mejorar la calidad de las terrazas, en la presente tesis se implementó el siguiente método de decapado anisotrópico:

Método de decapado anisotrópico:

- Las obleas de Silicio (111) limpias y lijadas de un lado, se sumergen durante 30 minutos en solución de NH_4F (40%) desoxigenado. La adecuada desoxigenación se realiza mediante el burbujeo de N_2 de alta pureza en la solución de NH_4F (40%) durante 1 hora.
- Las superficies son posteriormente enjuagadas con agua MQ desoxigenada (saturada con N_2), para evitar cualquier oxidación y son mantenidas en atmósfera de N_2 , hasta su utilización.

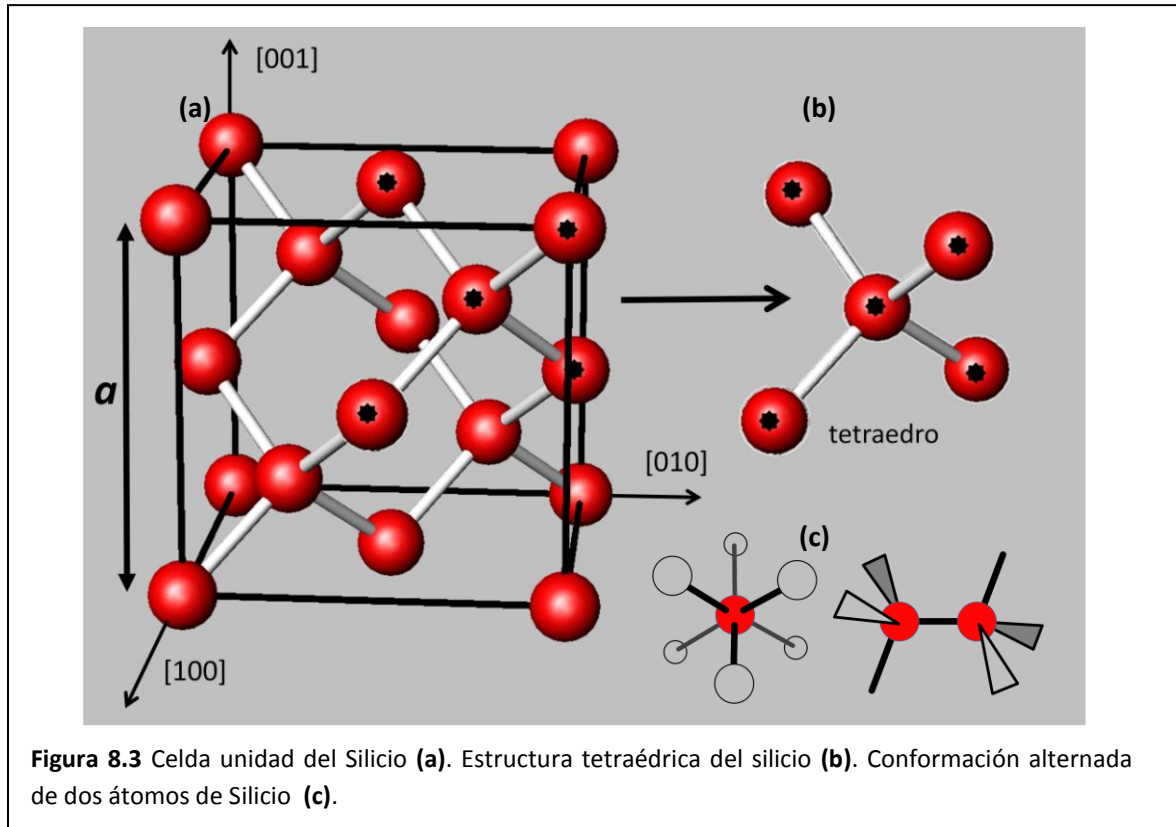
Las superficies preparadas de esta manera son estables en las escalas de tiempo de nuestros experimentos y atómicamente lisas en la escala de decenas de micras; presentan muy buena calidad estructural y electrónica.⁴⁶

Con el objeto de comprender cómo se produce la evolución de la morfología de las superficies con terrazas y escalones atómicos del Si(111)-H, es necesario conocer las propiedades de la física de estado sólido del silicio monocristalino y en particular, la fisicoquímica de superficies para la cara cristalina (111) del silicio.

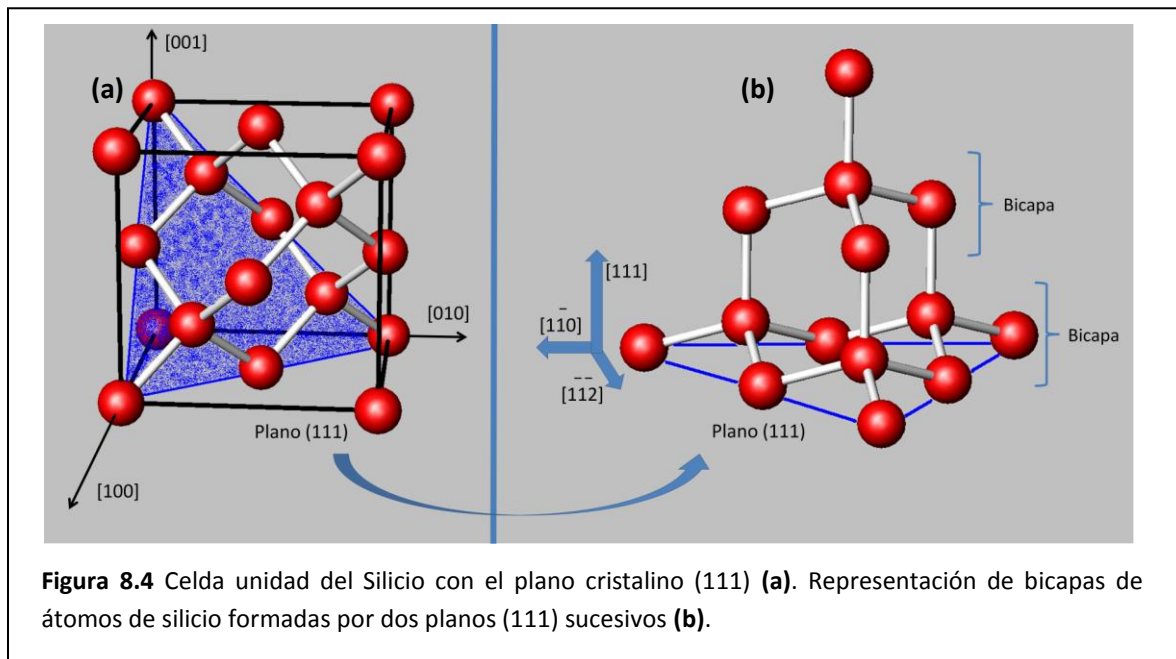
8.2 Propiedades de la física del estado sólido de Silicio

En el silicio monocristalino cada átomo de Si está unido a otros cuatro átomos mediante enlaces covalentes en una geometría tetraédrica (**figura 8.3 (b)**). Esta geometría surge de la configuración electrónica del Si, $[Ne] 3s^2 3p^2$. Para completar el último nivel de energía, cada átomo de silicio comparte los 4 electrones del último nivel con otros 4 átomos de silicio, formando los 4 enlaces covalentes, e hibridiza su orbital 3s y los tres orbitales 3p formando 4 orbitales sp^3 degenerados (con un electrón en cada orbital híbrido). Esta hibridización es la que permite la formación de los cuatro enlaces covalentes con cuatro átomos de silicio, dando la geometría tetraédrica. La disposición espacial de los enlaces de dos átomos de silicio sucesivos sufre una rotación de 180° , es decir están en conformación alternada (**figura 8.3 (c)**), la cual se repite sucesivamente en todos los enlaces. La estructura cristalina del silicio monocristalino es tipo diamante (**figura 8.3 (a)**). Las características equivalentes a las del carbono diamante se deben a que ambos se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica (grupo 14). El esquema de la celda unidad del silicio se muestra en la **figura 8.2 (a)**, el parámetro de red " a " corresponde al lado del cubo de la celda, y tiene un valor de 0,357 nm (3,57 Å) y la distancia entre vecinos es de 0,235 nm (2,35 Å).

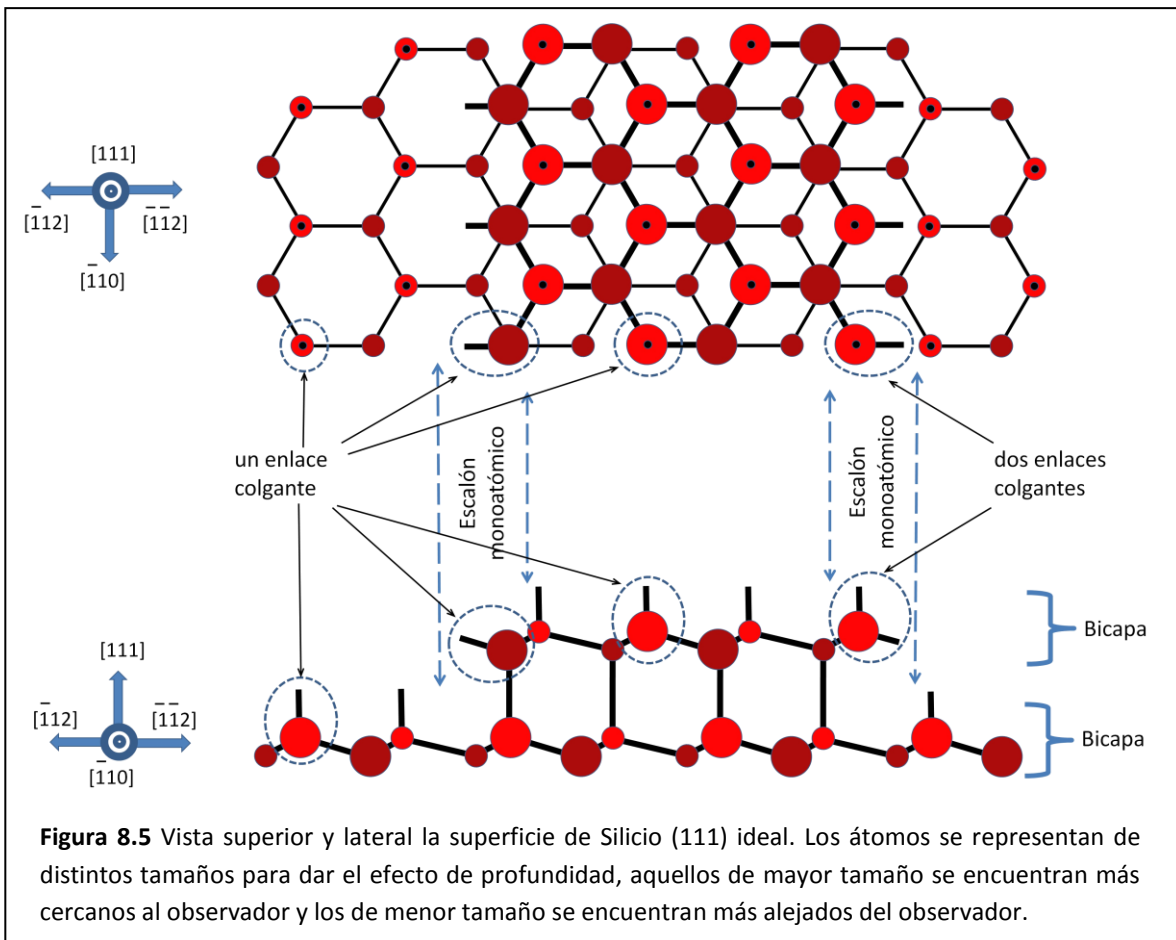
8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico



El plano (111) del silicio intercepta a los tres ejes del cristal a una distancia igual al parámetro de red desde el origen (en tres de los vértices de la celda unidad). En la **figura 8.4 (a)** se muestra el plano (111) en la celda unidad del silicio, y en la **figura 8.4 (b)** se muestra un esquema con las bicapas de átomos de Silicio formadas por dos planos cristalinos (111) sucesivos.

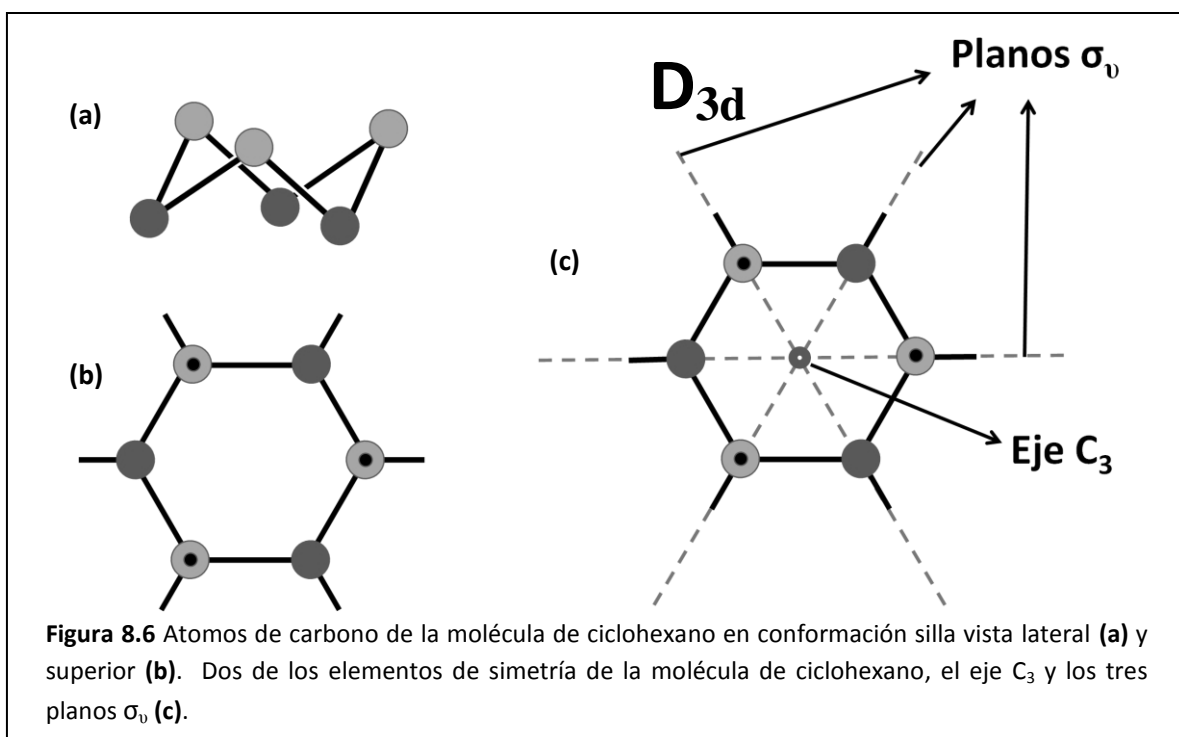


Si se realiza un corte entre dos bicapas (111) de átomos de silicio, se obtendría una superficie de Silicio (111) ideal. En esta superficie se pueden distinguir dos tipos de átomos de silicio en la bicapa (111), los átomos del plano (111) superior (en color rojo en la **figura 8.5**) y los átomos del plano (111) inferior (en color granate en la **figura 8.5**). Los átomos del plano (111) superior son los más superficiales, poseen tres enlaces con los átomos del plano (111) inferior y presentan un enlace colgante en la dirección $[111]$ saliendo perpendicularmente del plano (111), es decir de la superficie. Por otro lado, cada átomo del plano (111) inferior posee tres enlaces con los átomos de silicio del plano (111) superior, y un enlace con la bicapa inferior en la dirección $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ (dirección opuesta a la $[111]$, hacia el seno del cristal). En la **figura 8.5** se muestra el esquema representativo de dos bicapas (111) de átomos de una superficie de silicio (111) ideal. Cada bicapa (111) tiene una estructura hexagonal, donde 3 átomos corresponden al plano (111) superior y 3 átomos al plano (111) inferior. Además, se muestran dos escalones monoatómicos orientados en dos direcciones cristalinas opuestas, los cuales presentan distinta cantidad de enlaces colgantes debido a la estructura del silicio. El escalón orientado en la dirección cristalina $[11\bar{2}]$ presenta un enlace insatisfecho que no están unidos a nadie (enlaces colgante) por cada átomo (en la superficie Si-H corresponde al sitio escalón monohidrogenado), mientras que los átomos en el borde de la terraza en la dirección opuesta $[\bar{1}\bar{1}2]$, presentan dos enlaces colgantes (en la superficie Si-H corresponde al sitio escalón dihidrogenado) (**figura 8.5**)



8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

A fin de conocer las características de las superficies de silicio(111), es ilustrativo realizar la analogía existente entre un hexágono de átomos de silicio de una bicapa (111) del cristal, y los átomos de carbono en una molécula de ciclohexano en conformación silla. Tanto los átomos de silicio en el cristal, como los de carbono en el ciclohexano, presentan hibridización sp^3 , y tienen la misma disposición espacial. En la **figura 8.6(a)** se presenta una vista lateral de la molécula de ciclohexano en conformación silla (sin mostrar los hidrógenos), y en la **figura 8.6(b)** una vista superior de la molécula. Claramente se observa que la disposición espacial es igual a la de los átomos de silicio en un hexágono de la bicapa (111) (**figura 8.5**). Es posible entonces, realizar el análisis del grupo de simetría al cual pertenece la molécula de ciclohexano y luego extenderlo a la bicapa (111) del cristal de silicio. Como se muestra en la **figura 8.6(c)**, la molécula de ciclohexano presenta un eje de simetría C_3 y 3 planos de simetría σ_v . El eje de simetría C_3 significa que rotaciones de 120° y sus múltiplos alrededor del eje, dejan a todos los átomos de la molécula en una posición equivalente. Por otra parte, los 3 planos de simetría σ_v contienen al eje central y dividen a la molécula en dos partes, que son imágenes especulares una de otra, es decir la reflexión en el plano, deja a todos los átomos de la molécula en posiciones equivalentes. Además presenta tres ejes C_2 perpendiculares al eje C_3 , un centro de inversión y un eje de rotación impropio S_6 . Teniendo en cuenta estos elementos de simetría, la molécula de ciclohexano pertenece al grupo de simetría D_{3d} . Por analogía, la superficie de silicio(111) ideal pertenece al mismo grupo de simetría D_{3d} . En la **figura 8.7** se presenta una vista superior de la superficie de Si(111) con los elementos dos de los elementos de simetría.



Debido a esta simetría de la bicapa (111) del silicio, las direcciones cristalinas que existen en el plano (111) del silicio, perpendiculares al eje [111], tienen las siguientes características:

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

- Al realizar rotaciones del eje C_3 en 120° , la dirección cristalina obtenida es equivalente. Por ejemplo las direcciones $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$ y $[\bar{2}11]$ son equivalentes, y cualquiera de ellas será denominada $[11\bar{2}]$. Al igual que para las direcciones equivalentes $[\bar{1}\bar{1}2]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$ y $[\bar{2}11]$, las mismas serán denominadas $[\bar{1}\bar{1}2]$.
- Debido a los planos de simetría, las direcciones cristalinas que se reflejan en los planos de simetría son equivalentes, por ejemplo las direcciones cristalinas con ángulos de 0° y 120° ; 15° y 105° ; 30° y 90° ; 50° y 70° ; etc.
- Debido a las dos características anteriores, todas las direcciones cristalinas del plano (111) se pueden describir teniendo en cuenta solamente aquellas que se encuentran entre 0° y 60° , siendo las dos direcciones extremas $[\bar{1}\bar{1}2]$ (0°) y $[\bar{1}2\bar{1}]$ (60°).

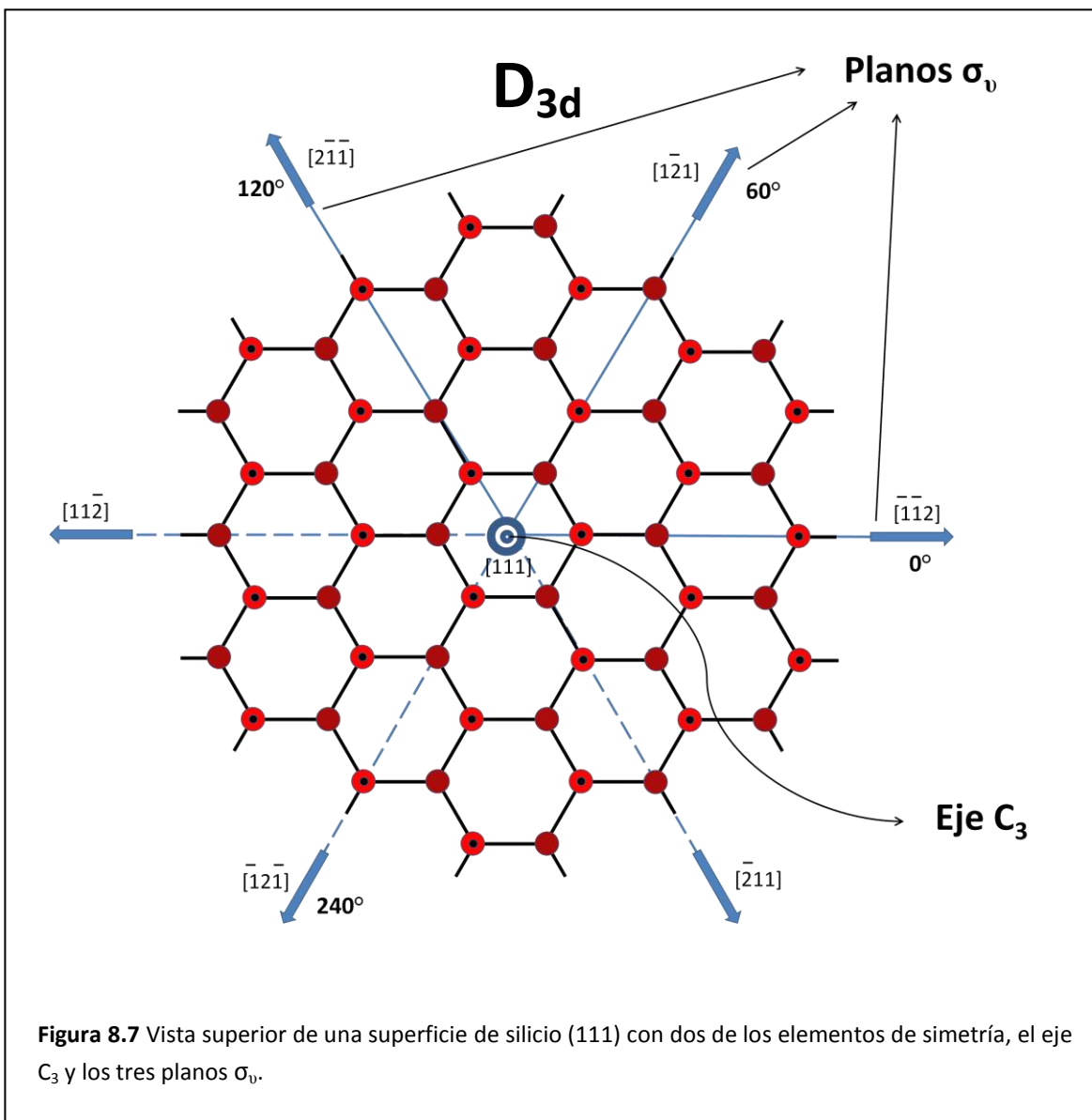
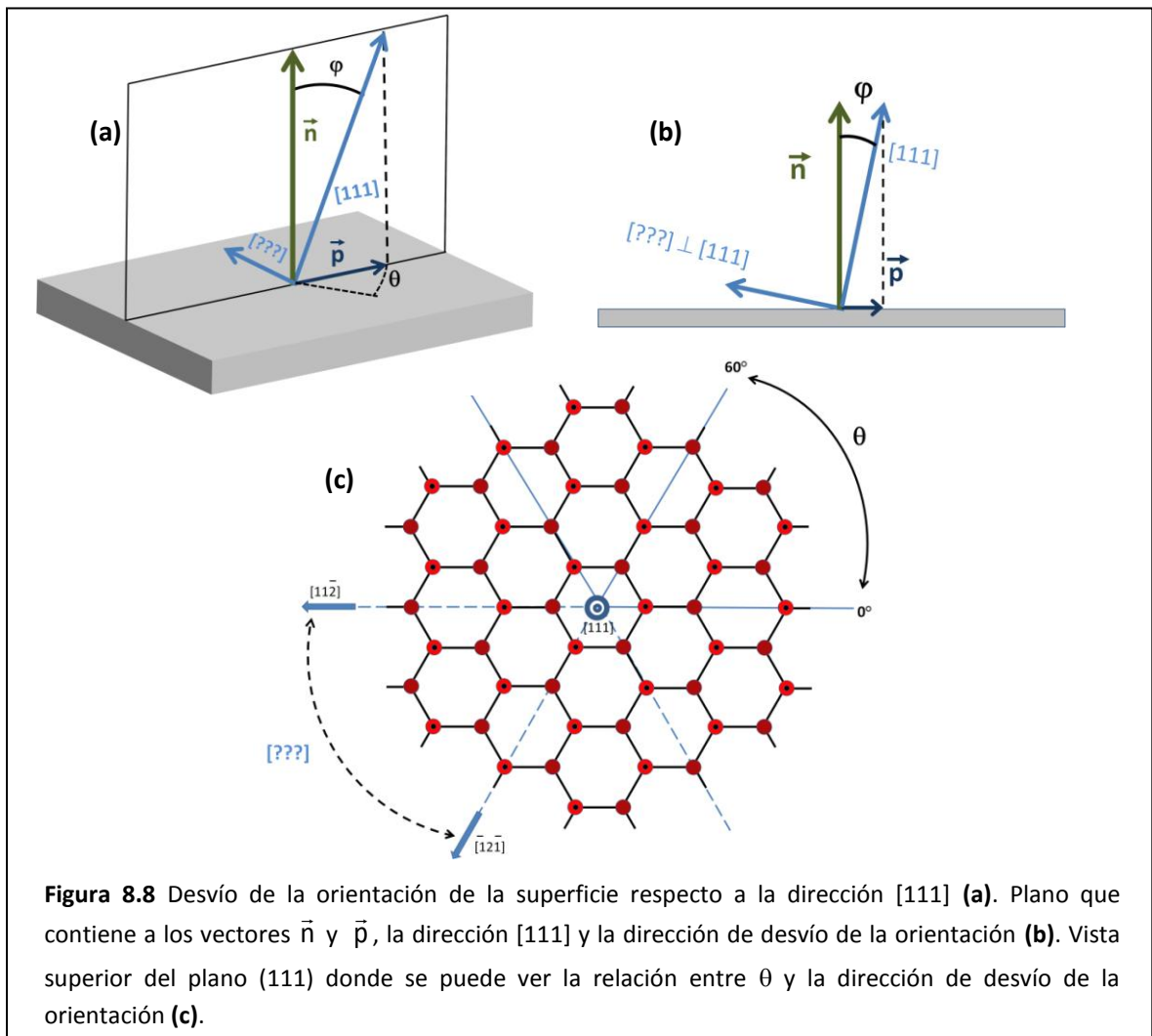


Figura 8.7 Vista superior de una superficie de silicio (111) con dos de los elementos de simetría, el eje C_3 y los tres planos σ_v .

8.3 Desviación de la dirección cristalina [111] y morfología superficial

Las superficies de las obleas de silicio (111) monocristalino reales presentan una desviación respecto a la dirección cristalina [111], la cual es producto del error de corte (miscut en inglés) producido en la manufactura de la oblea. Este error de corte o desvío de la orientación, está dado por el ángulo φ de diferencia entre el vector normal (\vec{n}) a la superficie de la oblea de silicio, y la dirección [111] (**figura 8.8**). La proyección (\vec{p}) de la dirección [111] sobre el plano de la muestra determina la dirección del desvío de la orientación. Como se puede observar en las **figuras 8.8 (a) y (b)** existe un plano que contiene la dirección [111] y los vectores \vec{n} y \vec{p} . Además, en este plano hay una dirección cristalina perpendicular a la dirección [111], saliente de la superficie de la oblea y opuesta en sentido al vector \vec{p} , correspondiente a la dirección del desvío en la orientación. Con el objetivo de analizar las posibles direcciones de desvío de la orientación, se utiliza el ángulo θ del vector proyección \vec{p} , medido a partir de una dirección cristalina de referencia donde $\theta = 0^\circ$. La elección de la dirección cristalina de referencia es arbitraria y en la presente tesis, se considera la dirección cristalina $[\bar{1}\bar{1}2]$.

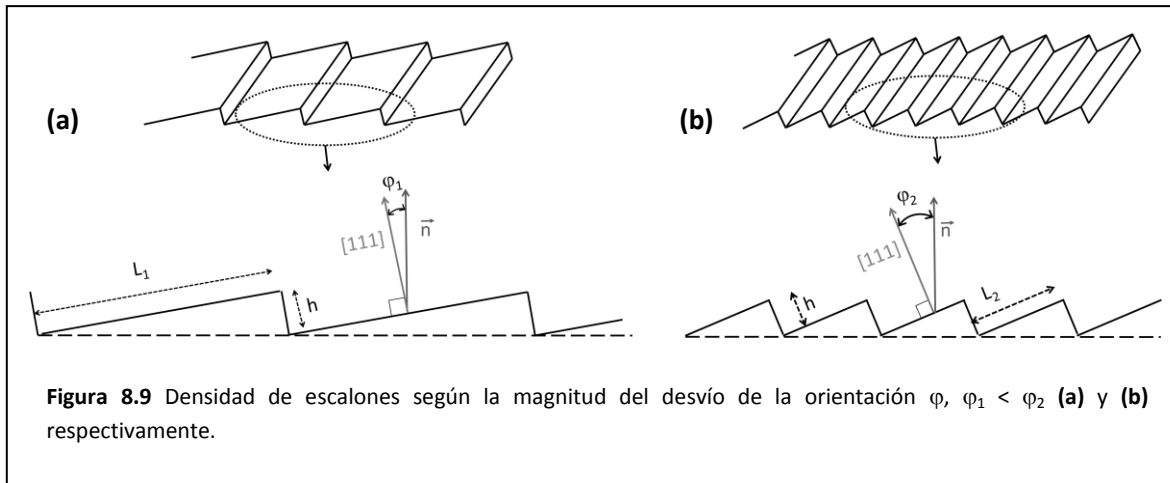


Es importante aclarar que la orientación del desvío es independiente de cómo se mide el ángulo θ , depende esencialmente del error de corte en la manufactura de la oblea. Como se muestra en la **figura 8.8 (c)** y teniendo en cuenta la simetría del plano (111) (**figura 8.7**), los posibles ángulos θ están comprendidos entre 0° y 60° , lo que implica que las posibles direcciones del desvío de la orientación, varían entre la dirección cristalina $[11\bar{2}]$ hasta la dirección cristalina $[\bar{1}2\bar{1}]$, respectivamente.

Como se muestra a continuación, la magnitud del desvío de la orientación cristalina (φ) determina la densidad de escalones atómicos de la superficie de Si(111)-H. Mientras que la dirección del desvío de la orientación determina la morfología de las terrazas y escalones de las superficies de Si(111)-H.

8.3.1 Magnitud del desvío de la orientación y densidad de escalones atómicos

La magnitud del desvío de la orientación φ , determina la cantidad nominal de escalones en las superficies de silicio (111) con terrazas atómicas. Mientras menor sea el ángulo φ , menor es la diferencia entre el vector normal (\vec{n}) y la dirección $[111]$, lo que implica la obtención de terrazas mayores con menor cantidad de escalones. En la **figura 8.9** se representan dos superficies de silicio (111) con terrazas y escalones atómicos que difieren en el valor de φ . La **figura 8.9** muestra que la superficie con la menor magnitud de desvío de la orientación es la que presenta terrazas más amplias es decir, con menor densidad de escalones.



La ecuación **ec 8.5** relaciona la magnitud del desvío de la orientación con la extensión de las terrazas.^{7,47}

$$\tan \varphi = \frac{h_{escalon}}{L_{terrazza}} \quad \text{ec 8.5}$$

donde, φ es el ángulo de desvío de la orientación, h es la altura del escalón monoatómico (0,314 nm) y L es el ancho de la terraza. Cuando φ tiende a cero, es decir cuando el vector normal de la superficie se aproxima a la dirección $[111]$, el cociente (h/L) entre la altura del escalón monoatómico y la extensión de la terraza también tiende a cero. Debido a que h es constante, que

el valor del cociente tienda a cero, implica que la extensión de la terraza (L) tiende a infinito. En el caso extremo de que una superficie (111) de silicio tuviera $\varphi = 0$, se trataría de una superficie con una única terraza sin escalones atómicos.

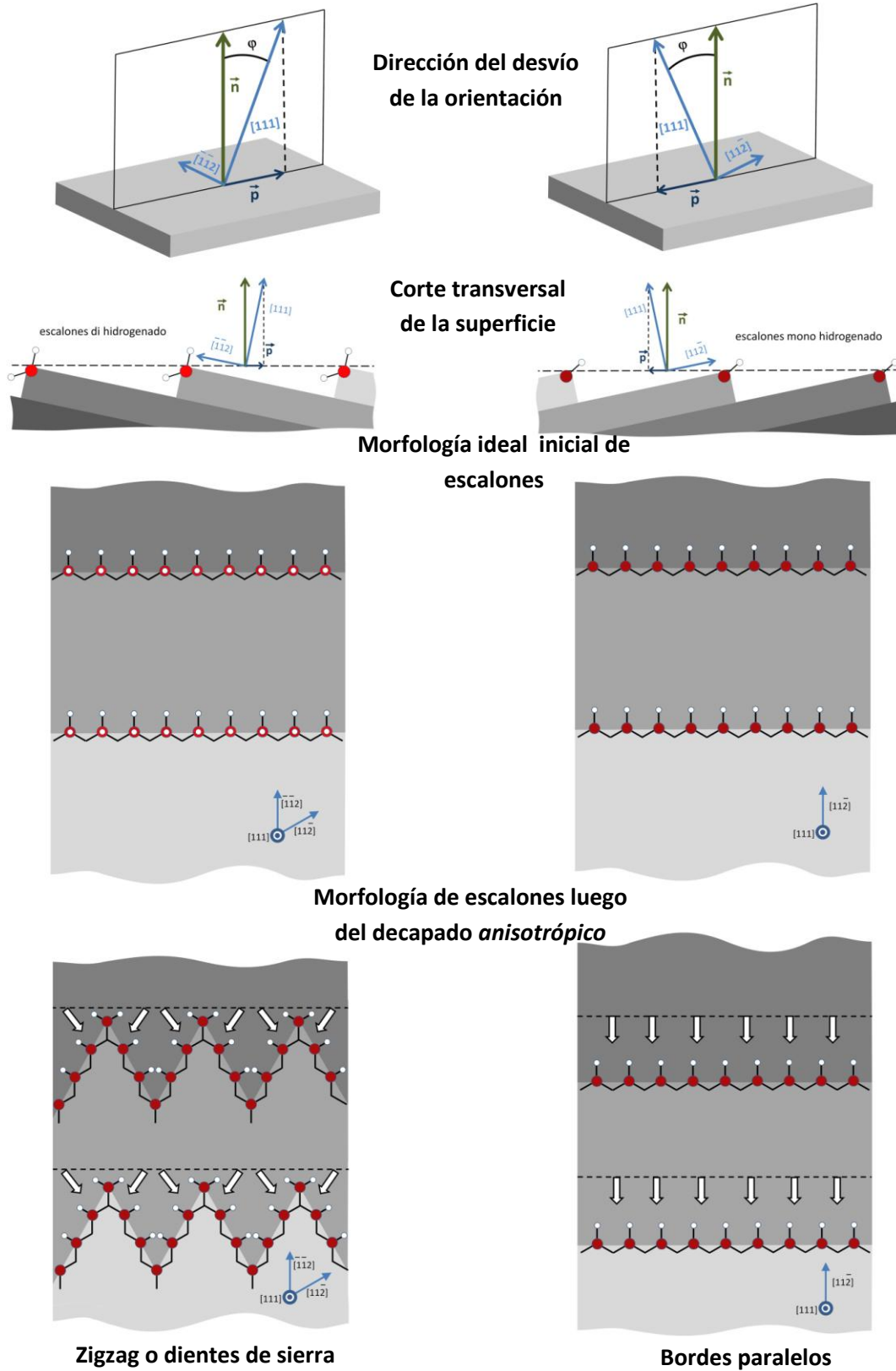
Experimentalmente, la extensión máxima de las terrazas de la superficie de Si(111)-H está limitada a valores de ~250 nm, incluso para superficies en las que el valor de L calculado con la **ec 8.5** es superior. Esta limitación proviene de la formación de poros en las terrazas durante el decapado *anisotrópico*. Los poros son producidos por la velocidad de decapado en los sitios terrazas, que si bien dicha velocidad es muy baja, la misma no es cero.⁴⁰ Una vez generado el poro en la terraza, éste comienza a crecer en los sitios más reactivos del borde del escalón (ver sección 8.3.3), inhibiendo la reproducción de terrazas anchas durante el decapado.^{47,48}

8.3.2 Dirección del desvío de la orientación y morfología de los escalones atómicos

Como se ha descrito en la **sección 8.3**, debido a la simetría de la superficie de Silicio(111), los valores posibles para la dirección del desvío de orientación varían desde la dirección cristalina $[11\bar{2}]$ hasta la dirección cristalina $[\bar{1}2\bar{1}]$, separadas entre sí por un ángulo de 60° (**figura 8.8 (c)**). Con el fin de analizar cuáles son los efectos producidos en la morfología de la superficie de Si(111)-H con terrazas y escalones atómicos, se consideran las dos direcciones extremas del desvío de la orientación $[11\bar{2}]$ y $[\bar{1}2\bar{1}]$. En la **figura 8.5** se observa que la dirección cristalina $[11\bar{2}]$ corresponde a bordes de escalón monoatómicos con un sólo enlace colgante, es decir que la muestra de **Si-H** tendrá el borde de escalón monohidrogenado. Por otro lado, la dirección cristalina opuesta $[\bar{1}\bar{1}2]$ (equivalente a la dirección cristalina $[\bar{1}2\bar{1}]$ por la simetría del plano (111)), corresponde a bordes de escalón con dos enlaces colgantes, es decir con bordes de escalón dihidrogenados en la muestra de Si(111)-H. Esta diferencia en el tipo de bordes de escalón mono- o dihidrogenado según la dirección de desvío de la orientación, genera morfologías superficiales drásticamente diferentes. Cuando los bordes de escalón son monohidrogenados (dirección de desvío de la orientación $[11\bar{2}]$), se obtienen terrazas con bordes de escalón paralelos, mientras que para los bordes de escalón dihidrogenados (dirección de desvío de la orientación $[\bar{1}\bar{1}2]$), se obtienen terrazas con bordes de escalón en zigzag o en forma de dientes de sierra.

En el **esquema 8.1** se representan dos superficies de silicio monocristalino (111) con la misma magnitud de desvío de la orientación (igual φ), pero distinta dirección de desvío de la orientación, $[\bar{1}\bar{1}2]$ o $[11\bar{2}]$. En el corte transversal de las superficies de Si(111)-H iniciales ideales con bordes de escalones paralelos, se puede observar que aquella superficie con dirección $[11\bar{2}]$ de desvío de la orientación presenta escalones monohidrogenados, mientras que la superficie con dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$ de desvío de la orientación, presenta escalones dihidrogenados. Esta diferencia en el tipo de sitio en el borde de escalón es la responsable de las diferentes morfologías obtenidas luego del decapado *anisotrópico*, ya que como se mostró en la **tabla 8.1**, los sitios del escalón monohidrogenado son menos reactivos que los sitios del escalón dihidrogenado, frente a la reacción de oxidación (**ec 8.2**) con moléculas de agua.

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico



Esquema 8.1 Influencia de la dirección de desvío de la orientación en la morfología de la superficies de Si(111)-H.

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

En el caso de la superficie con dirección de desvío de orientación $[11\bar{2}]$ se presentan inicialmente sitios de borde de escalón monohidrogenados, los que son atacados lentamente durante el decapado *anisotrópico*, generando sitios esquina que son rápidamente removidos en el ataque químico (disolución). Este proceso se repite a lo largo del escalón y produce la remoción de una fila completa de átomos, recuperándose el escalón monohidrogenado. De esta manera, los escalones monohidrogenados son removidos (desplazados) fila por fila y la estructura de escalones paralelos se mantiene.

A diferencia de lo que ocurre con la superficie con dirección de desvío de orientación $[\bar{1}\bar{1}2]$ que presenta inicialmente escalones paralelos dihidrogenados, donde estos sitios son atacados más rápidamente durante el decapado *anisotrópico*, conduciendo a la formación de sitios de escalón monohidrogenados y dihidrogenados. Como los sitios de escalón monohidrogenados son más estables, permanecen más tiempo sin reaccionar, mientras tanto, los sitios dihidrogenados son prontamente removidos. Como consecuencia, se generan bordes de escalones monohidrogenados orientados a 60° respecto de los bordes de escalón dihidrogenados originales. La morfología que se obtiene para las superficies con dirección de desvío de orientación $[\bar{1}\bar{1}2]$ es entonces, con bordes de escalón tipo zigzag o dientes de sierra (**esquema 8.1**).

Como ha sido ampliamente discutido, la morfología de terrazas y escalones atómicos obtenidos luego del decapado *anisotrópico*, en los casos extremos de dirección del desvío de la orientación, son muy diferentes. Sin embargo, si la dirección de desvío se encuentra entre las direcciones $[11\bar{2}]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$, la morfología obtenida será una mezcla entre bordes paralelos y dientes de sierra. Al ser una mezcla, la morfología es mucho más desordenada.⁷ A medida que la dirección de desvío de la orientación es más parecida a una u otra dirección extrema, predomina la estructura respectiva a esa dirección extrema en la morfología resultante.

Sin importar qué tipo de dirección de desvío de la orientación presenta una oblea de Silicio (111), siempre en la superficie obtenida luego del decapado *anisotrópico*, tienden a prevalecer los escalones monohidrogenados, por ser los menos reactivos.

8.3.3 Poros triangulares en las terrazas

Debido al mecanismo de decapado *anisotrópico* del silicio en solución de NH_4F a $\text{pH} > 7$, los sitios de escalón dihidrogenados son atacados y removidos con mayor facilidad que los sitios escalón monohidrogenados (**tabla 8.1**). De este modo, los bordes de terrazas monoatómicas de las superficies de $\text{Si}(111)\text{-H}$ tienden a ser dominados por sitios monohidrogenados. Cuando un enlace Si-H de una terraza es oxidado, se genera un defecto puntual localizado, con sitios de escalón mono- y dihidrogenados. Este defecto crece principalmente por el ataque de los sitios dihidrogenados, favoreciendo la generación de bordes de escalón monohidrogenados. Las líneas de átomos con un sólo hidrógeno en los bordes de escalones monoatómicos están orientadas perpendicularmente a las direcciones cristalográficas $[11\bar{2}]$, $[1\bar{2}1]$ y $[\bar{2}11]$ (**figura 8.7**) y debido a que el ángulo entre estas direcciones cristalinicas es de 120° , los bordes de escalón

monohidrogenados se encuentran separados 120° , unos de otros. Esta característica geométrica de la superficie de silicio (111) induce a que el defecto en la terraza, crezca en forma de triángulo equilátero. Por esta razón, en la superficie de Si(111)-H se encuentran poros con forma triangular en las terrazas (ver resultados experimentales sección 8.4.2).^{20,25,29,36}

La generación de los defectos en las terrazas que luego conducen a los poros triangulares, puede tener diferentes orígenes. Una de las alternativas es el oxígeno disuelto en la solución de NH_4F ,²⁰ mientras que otra posibilidad es debida a la vía electroquímica de la reacción de decapado²⁷ (**ec 8.3**). La alternativa que se considera en este caso, es la presencia de defectos en la oblea original, como la presencia de impurezas, inclusiones de óxido,¹¹ etc.; los que durante el proceso de decapado generan los sitios de defectos en las terrazas. Las tres fuentes de generación de defectos en las terrazas pueden ser reducidas tomando las precauciones necesarias en las etapas de limpieza y decapado *anisotrópico*. Para evitar el oxígeno disuelto en la solución de NH_4F , se satura la solución con un gas inerte (N_2 , Ar). La vía electroquímica de la reacción de decapado (**ec 8.3**) puede evitarse si se procede a raspar la zona posterior de la oblea, para inducir la protección catódica. Y por último, la eliminación de las impurezas en la superficie se puede realizar mediante el protocolo de limpieza exhaustivo explicado en la **sección 8.1**. En el último caso, el límite de las impurezas e inclusiones de óxido se producen en la manufactura de la muestra, por ello es aconsejable la compra de obleas de la mejor calidad posible.

8.4 Caracterización de superficies de Si(111)-H con terrazas monoatómicas mediante microscopía de fuerza atómica

Para las mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM) se utilizaron dos tipos de superficies de silicio (111) tipo n-. Por un lado, muestras de silicio de muy bajo dopado de resistividad $1500 \Omega\text{cm}$ (dopado con P) con una sola cara pulida a espejo que se la denominara $\text{Si}^{\text{b-}}$ ¹⁵⁰⁰, y por otro lado, muestras de silicio de bajo dopado con resistividad $10\text{-}20 \Omega\text{cm}$ (dopado con As) con ambas caras pulidas a espejo, denominada Si^{b} .

Todas las imágenes AFM se realizaron en modo contacto a fuerza constante. De las distintas señales obtenidas, se presentan imágenes de altura o topografía y de deflexión o señal error. Las imágenes de altura, como su nombre lo indica, poseen información sobre la altura de la superficie en cada punto. Mientras que la señal de deflexión es equivalente a la derivada de la altura, por lo cual es más sensible a los cambios de altura, destacando las características topográficas de la superficie. Por esta razón, en el estudio realizado se utilizaron imágenes de deflexión. La información relacionada con la altura de la muestra (cortes de las secciones transversales, diferencias de alturas, etc.), fue obtenida siempre con la señal de topografía. En el presente estudio se muestran generalmente las imágenes crudas de AFM sin ninguna manipulación, a menos que se lo indique.

8.4.1 Superficie $\text{Si}^{b-1500}(111)\text{-H}$ con terrazas atómicas

El protocolo de limpieza empleado para las muestras Si^{b-1500} fue el siguiente:

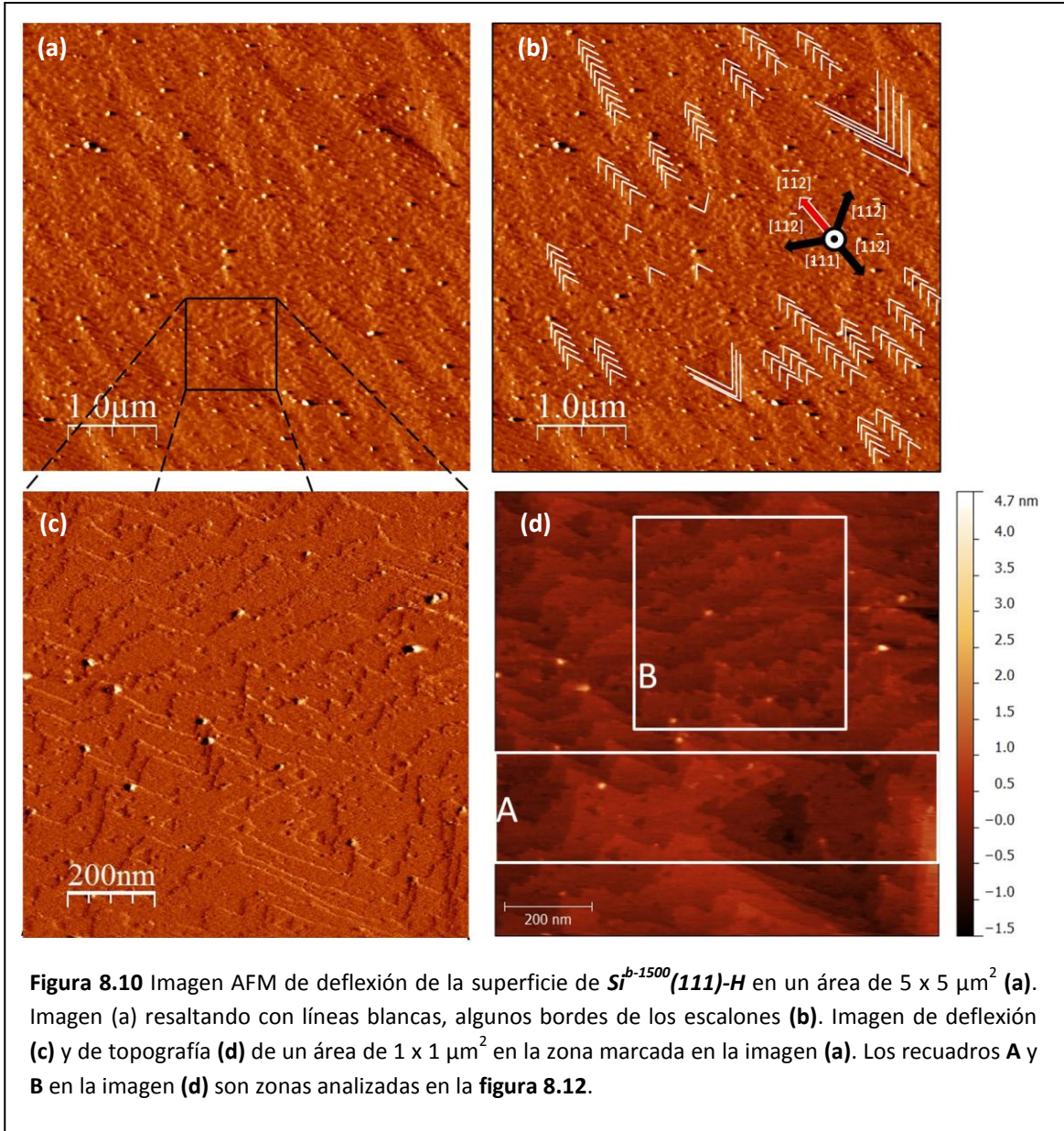
- Sonicado en etanol por 5 minutos (desengrase) + enjuague con agua MQ.
- Oxidación en solución piraña $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1) v/v a 80 °C durante 10 minutos (elimina impurezas orgánicas) + enjuague con agua MQ.

Luego de la limpieza se realizó la etapa de decapado *anisotrópico*:

- Decapado en solución NH_4F (40%) desoxigenado durante 20 minutos + enjuague con agua MQ.

En la **figura 8.10** se muestran las imágenes de AFM obtenidas para la superficies $\text{Si}^{b-1500}(111)\text{-H}$. En todas las imágenes **(a)**, **(b)** y **(c)** de deflexión, y de topografía **(d)**, se puede observar claramente la estructura de terrazas y bordes de escalón monoatómicos de la superficie $\text{Si}^{b-1500}(111)\text{-H}$. En este caso, la morfología de los escalones es de tipo zigzag o dientes de sierra. En la imagen de deflexión **(a)** el barrido en un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ en la superficie de $\text{Si}^{b-1500}(111)\text{-H}$ evidencia que la morfología periódica se extiende en toda la imagen. La imagen **(b)** es la misma imagen que **(a)** con líneas de color blanco para destacar algunos bordes de escalones en la superficie. La imagen **(c)** de deflexión y **(d)** de altura, corresponden a un área de $1 \times 1 \mu\text{m}$ de la imagen **(a)**, donde se distinguen escalones monoatómicos y terrazas. A partir de la morfología de zigzag o dientes de sierra observados en las imágenes de la **figura 8.10** y teniendo en cuenta lo explicado en la **sección 8.3.2** es posible determinar que el desvío de la orientación corresponde a la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$. En la imagen **(b)** de la **figura 8.10** se muestran las distintas direcciones cristalinas, la dirección $[111]$ saliente de la superficie, la dirección de desvío de la orientación $[\bar{1}\bar{1}2]$ (en rojo) y las tres direcciones cristalinas $[11\bar{2}]$ equivalentes. En la **figura 8.10** se observa que la mayoría de los escalones monoatómicos están orientados perpendicularmente a las direcciones cristalinas $[11\bar{2}]$, lo que indica que dichos escalones son más estables y como se indica en la **sección 8.3**, los bordes de terrazas corresponden a sitios escalón monohidrogenados.

En la **figura 8.11 (a)** se muestra la zona A de la **figura 8.10 (d)** con las terrazas y sus respectivos escalones monoatómicos. La mayoría de los bordes son perfectamente rectos debido a que están formados con hileras de sitios de escalones monohidrogenados (orientados perpendiculares a las direcciones cristalinas $[11\bar{2}]$). En **figura 8.11 (b)** el trazo marcado en la imagen que corresponde al barrido de la punta del microscopio está asociado con el corte de la sección transversal en la **figura 8.11 (c)**. Cada salto de escalón monoatómico es resaltado con una flecha sobre la imagen de topografía, y en el respectivo corte de la sección transversal. En este último se distingue la estructura de escalones lisos y bordes de escalón monoatómicos, cuya altura es de $\sim 0,3$ nm. La medición de la altura de los escalones monoatómicos es analizada en forma detallada en la **sección 8.4.3**.



Las zonas B elegida en la **figura 8.10 (d)** presenta algunos bordes de escalón sucesivos relativamente paralelos, mejor evidenciado en la **figura 8.11 (d)** y **(c)**. Estos bordes de escalón sucesivos y paralelos están orientados perpendiculares a la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$ (**figura 8.10**), lo que implica que son sitios bordes de escalón dihidrogenados. Si bien al observar con atención estos bordes de escalón, no son perfectamente rectos y presentan cierta morfología en zigzag (sitios borde de escalón monohidrogenados), son representativos de los bordes de escalón dihidrogenados paralelos originales (ver **sección 8.3.2**). Estos defectos han sido utilizados para determinar cualitativamente la magnitud del desvío de la orientación. Para determinar la magnitud del desvío de la orientación se utiliza la **ec 8.5** de la **sección 8.3.1**, donde conociendo la longitud del ancho de las terrazas “ L ”, se determina la magnitud del desvío de la orientación “ φ ”. En la **tabla 8.2** se presentan los valores del ancho de las tres terrazas medidas en la **figura 8.11**

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

(d), el valor promedio del ancho de las terrazas, y los respectivos valores de la magnitud del desvío de la orientación.

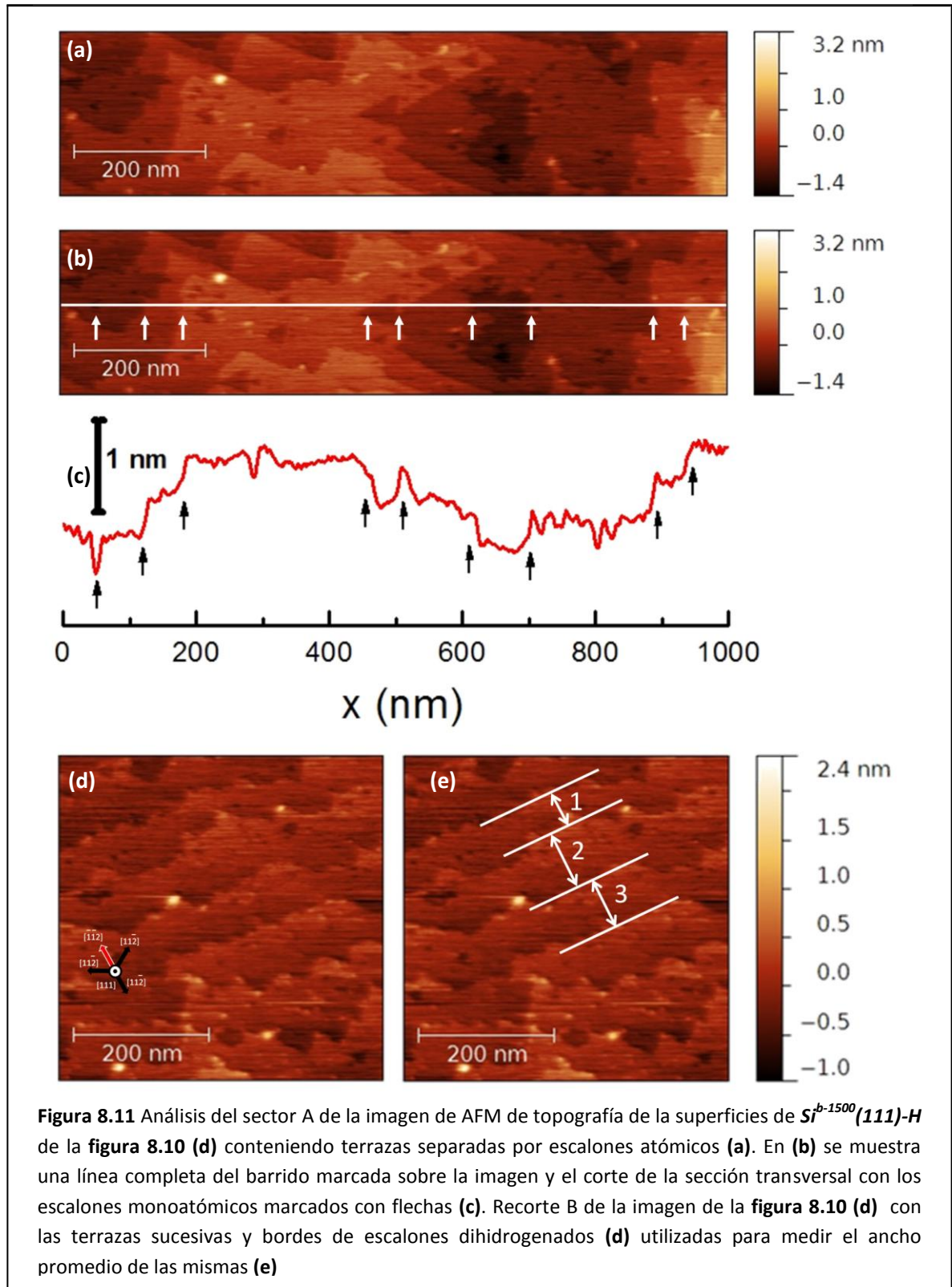


Figura 8.11 Análisis del sector A de la imagen de AFM de topografía de la superficies de $Si^{b-1500}(111)-H$ de la **figura 8.10 (d)** conteniendo terrazas separadas por escalones atómicos (a). En (b) se muestra una línea completa del barrido marcada sobre la imagen y el corte de la sección transversal con los escalones monoatómicos marcados con flechas (c). Recorte B de la imagen de la **figura 8.10 (d)** con las terrazas sucesivas y bordes de escalones dihidrogenados (d) utilizadas para medir el ancho promedio de las mismas (e)

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

Debido a que los bordes de escalón no son perfectamente lineales, el ancho de las terrazas se determinó mediante el trazado de líneas que representan los bordes de escalón paralelos promedio (**figura 8.11 (e)**). La separación entre estas líneas corresponde directamente al ancho de las terrazas listado en la **tabla 8.2**. El valor de ancho de terraza promedio obtenido para escalones dihidrogenados paralelos es de ~74 nm, y la magnitud del desvío de la orientación es del orden de 0,24°. Ambas determinaciones son cualitativas, debido a que se tendría que disponer de por lo menos 10 terrazas paralelas sucesivas.

Al aplicar el simple protocolo de limpieza a las obleas de Si^{b-1500} se observaron terrazas y escalones atómicos, demostrando que estas muestras son de alta calidad.

Terraza	Ancho de terraza "L"	Magnitud de desvío "φ"
1	61 nm	0,29 °
2	88 nm	0,20 °
3	74 nm	0,24 °
Promedio	74,3 nm	0,24 °

Tabla 8.2 Ancho de las terrazas medido desde la imagen de AFM de topografía de la superficie de $Si^{b-1500}(111)-H$ de la **figura 8.11 (e)**, y magnitud del desvío de la orientación ϕ , calculado usando la **ec 8.5**.

8.4.2 Superficie $Si^{b}(111)-H$ con terrazas atómicas

Dado que las muestras de Silicio Si^b presentan sus dos caras pulidas a espejo, se procedió a incrementar la rugosidad de una de las caras con papel esmeril, para que actúe como ánodo de sacrificio y se evite la vía electroquímica (**ec 8.3**) durante el decapado anisotrópico.²⁷ Luego las obleas fueron sometidas al siguiente protocolo de limpieza, similar al de las obleas Si^{b-1500} :

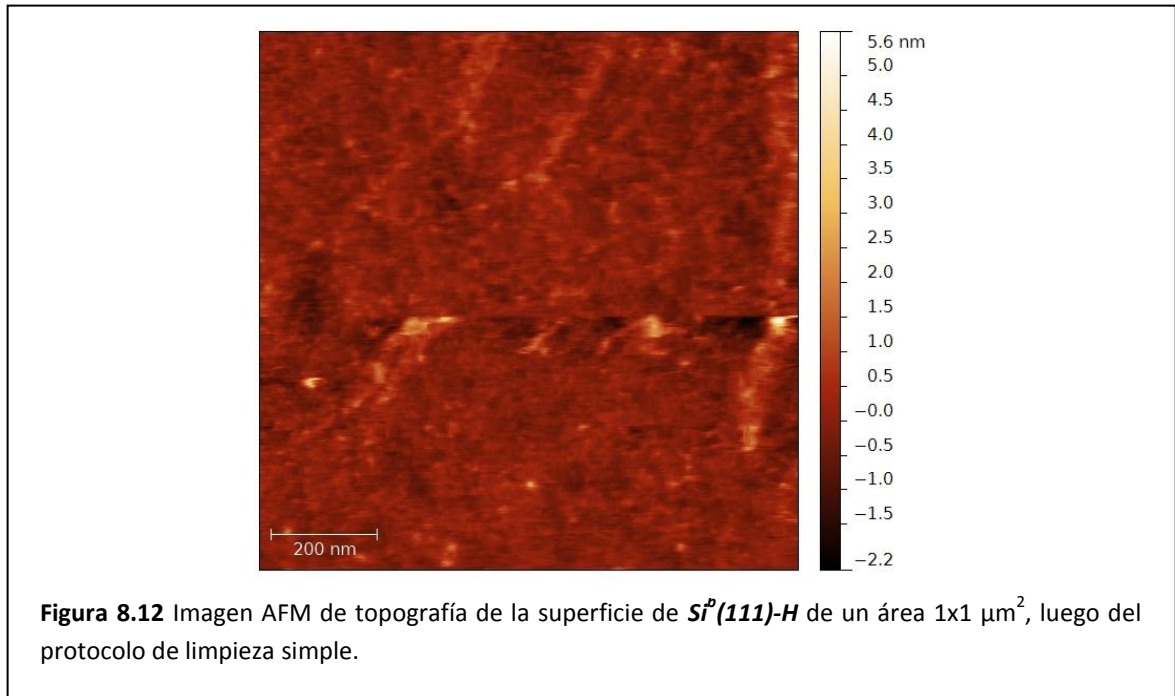
- Sonicado en acetona durante 5 minutos (desengrase) + enjuague con agua MQ.
- Oxidación en solución SC1 ($H_2O:H_2O_2:NH_4OH$ (5:1:1) v/v) a 80 °C durante 10 minutos + enjuague con agua MQ.
- Oxidación en solución SC2 ($H_2O:H_2O_2:HCl$ (5:1:1) v/v) a 80 °C durante 10 minutos + enjuague con agua MQ (elimina contaminaciones metálicas).
- Oxidación en solución piraña $H_2SO_4:H_2O_2$ (3:1) v/v a 80 °C durante 10 minutos (elimina impurezas orgánicas) + enjuague con agua MQ.

Luego de la limpieza se realizó el decapado *anisotrópico*:

- Decapado en solución NH_4F (40%) desoxigenada durante 20 minutos + enjuague con agua MQ.

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

La imagen AFM de topografía de la superficie de $Si^p(111)-H$ resultante se muestra en la **figura 8.12**, y no presenta terrazas, ni escalones monoatómicos. La ausencia de terrazas implica que las obleas son de menor calidad, por lo que se requiere de un protocolo de limpieza más exhaustivo, que incluya una etapa de oxidación térmica para eliminar cualquier daño superficial, producto de la manufactura de la muestra. En base a estas consideraciones, se aplicó el siguiente protocolo de limpieza luego de raspar una cara de las muestras:



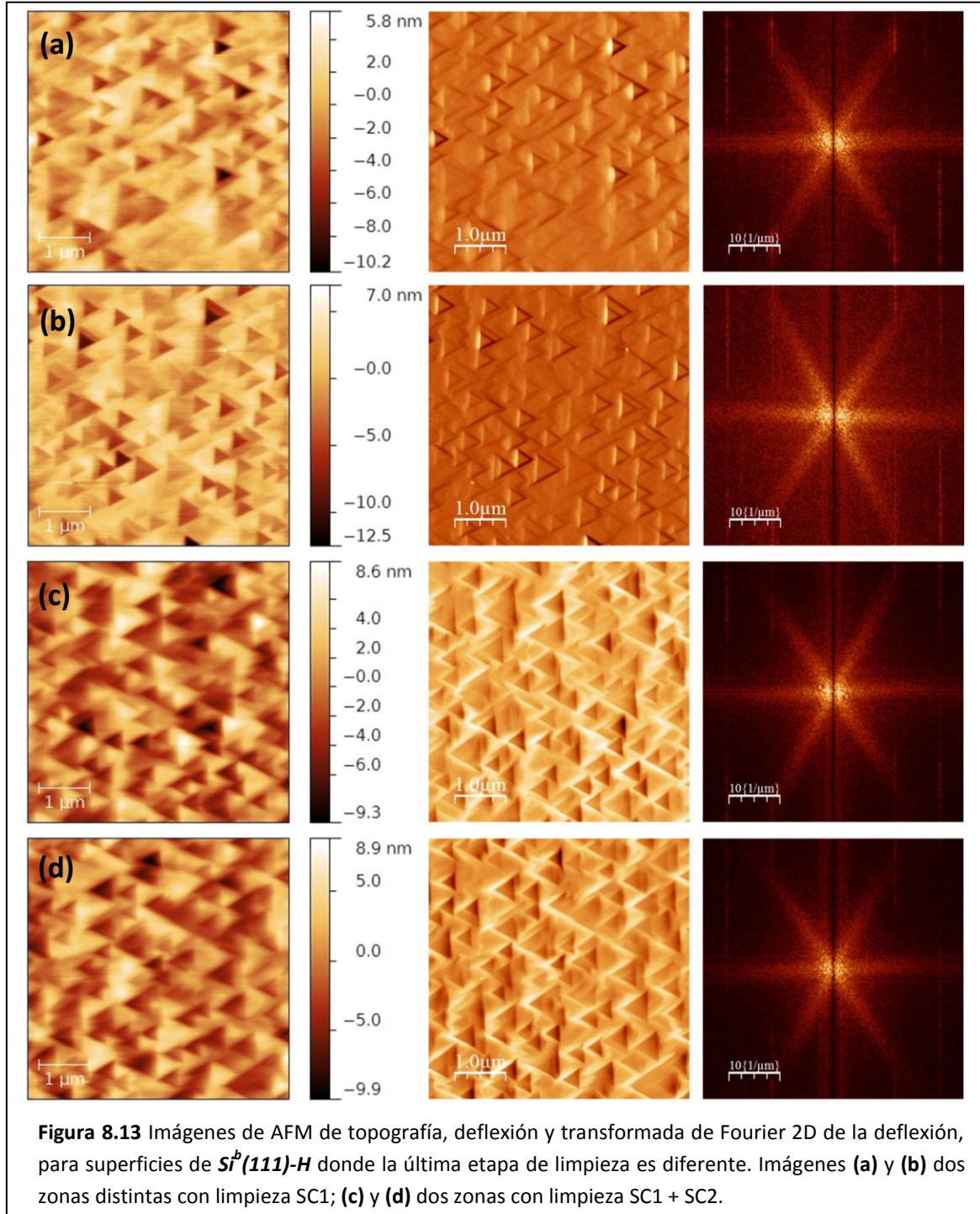
- Sonicado en acetona durante 5 minutos (desengrase) + enjuague con agua MQ.
- Oxidación térmica $980 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo flujo de O_2 durante 30 minutos, recocido a $980 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo flujo de N_2 durante 30 minutos + enjuague con agua MQ.
- Oxidación en solución SC1 ($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$ (5:1:1) v/v) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos + enjuague con agua MQ.
- Remoción del óxido en solución reguladora de pH de $\text{HF}(50\%):\text{NH}_4\text{F}(40\%)$ (1:7 v/v) de pH $\sim 4,5$.
- Oxidación en solución SC1 ($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$ (5:1:1) v/v) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos + enjuague con agua MQ.
- Oxidación en solución SC2 ($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ (5:1:1) v/v) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos + enjuague con agua MQ (opcional).

Luego del protocolo exhaustivo de limpieza se llevó a cabo el decapado *anisotrópico*:

- Decapado en solución $\text{NH}_4\text{F}(40\%)$ desoxigenada durante 20 minutos + enjuague con agua MQ.

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

En la **figura 8.13** las imágenes de AFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ muestran las señales de topografía, deflexión y luego de corrección por transformada de Fourier 2D de la deflexión en las muestras de $\text{Si}^p(111)\text{-H}$; luego del protocolo de limpieza detallado. Las imágenes en la **figura 8.13 (a)** y **(b)** corresponden a dos zonas de la muestra sometidas a una sola etapa de oxidación SC1 final y a otras dos zonas, luego de aplicar ambas etapas de oxidación SC1 y SC2 (**figura 8.13 (c)** y **(d)**).



8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

En todas las imágenes de la **figura 8.13** se observa que la morfología de las superficies presenta poros en forma de triángulos equiláteros distribuidos en toda la superficie. La transformada de Fourier 2D transforma los puntos de la imagen real al espacio recíproco, donde los puntos brillantes permiten localizar componentes de Fourier periódicos en esa dirección (ver apéndice I). La zona brillante en forma de estrella de seis puntas con ángulos de 120° entre sus ramas, observada en las imágenes de transformada de Fourier de las señales de deflexión; son generadas por los bordes periódicos de los triángulos equiláteros (120° entre sus lados) en la superficie. Los triángulos equiláteros en toda la superficie podrían estar asociados con la ruptura de la punta de sensado del AFM.⁴⁹ Sin embargo, esta posibilidad es sencilla de descartar ya que con la misma punta, en las distintas muestras, las imágenes de los triángulos están orientadas en diferentes direcciones (**figura 8.13 (a) y (c)**). La otra explicación es que provenga de la simetría de la superficie de silicio (111), lo que puede confirmarse con la **figura 8.14** con la imagen de deflexión de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de la superficie de $\text{Si}^b(111)\text{-H}$ conteniendo terrazas y escalones monoatómicos. La simetría de los bordes de escalón surge como consecuencia de las diferentes velocidades de decapado de los sitios de escalón mono- y dihidrogenados (ver sección 8.1), siendo los bordes de escalón monohidrogenados los más estables. En la **figura 8.14 (b)** se resaltaron algunos bordes de escalón monohidrogenados, los que son perpendiculares a las direcciones cristalinias $[\bar{1}1\bar{2}]$. El fondo de los triángulos presenta pocas terrazas con bordes de escalones relativamente separados entre sí, mientras que los lados de los triángulos presentan múltiples bordes de escalón uno próximo al otro.

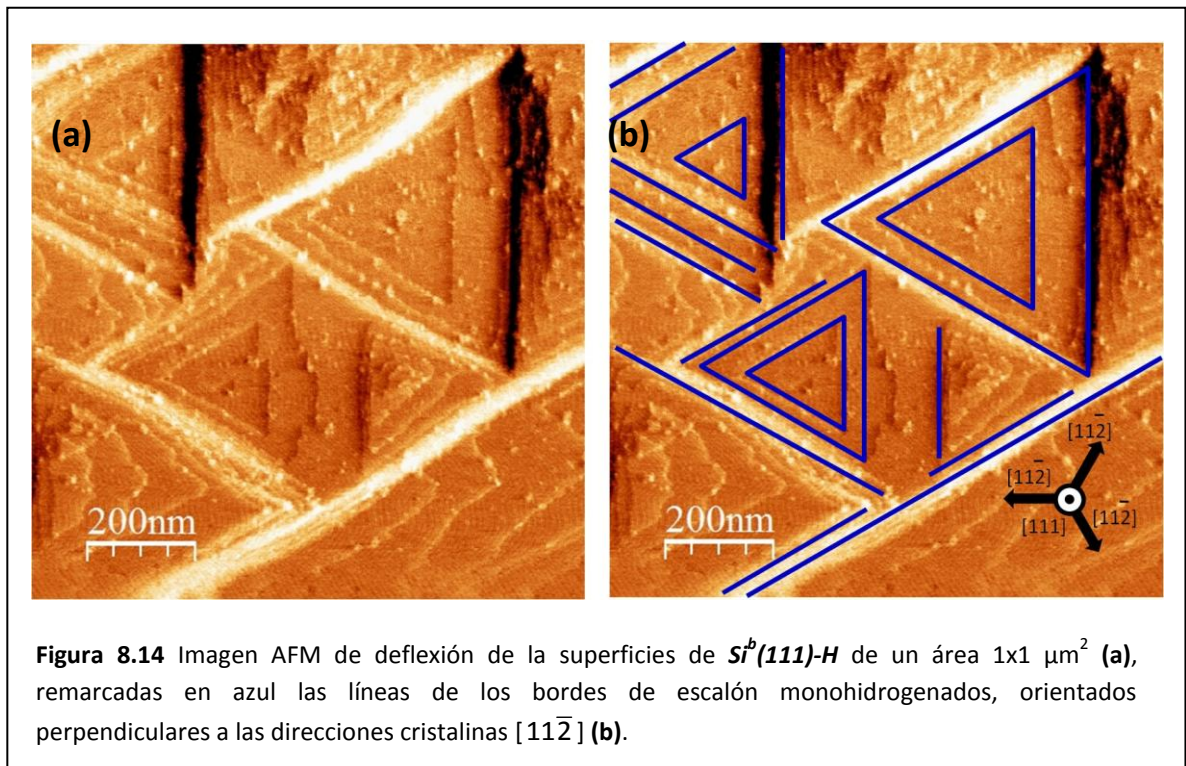
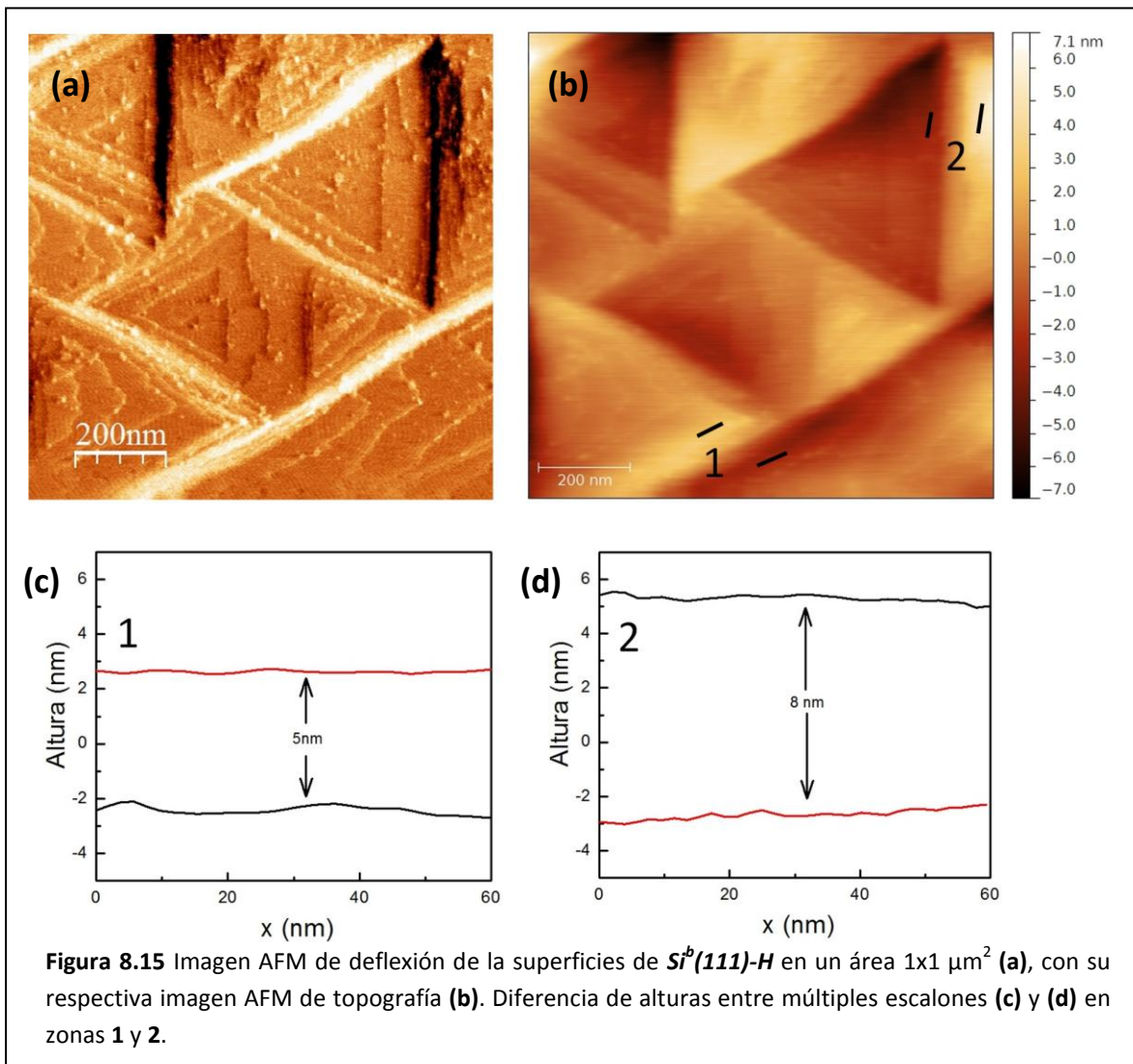


Figura 8.14 Imagen AFM de deflexión de la superficies de $\text{Si}^b(111)\text{-H}$ de un área $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (a), remarcadas en azul las líneas de los bordes de escalón monohidrogenados, orientados perpendiculares a las direcciones cristalinias $[\bar{1}1\bar{2}]$ (b).

La **figura 8.15 (a)** y **(b)** compara la imagen de deflexión de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ con la imagen de topografía correspondiente a la misma región. En las imágenes claramente se diferencian escalones monoatómicos y múltiples escalones agrupados. A fin de poder estimar la cantidad de bordes de terrazas agrupados, se midió la diferencia de altura entre una terraza anterior y otra posterior a los bordes agrupados. En la **figura 8.15 (b)** se observan las marcas en **1** y **2** que corresponden a los cortes de sección transversal mostrados en **(c)** y **(d)**. Los múltiples escalones en **1** corresponden a una diferencia de altura de ~ 5 nm, mientras que los múltiples escalones en **2** muestran una diferencia de altura de ~ 8 nm. Considerando que un borde de escalón monoatómico tiene una altura de 0,314 nm, en el primer caso hay de ~ 15 bordes de terrazas agrupados, mientras que en **2**, la cantidad de bordes de terrazas agrupados es ~ 25 .



La cuestión a resolver es el origen de estos agrupamientos de bordes de escalón en algunas regiones y en otras no. Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta las reacciones de decapado *anisotrópico*, las etapas de oxidación (**ec 8.3**) y de disolución (**ec 8.4**). Por otra parte, es conocido que la velocidad de decapado *anisotrópico* se incrementa con el aumento

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

del pH,³⁹ y debido a que en la etapa de disolución (**ec 8.4**) se consume HF, se produce un aumento local del pH, teniendo en cuenta el principio de Le Châtelier y el siguiente equilibrio:



El incremento del pH de la solución genera el aumento de la velocidad de las reacciones de decapado *anisotrópico* en las cercanías de las regiones reactivas, es decir en los bordes de escalón. Entonces, durante el decapado *anisotrópico*, cuando dos bordes monoatómicos muy próximos entre sí, éstos se autocatalizan y se unen formando un borde de escalón múltiple. Este mecanismo es conocido como “Step bunching” (del inglés, agrupado de escalones).³⁹

Las superficies de $Si^b(111)-H$ obtenidas presentan escalones monoatómicos y terrazas, sin embargo, las morfologías esperadas con escalones tipo zigzag o terrazas paralelas, no se encontraron; en cambio, las superficies están cubiertas con poros triangulares. Estos poros triangulares descritos en la **sección 8.3.3** podrían deberse al oxígeno disuelto en la solución de NH_4F , a la vía electroquímica de la reacción de decapado (**ec 8.3**) o a los defectos localizados en la superficie de la oblea. Las dos primeras opciones pueden ser descartadas ya que las soluciones de NH_4F fueron saturadas con nitrógeno y las obleas empleadas fueron raspadas en una cara para garantizar la protección catódica. La única alternativa factible es que la generación de los poros sea inducida por los defectos en la superficie de la oblea, los que provienen de la manufactura o debido a algún error cometido en el protocolo de limpieza.

Para determinar si se produjo el error durante la limpieza, se realizó una repetición completa de la limpieza completa (excepto la etapa SC2) extremando todos los cuidados. En la **figura 8.16** se muestra la imagen de deflexión AFM en modo contacto de una superficie $Si^b(111)-H$ donde claramente se observa la morfología de terrazas y escalones. Este resultado indica que los poros triangulares observados en las superficies de $Si^b(111)-H$ de las **figuras 8.13-15** se deben a algún error en el protocolo de limpieza. La imagen de deflexión de la **figura 8.16** fue filtrada utilizando transformada de Fourier 2D para eliminar señales periódicas del ruido (ver apéndice I).

En la **figura 8.17** se presenta una imagen de la topografía AFM de otra superficie $Si^b(111)-H$ medida en modo contacto, mostrando la presencia de escalones y terrazas. En el borde lateral izquierdo de la **figura 8.17 (a)** se distingue un poro triangular, en el que es posible determinar las direcciones cristalinas $[11\bar{2}]$ ya que los bordes de escalón rectos del triángulo están orientados perpendiculares a dichas direcciones. Una característica de las **figuras 8.16** y **8.17** es que los bordes de escalón monoatómicos no son rectos como en el caso de las superficies $Si^{b-1500}(111)-H$ (**figura 8.10**), sino que presentan una forma irregular. Además, la morfología de las terrazas y escalones monoatómicos no es con estructura zigzag ni con terrazas y escalones paralelos. Esto indica que la dirección de desvío de la orientación para estas superficies $Si^b(111)-H$ se encuentra entre la dirección $[11\bar{2}]$ (escalones paralelos) y la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$ (escalones tipo zigzag). En este caso, los bordes de escalón son mucho más desordenados (ver **sección 8.3**) y la magnitud de desvío de la orientación no se puede establecer debido a la irregularidad de los bordes de escalón.

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

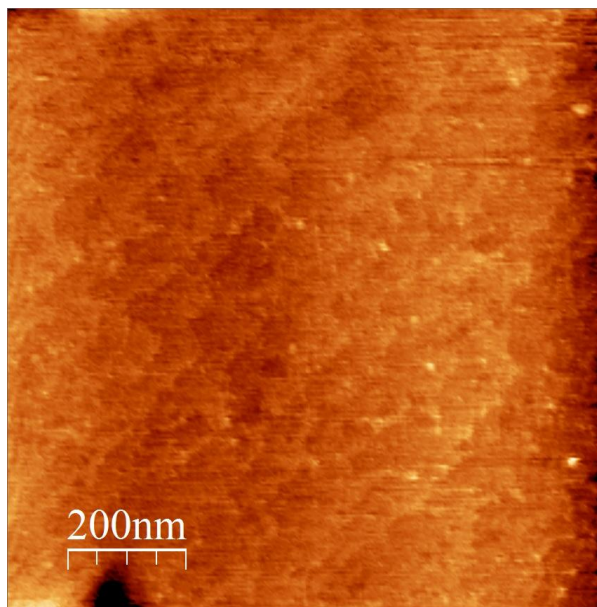


Figura 8.16 Imagen AFM de deflexión de una superficies de $Si^b(111)-H$ de un área $1 \times 1 \mu m^2$. Esta imagen fue filtrada con transformada de Fourier 2D.

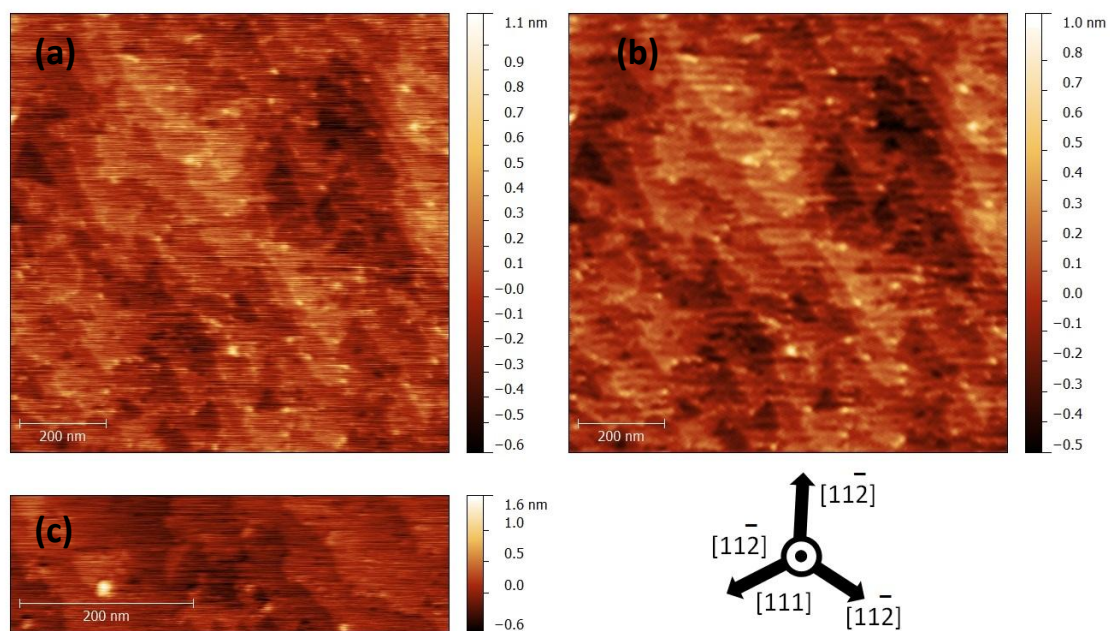


Figura 8.17 Imagen AFM de topografía de una superficies de $Si^b(111)-H$ de un área $1 \times 1 \mu m^2$ sin filtrar **(a)** y filtrada con transformada de Fourier para eliminar ruido periódico horizontal **(b)**. Otra zona de la superficie de $Si^o(111)-H$ **(c)**.

8.4.3 Superficie $Si(111)\text{-H}$ con terrazas atómicas y su posible uso como patrón metrológico en la nanoescala

La altura de los escalones monoatómicos de las superficies de silicio hidrogenadas es perfectamente conocida con un valor de 0,314 nm. Un grupo de investigación del NIST (Sigla en inglés del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos) ha determinado mediante microscopía de fuerza atómica la altura del escalón de silicio en 312 ± 12 pm.⁵⁰ Teniendo en cuenta esto, es posible utilizar las muestras de $Si(111)\text{-H}$ con estructura de escalones y terrazas como patrón metrológico para la calibración en el eje z, de microscopios de fuerza atómica.⁵⁰⁻⁵²

En la **figura 8.18 (a)** se presenta una imagen de topografía de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de la superficie $Si^b(111)\text{-H}$ medida con microscopía de fuerza atómica en modo contacto. Esta superficie presenta poros triangulares (ver **sección 8.4.2**) y contiene además, terrazas y escalones monoatómicos. En la **figura 8.18 (b)** se muestra un área con mayor magnificación que presenta solamente dos terrazas, separadas por un escalón monoatómico. En la **figura 8.18 (c)** se presenta la sección transversal con dos saltos monoatómicos entre las terrazas. Una forma de determinar la altura de los escalones es mediante esta sección transversal, siendo en este caso de $3,5 \text{ \AA}$, lo cual es diferente del valor $3,14 \text{ \AA}$. Para obtener una medida más representativa se deberían utilizar varios perfiles en diferentes zonas y luego promediar el valor de la altura.

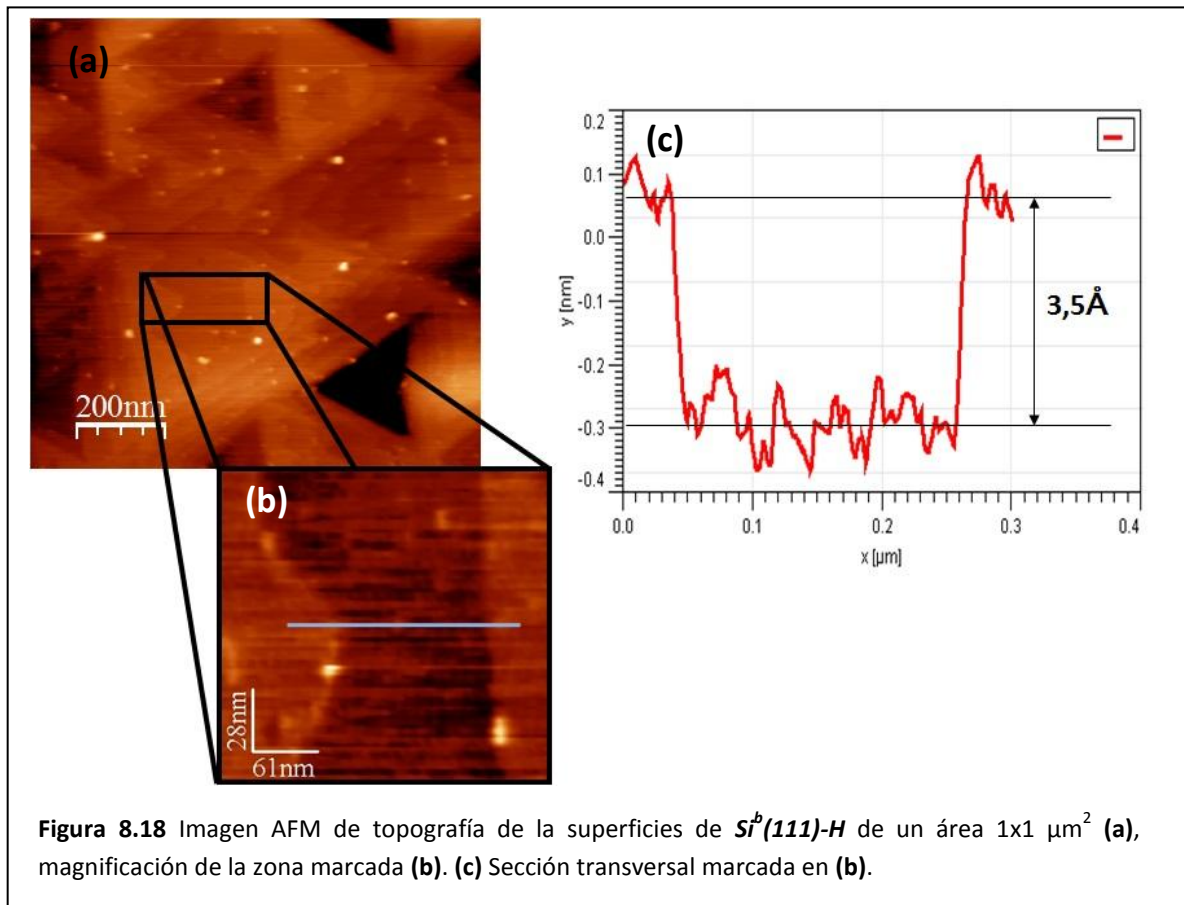
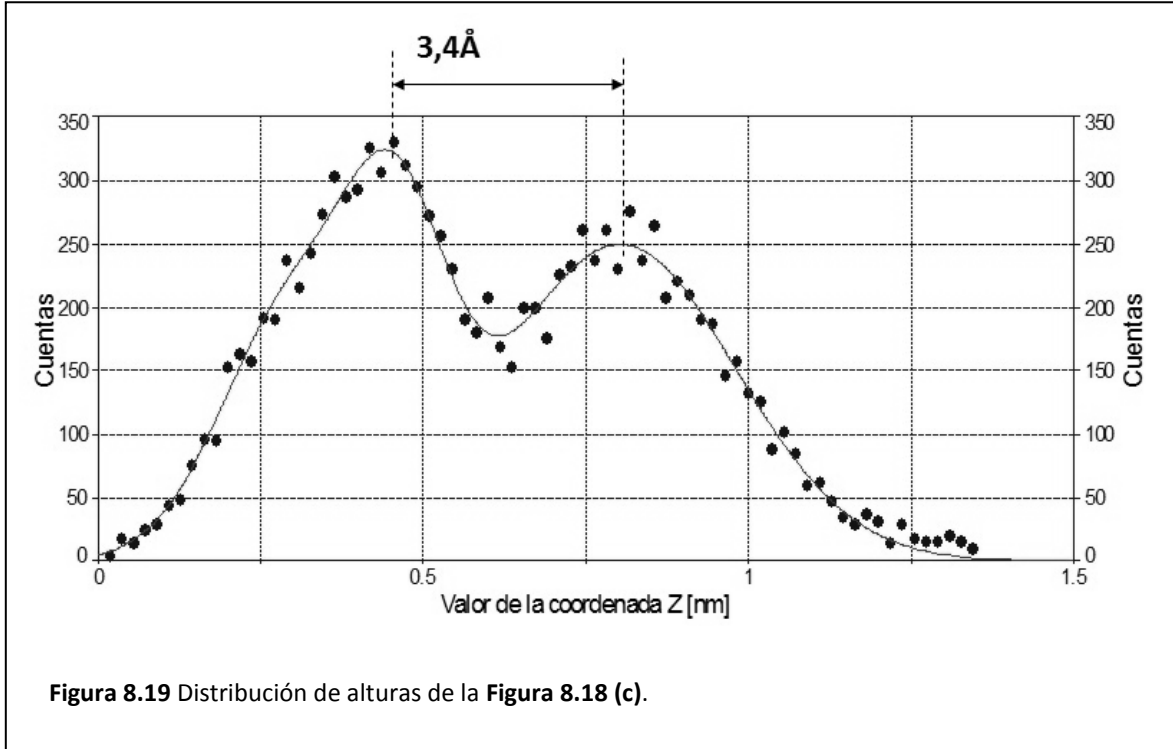


Figura 8.18 Imagen AFM de topografía de la superficies de $Si^b(111)\text{-H}$ de un área $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (a), magnificación de la zona marcada (b). (c) Sección transversal marcada en (b).

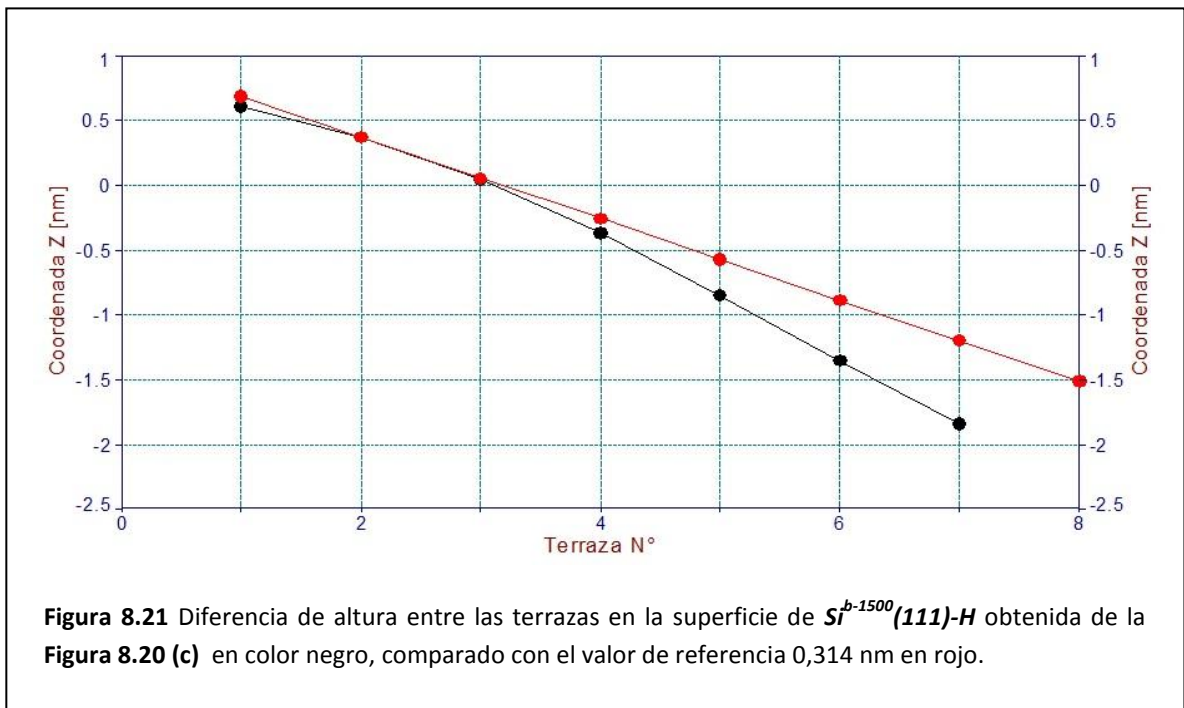
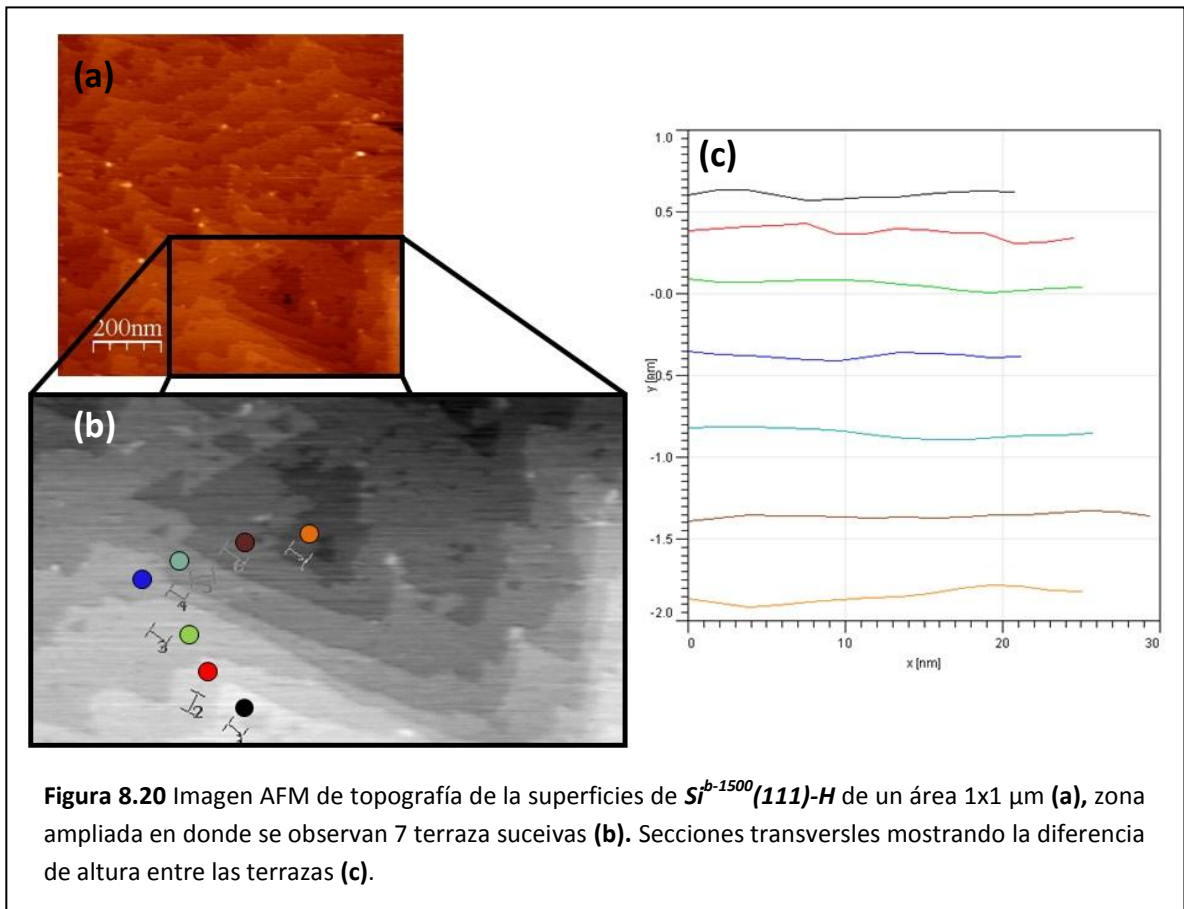
Si se grafica la distribución de alturas de la imagen vs. el valor de la altura con los datos de la **figura 8.18 (b)**, la representación obtenida en la **figura 8.19**, muestra la presencia de dos poblaciones que corresponden a cada una de las dos terrazas. Al medir la diferencia entre los valores de los máximos de las dos poblaciones se obtiene la altura del escalón. El valor de la altura del escalón del silicio obtenido es de $3,4 \text{ \AA}$ ó $0,34 \text{ nm}$, más realista que la medida individual obtenida previamente. Esta forma de determinar la altura del escalón del silicio es más representativa ya que tiene en cuenta la distribución estadística al considerar todas las alturas de la imagen.



Debido a que los valores de la altura del escalón del silicio son ligeramente superiores al esperado, la medición podría estar asociada con un pequeño desvío en la calibración en el eje Z del microscopio de AFM utilizado, del orden de $0,03 \text{ nm}$.

Considerando que el escáner de AFM utilizado para obtener la mayoría de las imágenes (todas las imágenes salvo la de la **figura 8.17**) es de gran área de barrido ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$); se analizó además la linealidad de la respuesta en el eje Z para un tamaño de barrido de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Para ello se utilizó la imagen de topografía $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de la superficie $\text{Si}^{b-1500}(\text{111})\text{-H}$ mostrada en la **figura 8.20 (a)**; en la zona ampliada (**b**) y se determinaron las alturas de 7 terrazas sucesivas como se muestra en la **figura 8.20 (c)**. La distancia entre las terrazas no es constante, como se esperaría. En la **figura 8.21** se compara el valor de la diferencia de altura entre las terrazas de $\text{Si}^{b-1500}(\text{111})\text{-H}$ obtenido de la **figura 8.20 (c)** en negro, el valor de referencia $0,314 \text{ nm}$ en rojo. Se puede ver que la distancia entre las terrazas no es constante sino que aumenta y difiere del valor ideal, lo que demuestra la no linealidad del escáner en el eje Z.

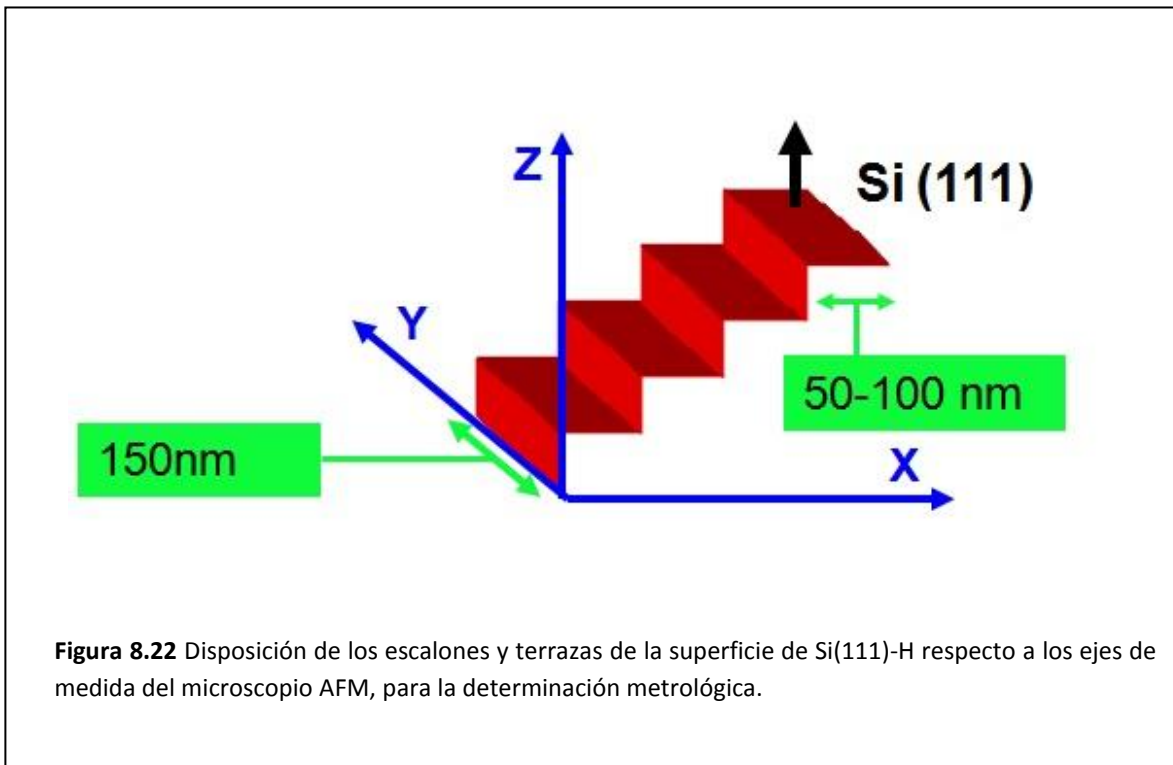
8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico



Uno de los problemas que existe al determinar las alturas de estos defectos en AFM, es que entre barrido y barrido de la punta sobre la muestra, existe una deriva arbitraria y desconocida de la línea de base. Para corregir este problema, el patrón metrológico debe tener el mismo valor inicial (o final) en cada barrido es decir, debe comenzar en la misma terraza atómica; esto permitiría poder igualar las líneas de base de cada barrido y así, poder utilizar una superficie de Si(111)-H como patrón metrológico, para lo cual se necesitan los siguiente requisitos:

- La muestra hidrogenada debe poseer un área lisa a nivel atómico de $1 \mu\text{m}^2$.
- La muestra debe presentar escalones rectos y paralelos de 150 nm de largo en la dirección Y (ver **figura 8.22**), para lo cual debe tener un desvío de la orientación en la dirección $[11\bar{2}]$ (morfología de terrazas y escalones paralelos).
- El ancho de las terrazas debe ser entre 50-100 nm, para lo cual la magnitud del desvío de la orientación se encuentra entre φ 0,36-0,18°.
- Alinear el eje Y de barrido del microscopio con la dirección de los escalones (ver **figura 8.22**).

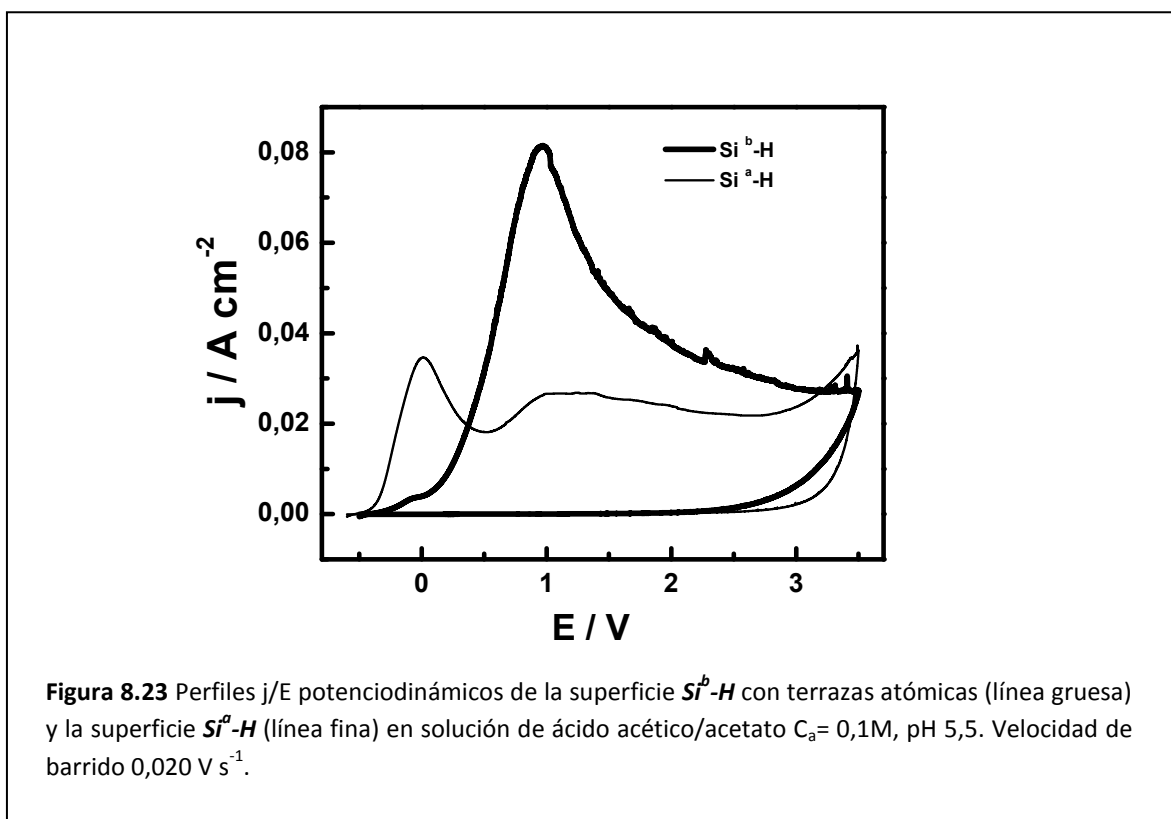
Con estas consideraciones, es posible utilizar una superficie de Si(111)-H como patrón metrológico, y de esta manera sería posible calibrar la escala Z de los microscopios AFM, con exactitud atómica (en el orden de 300pm).



8.5 Caracterización electroquímica de las superficies de Si(111)-H con terrazas atómicas

8.5.1 Voltamperometría cíclica

Las obleas de silicio Si^b-H con terrazas atómicas fueron utilizadas como electrodos y su comportamiento electroquímico se determinó en soluciones acuosas de ácido acético/acetato de sodio de concentración analítica 0,1 M a pH 5,5. La respuesta electroquímica de la superficie Si^b-H puede ser comparada con la correspondiente a la superficie Si^a-H , desarrollada en la sección 3.3, en las mismas condiciones. La superficie de Si^b-H de bajo dopado ($\rho = 1-20 \Omega \text{ cm}$), presenta terrazas a escala atómica luego del tratamiento correspondiente (sección 8.4.2), mientras que la superficie Si^a-H de alto dopado ($\rho \sim 2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$), no muestra la presencia de estos defectos superficiales (ver sección 3.2). En la **figura 8.23** se muestran las respuestas de densidad de corriente vs. potencial (j/E) de las superficies de Si^b-H y Si^a-H , obtenidas al aplicar un barrido triangular de potencial con el tiempo, siendo la velocidad de barrido de $0,020 \text{ Vs}^{-1}$. El barrido potenciodinámico se inicia a partir del valor a circuito abierto OCP = $-0,5 \text{ V}$ o $-0,6 \text{ V}$ para las superficies Si^b-H y Si^a-H , respectivamente. Los voltamperogramas cíclicos de estas superficies hidrogenadas muestran notables diferencias (**figura 8.23**).

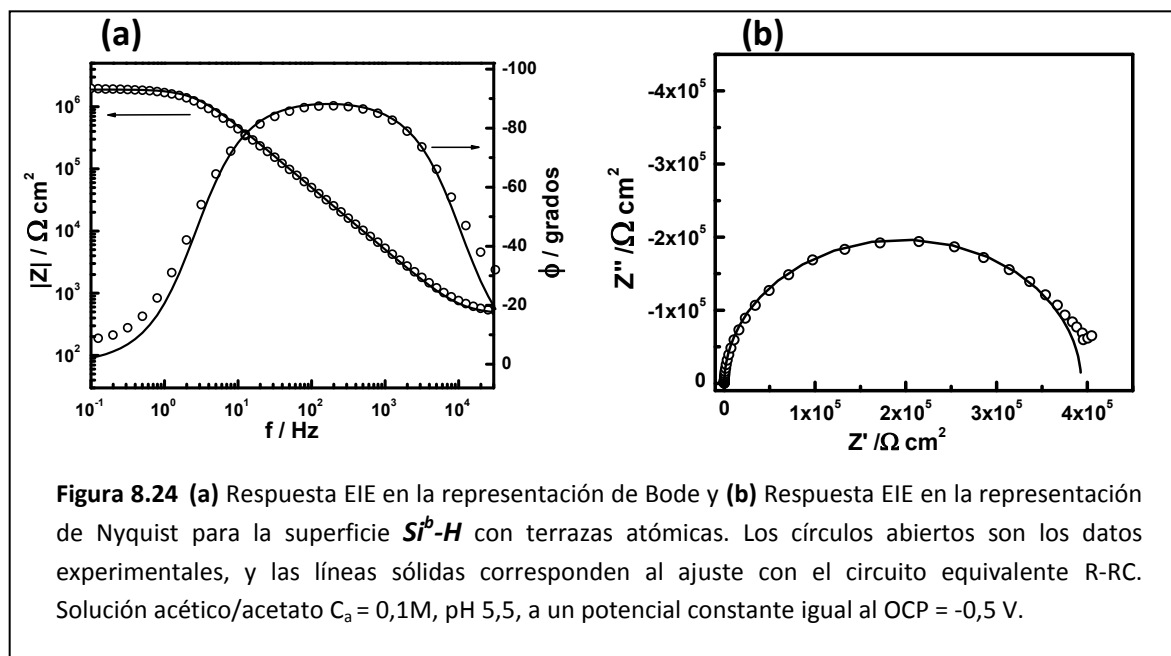


En el barrido anódico de potencial, la respuesta potenciodinámica de la superficie Si^b-H con terrazas a nivel atómico, muestra dos máximos de corriente anódica, uno pequeño a $-0,04V$ y

otro muy intenso a 1,0 V. Estos máximos de corriente se encuentran a valores de potencial similares a los picos A_1 (0,0 V) y A_2 (1,1 V) observados con la superficie de Si^a-H . En el capítulo 3 sección 3.3.1, se analizaron los voltamperogramas de la superficie de Si^a-H , atribuyendo al proceso A_1 la oxidación de los 4 enlaces de los átomos de silicio en la capa superior de la primer bicapa de átomos de silicio, en acuerdo con publicaciones de Matsumura y Muñoz,^{53,54} considerando una superficie ideal de Si(111)-H. Considerando que la superficie Si^b-H muestra una morfología de terrazas y escalones atómicos, y que la superficie Si^a-H no presenta esta morfología, se puede estimar que la superficie Si^b-H es próxima a una superficie Si(111)-H ideal, lo cual no ocurre con la superficie Si^a-H . De esta manera, se espera encontrar un comportamiento similar con las superficies Si^b-H y Si^a-H (capítulo 3 sección 3.3.1). Por lo contrario, la respuesta electroquímica de la superficie Si^a-H en la **figura 8.23**, evidencia que el mecanismo asumido para la oxidación de las primeras capas de silicio, no es tan sencillo.

8.5.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Con el fin de conocer las propiedades eléctricas de las superficies Si^b-H , se realizaron mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), donde el electrodo de Si^b-H con terrazas atómicas, es mantenido a un potencial constante igual al OCP (-0,5 V) durante la medición de los espectros. La solución utilizada es ácido acético/acetato de sodio pH 5,5 y $C_a = 0,1$ M. La respuesta EIE de la superficie Si^a-H en su representación de Bode y en su representación de Nyquist se muestra en la **figura 8.24 (a) y (b)** respectivamente.



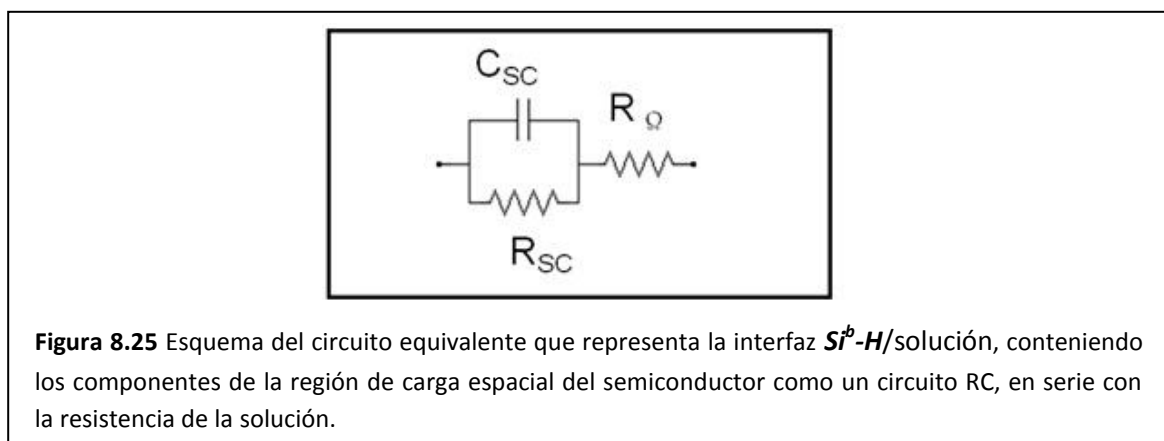
Al igual que en el caso de superficie Si^a-H (ver sección 3.3) la interfaz Si^b-H /solución puede ser representado como una combinación de circuitos eléctricos RC en serie (**figura 3.8 (b)**). La

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

capacidad diferencial total C_T del sistema se relaciona con las dos capacidades C_{SC} (carga espacial del semiconductor) y C_H (capa de Helmholtz) según la **ec 3.7**.

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad \text{ec 3.7}$$

Debido a que la superficie Si^b-H posee una resistividad mucho mayor que la superficie Si^a-H , se cumple que $C_{SC} \ll C_H$, resultando $C_T = C_{SC}$. Bajo esta condición, la interfaz Si^b-H /solución se representa con un simple circuito R-RC dado en la **figura 8.25**, con el que se realizaron los ajustes de los datos experimentales. El circuito equivalente considera solamente la capacidad de la carga espacial del semiconductor (C_{SC}) en paralelo con una resistencia (R_{SC}), y en serie con la resistencia de la solución (R_Ω).



En la **figura 8.25** el acuerdo entre los datos experimentales y el ajuste utilizando este circuito equivalente, es muy bueno. En la **tabla 8.3** se muestran los valores de C_{SC} y C_H resultantes de los ajustes para las superficies Si^b-H y Si^a-H .

Superficie	C_H ($\mu F\ cm^{-2}$)	C_{SC} ($\mu F\ cm^{-2}$)
Si^b-H	---	$0,15 \pm 0,01$
Si^a-H	$3,3 \pm 0,7$	$4,7 \pm 0,9$

Tabla 8.3 Valores de Capacidad diferencial de las superficies Si^b-H y Si^a-H obtenidos por los ajustes de los datos experimentales de los espectros de impedancia electroquímica.

Al igual que para la superficie Si^a-H , se realizaron experimentos para determinar E_{FB} y el N_D de la superficie Si^b-H , valores que son obtenidos a partir del gráfico de la recíproca del cuadrado de la capacidad en función del potencial aplicado para $f = 100$ Hz (**figura 8.26**). A partir del ajuste de la zona lineal del gráfico, considerando la relación de Mott-Schottky (**ec 3.8**), se obtuvieron los valores de potencial de banda plana para la interfaz Si^b-H /solución $E_{FB} = -0,18$ V, y densidad de donores de la muestra Si^b , $N_D = 2 \times 10^{15}\ cm^{-3}$. Ambos resultados difieren notablemente de los obtenidos para la superficie Si^a-H ($N_D = 4 \times 10^{19}\ cm^{-3}$ y $E_{FB} = -0,51$ V).

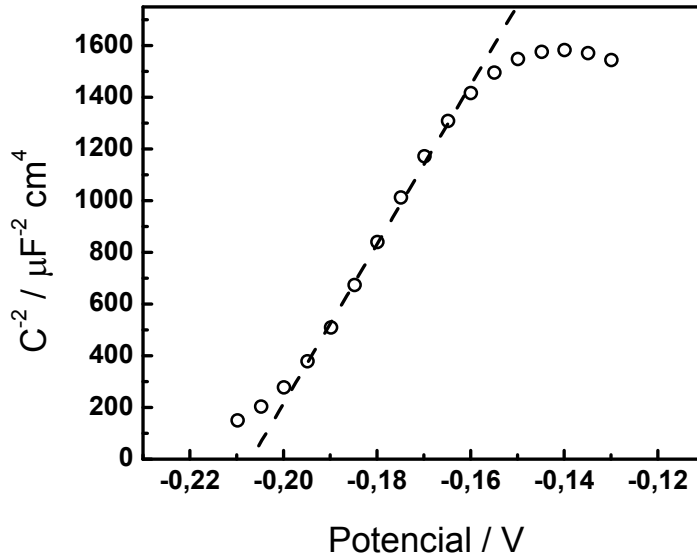
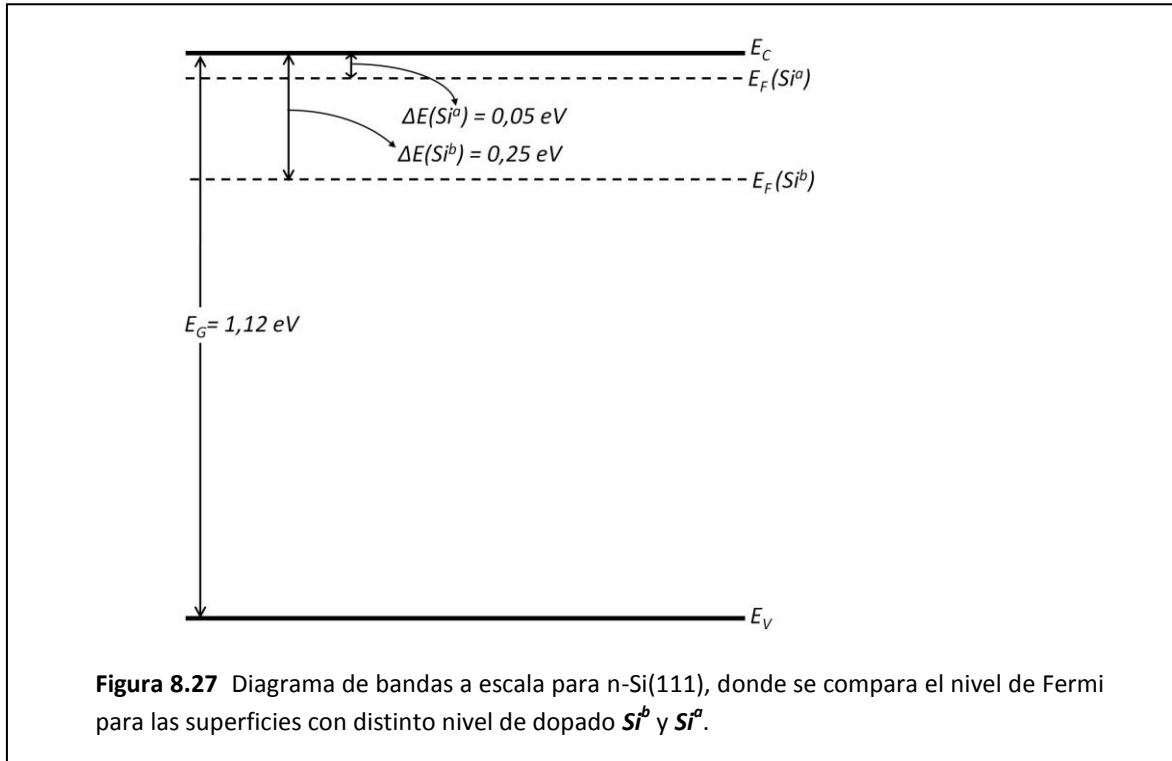


Figura 8.26 Dependencia de C_{sc}^{-2} con el potencial aplicado (círculos abiertos), y ajuste lineal de los datos experimentales con la relación de Mott-Schottky (3.8) (línea cortada). $f = 100$ Hz, en solución acético/acetato, $pH = 5,5$ y $C_a = 0,1M$.

Con los valores de N_D para las muestras Si^b y Si^a , las que son propiedades del seno del material, y utilizando datos de bibliografía,⁵ se pueden comparar los espesores teóricos de la región de carga espacial en la zona de depleción, cuando se aplica el mismo potencial a ambas interfaces. Si el potencial aplicado es 0,1 V, el espesor de la carga espacial es 0,3 μm para el Si^b y 0,002 μm para el Si^a . Esta diferencia notable en el espesor se debe a la diferencia en la densidad de donores entre ambos silicios (Si^b $2 \times 10^{15} cm^{-3}$, Si^a $4 \times 10^{19} cm^{-3}$). El silicio con alto dopado posee una región de carga espacial mucho menor debido a la gran cantidad de donores disponibles. Al aumentar el nivel de dopado disminuye el espesor de la carga espacial del semiconductor en forma equivalente a lo que ocurre con la capa de Gouy-Chapman, al incrementar la fuerza iónica del electrolito.⁵⁵

Con los valores de N_D del Si^b y datos de bibliografía,⁵⁶ se calculó la diferencia entre el nivel de Fermi y la banda de conducción del Si^b , cuyo valor es 0,25 eV ($\Delta E = E_c - E_f$). En la (figura 8.27) se presenta un diagrama a escala de las bandas del Silicio y los niveles de Fermi determinados para el Si^b (0,25 eV) y el Si^a (0,05 eV, capítulo 3, sección 3.3.2). Como es de esperar,⁵⁶ el silicio con alto dopado (Si^a) posee un nivel de Fermi mucho más cercano a la banda de conducción, que el silicio de bajo dopado (Si^b).

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico



La energía del nivel de Fermi es aproximadamente igual a la energía de los niveles de energía de las impureza donora ($E_F \sim E_D$, ver **figura 1.4** del capítulo 1, sección 1.2). Teniendo en cuenta esta aproximación, se puede estimar la longitud de onda (o el número de onda) que necesita un fotón para excitar un electrón desde los niveles donores hasta la banda de conducción. Para lograr esta excitación, los fotones deben tener una energía igual o superior a la diferencia de energía entre el nivel del Fermi y la banda de conducción (**ec 8.7**).

$$E_{foton} \geq E_C - E_F = \Delta E \quad \text{ec 8.7}$$

La energía del fotón necesaria para excitar el electrón desde los niveles donores hasta la banda de conducción tiene que ser mayor que 0,25 eV en el caso del silicio Si^b y mayor que 0,05 eV en Si^a . Para calcular la longitud de onda o número de onda del fotón, se emplean las ecuaciones **8.8-8.11**:

$$E_{foton} = h\nu \quad \text{ec 8.8}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{ec 8.9}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{ec 8.10}$$

$$E_{\text{fotón}} = hc\bar{\nu}$$

ec 8.11

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, λ es la longitud de onda del fotón, c es la velocidad de la luz y $\bar{\nu}$ es el número de onda del fotón.

El número de onda mínimo necesario para excitar el electrón es 2000 cm^{-1} ($\lambda = 4,96 \mu\text{m}$) para el Si^b y 403 cm^{-1} ($\lambda = 24,8 \mu\text{m}$) para el Si^a . Las longitudes de onda de ambos fotones pertenecen a la zona espectral del infrarrojo medio (2,5-50 μm). También es posible calcular el número de onda mínimo de un fotón necesario para excitar un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. En este caso, la energía del fotón debe ser mayor a la energía del gap ($E_G = E_C - E_V$) del semiconductor, es decir 1,12 eV. El número de onda necesario es de 9033 cm^{-1} ($\lambda = 1107 \text{ nm}$) y corresponde al infrarrojo cercano. Esta es la razón por la cual el silicio no es transparente a la luz visible (λ 400-700 nm), ya que la energía de los fotones en la zona del visible, es superior a la energía del gap.

La caracterización molecular de las superficies de silicio se realizó mediante espectroscopía infrarroja (en el rango del infrarrojo medio, número de onda entre 400-4000 cm^{-1}). El silicio puede ser transparente o no al infrarrojo (IR) dependiendo del nivel de dopado. Considerando como ejemplo los dos tipos de obleas de silicio utilizadas Si^b y Si^a , se comprobó experimentalmente que las obleas de bajo dopado Si^b son transparentes al IR, mientras que las muestras Si^a no son transparentes al IR. La razón por la cual el Si^a no es transparente al IR se debe a que la energía de los fotones IR es suficiente para excitar un electrón desde los niveles donores hasta la banda de conducción y adicionalmente, esta muestra posee una gran cantidad de niveles donores (densidad de donores del Si^a , $N_D = 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Mientras que para los sustratos Si^b , si bien la energía de los fotones IR es suficiente para excitar un electrón desde los niveles donores hasta la banda de conducción, la cantidad de niveles donores, es mucho menor (densidad de donores del Si^b , $N_D = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Por lo cual, al incidir muchos fotones IR, algunos fotones son consumidos para excitar los electrones de los niveles donores, mientras que otros atraviesan el silicio. Es ampliamente conocido que al incrementar el dopado (la densidad de donores) en el silicio cristalino, se disminuye la transparencia al IR, hasta hacerlo opaco.^{57,58}

8.6 Caracterización espectroscópica de las superficies de Si(111)-H con terrazas atómicas

El análisis espectroscópico de los modos vibracionales de las especies presentes en la superficie de silicio con bajo nivel de dopado y con terrazas a nivel atómico, se llevó a cabo mediante espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier en el modo de transmisión, donde el haz de radiación infrarroja incide sobre la muestra con un determinado ángulo medido respecto a la normal de la superficie (θ_{inc}), y atraviesa la oblea de Silicio cristalino, siendo luego transmitido con el mismo ángulo que el de incidencia (ver capítulo 2). En los experimentos se utilizaron dos ángulos de incidencia distintos, $\theta_{\text{inc}} = 74^\circ$ y $\theta_{\text{inc}} = 30^\circ$ respecto a la normal de la

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

superficie. El primero corresponde al ángulo de Brewster para la interfaz aire/Si o vacío/Si donde sólo se transmite luz polarizada-*p* y la radiación polarizada-*s* es solamente reflejada. El segundo valor del ángulo no presenta características especiales y el haz IR transmitido, tiene ambas polarizaciones *s* y *p*. Mediante la selección de estos dos ángulos de incidencia para los experimentos, es posible determinar la orientación de los modos vibracionales superficiales de las especies en la muestra, sin la necesidad de emplear un polarizador.⁵⁹

Las mediciones de espectroscopía IR por transmisión se realizaron empleando los dos tipos de sustratos de silicio cristalino que presentan terrazas a nivel atómico, $Si^b(111)-H$ y $Si^{b-1500}(111)-H$, cuya morfología superficial es mostrada en la caracterización por microscopía de AFM, en la sección 8.4. El Si^b dopado con As de resistividad entre 1-20 Ωcm , posee sus dos caras pulidas a espejo, y el Si^{b-1500} dopado con P y resistividad 1500 Ωcm , una sola cara pulida a espejo. Ambas muestras son tipo n-, con baja resistividad, lo que garantiza su transparencia al IR (ver final de la sección 8.5). Durante la limpieza de las superficies, la última etapa de oxidación previa a la hidrogenación anisotrópica, requerida para obtener las terrazas superficiales a nivel atómico, consistió en el procedimiento SC1 para el Si^b y SC2 para el Si^{b-1500} . Ambas etapas de oxidación dejan una superficie limpia, cubierta con una capa delgada de óxido de aproximadamente 2 nm de espesor². Estas superficies oxidadas (**Si-Ox**) fueron utilizadas para el registro de espectros de referencia en las mediciones de absorbancia infrarroja.

Con el fin de disminuir las señales de los modos vibracionales del H₂O y del CO₂ presentes en el aire, se utilizaron dos metodologías diferentes según el equipo utilizado; con la superficie de Si^b se empleó un espectrómetro Bruker IFS66v que permite realizar vacío dentro del sistema (~100 mbar) y con la superficie Si^{b-1500} , la medida se realizó en un equipo Bruker IFS28 que permite el purgado desde el exterior del sistema, empleando N₂ como gas de purgado, durante 1 hora. Debido a la exigencia requerida en el control del ángulo de incidencia, se diseñó y se construyó un soporte de la muestra adecuado, que permite seleccionar el ángulo deseado grado por grado (ver capítulo 2). En el registro de los espectros de la muestra Si^b se utilizó dicho soporte, sin embargo cuando se realizaron las mediciones con la muestra Si^{b-1500} , el soporte aún no se encontraba totalmente optimizado, por lo que en ese caso se improvisó un soporte de espuma de polietileno con estructura de cartón, donde la medida del ángulo es aproximada.

Los espectros IR de las superficies de Si-H se presentan como absorbancia, según la ecuación 8.12:

$$A = -\log\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad \text{ec 8.12}$$

donde *A* es la absorbancia, *T*₀ es la transmitancia de la muestra de referencia y *T* es la transmitancia de la muestra de interés, siendo utilizada la transmitancia de la superficie de los respectivos **Si-Ox**, como referencia.

En la **figura 8.28 (a)** se presentan los espectros de absorbanza IR de transmisión para la muestra Si^b doble pulido utilizando los dos ángulos de incidencia, mientras que en la **figura 8.28 (b)** se presenta el espectro de absorbanza IR de transmisión para la muestra Si^{b-1500} solo para el ángulo de incidencia de $\sim 74^\circ$. Las señales presentes en los espectros de absorbanza de la **figura 8.28 (a) y (b)** pueden ser separadas en tres grupos, según su origen:

- ✓ *Modos vibracionales del agua.* Estas señales se encuentran ubicadas entre 1300 y 1900 cm^{-1} y presentan múltiples picos que corresponden a los distintos modos vibracionales del H_2O en estado gaseoso. Las señales provienen de la pequeña cantidad de H_2O que se encuentra presente dentro del equipo durante la medición. Estas señales de absorbanza son negativas debido a que hay menos cantidad de H_2O durante la medición de la muestra, respecto a la determinación de referencia (oblea de Si-Ox). Esto es debido a la diferencia de vacío o purgado realizada en el equipo en las respectivas medidas. Además esta diferencia en el vacío o purgado es la responsable de las distintas intensidades de la señales del H_2O que se observan con distintos ángulos de incidencia y distinto tipo de silicios.
- ✓ *Modos vibracionales del óxido de silicio.* Estas señales se encuentran ubicadas entre 900 y 1300 cm^{-1} y corresponden a los modos vibracionales del óxido de Silicio. Dos señales se han observado, asociadas con los dos tipos de fonones ópticos del silicio, el transversal (TO) y el longitudinal (LO). El fonón óptico transversal (TO) ubicado a $\sim 1030 cm^{-1}$ corresponde a la vibración de los iones que forman el óxido (Si^{4+} , O^{2-}) perpendicular a la dirección de propagación de la onda electromagnética, mientras que el fonón óptico longitudinal (LO) ubicado a $\sim 1200 cm^{-1}$ corresponde a la vibración de los iones que forman el óxido, paralelos a la dirección de propagación de la haz IR. Ambos modos presentan absorbanzas negativas porque están presentes en las muestras de referencia (Si-Ox) y ausentes en las muestras hidrogenadas.
- ✓ *Modos vibracionales de la superficies hidrogenada.* Las señales que corresponden a los modos vibracionales del enlace Si-H se pueden separar en el modo de estiramiento (ν) a 2083 cm^{-1} y el modo de flexión (δ) a 627 cm^{-1} . Estas señales de absorbanzas positivas indican que están presentes en la muestra hidrogenada y ausentes en la muestra oxidada (referencia), además de que son relativamente intensas y muy agudas.

Si se analizan las señales correspondientes a los modos vibracionales del óxido de silicio en la muestra Si^b (**figura 8.28 (a)**), se observan diferencias dependiendo del ángulo de incidencia. El modo TO presenta aproximadamente la misma intensidad y forma para los dos ángulos de incidencia, mientras que el modo LO tiene una gran variación en la forma y principalmente, en la intensidad a los distintos ángulos de incidencia.

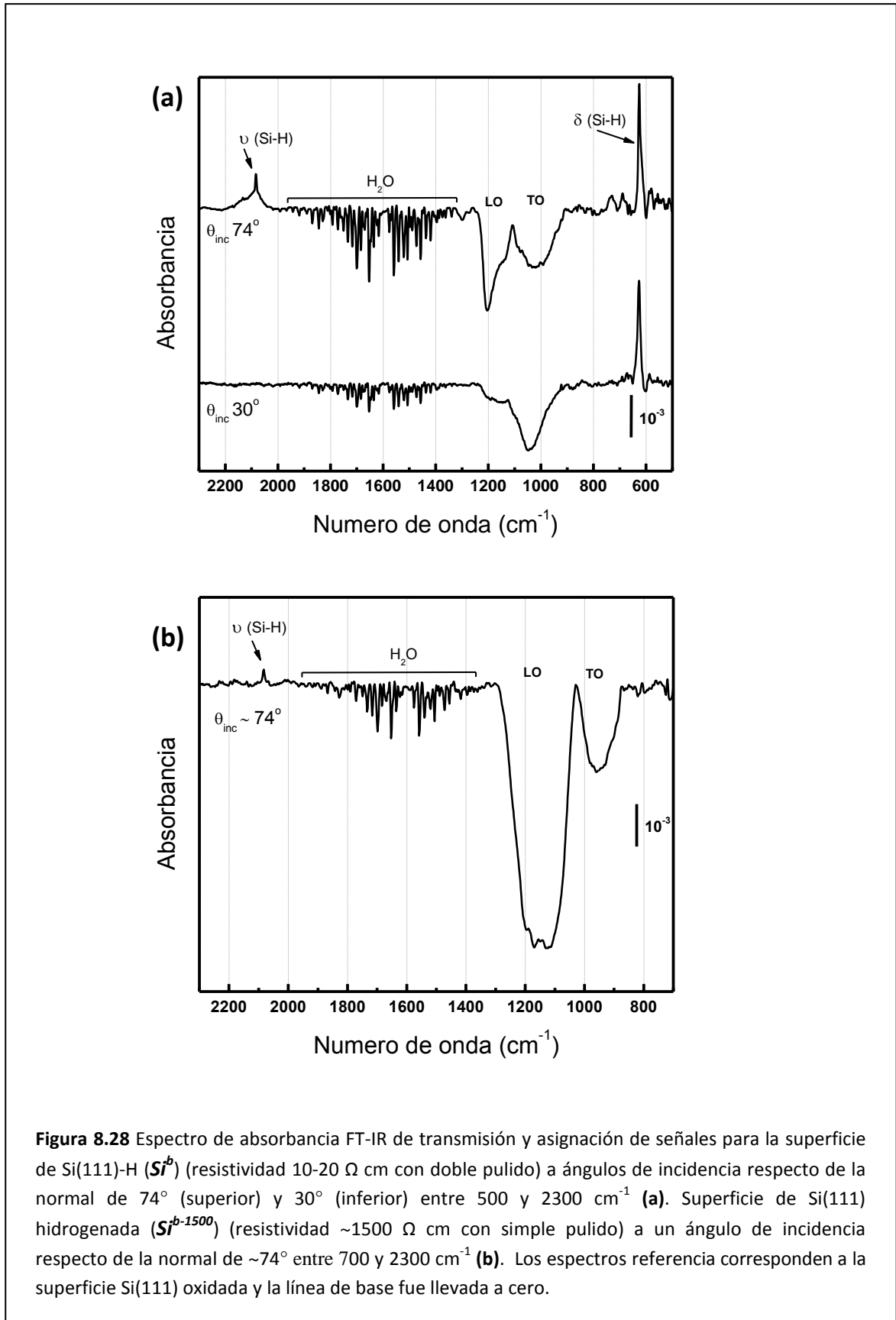


Figura 8.28 Espectro de absorbancia FT-IR de transmisión y asignación de señales para la superficie de Si(111)-H (Si^b) (resistividad 10-20 Ω cm con doble pulido) a ángulos de incidencia respecto de la normal de 74° (superior) y 30° (inferior) entre 500 y 2300 cm^{-1} **(a)**. Superficie de Si(111) hidrogenada (Si^{b-1500}) (resistividad ~ 1500 Ω cm con simple pulido) a un ángulo de incidencia respecto de la normal de $\sim 74^\circ$ entre 700 y 2300 cm^{-1} **(b)**. Los espectros referencia corresponden a la superficie Si(111) oxidada y la línea de base fue llevada a cero.

La banda correspondiente al modo LO pasa de ser aproximadamente 1/3 de intensidad, respecto a la banda TO para un ángulo de incidencia de 30° , siendo aproximadamente el doble de intensa, respecto a la banda TO para un ángulo de incidencia de 74° . Esta modificación de la absorción de la banda LO según el ángulo incidencia es conocida como el efecto Berreman.^{57,60} Por otro lado, al comparar los espectros de absorbancia de las muestras Si^b y Si^{b-1500} , **figuras 8.28 (a) y (b)**, respectivamente, con el mismo ángulo de incidencia (74°), en ambos espectros la banda de la señal LO es más intensa que la banda TO, pero en la muestra Si^{b-1500} las señales son mucho más intensas, anchas y se encuentran desplazadas en su posición. Estas diferencias se deben a que la muestra Si^{b-1500} posee una de las superficies rugosa que produce el aumento de la señal, el ensanchamiento de los picos y el corrimiento en longitud de onda, efectos ya reportados para las bandas LO y TO de Silicio⁶¹ y Germanio.⁶²

Los modos vibracionales del Si-H presentes en el espectro de absorbancia de la muestra Si^b (**figura 8.28 (a)**) dependen del ángulo de incidencia. A 74° se observan los dos modos vibracionales, la flexión (δ) a 627 cm^{-1} y el estiramiento (ν) a 2083 cm^{-1} . A este ángulo de incidencia, la intensidad del modo de estiramiento es tres veces menor que la intensidad del modo de flexión. Sin embargo a 30° , sólo se observa el modo vibracional de flexión a 627 cm^{-1} con la misma intensidad que con $\theta_{\text{inc}} = 74^\circ$. La explicación de la ausencia del modo vibracional de estiramiento con $\theta_{\text{inc}} = 30^\circ$ es debida a que dicho modo es perpendicular a la superficie, ya que es detectado solo cuando se transmite luz polarizada *p* (perpendicular a la superficie) en el ángulo de Brewster ($\theta_{\text{inc}} = 74^\circ$). Por otro lado, el modo vibracional de flexión está presente en espectros registrados con ambos ángulos de incidencia, indicando que corresponde a un movimiento tanto perpendicular como paralelo a la superficie.

A modo representativo, en la **figura 8.29** se esquematizan los modos vibracionales de estiramiento (ν) y de flexión (δ) del enlace Si-H, donde se distingue claramente cómo el modo ν es un movimiento perpendicular a la superficie con el átomo de H que se aleja verticalmente de la misma, mientras que el modo δ es un movimiento en el que el átomo de H cambia su posición tanto vertical como horizontal respecto a la superficie.

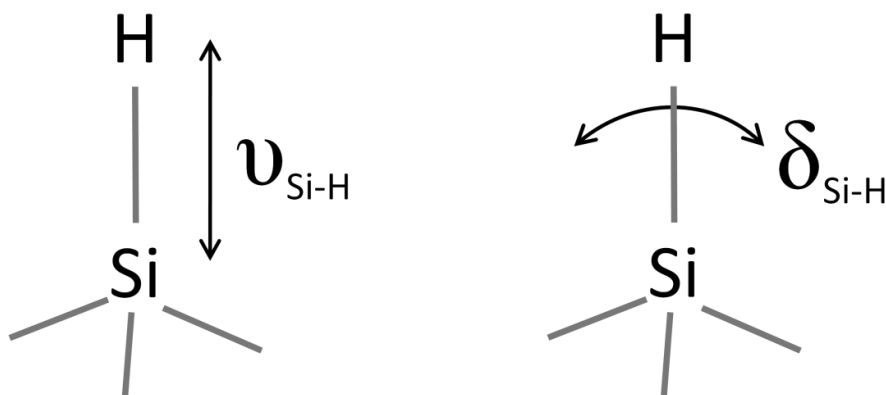


Figura 8.29 Representación de los modos vibracionales de estiramiento ν y de flexión δ , observados en los espectros IR de las superficies hidrogenadas de silicio.

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

En la muestra Si^{b-1500} (figura 8.28 (b)) el espectro fue tomado desde 700 cm^{-1} hasta 2300 cm^{-1} por lo cual no es posible observar la señal del modo vibracional de flexión (δ) a 627 cm^{-1} , pero si se observa el modo vibracional de estiramiento (ν) a 2083 cm^{-1} , ya que el ángulo de incidencia utilizado es el de Brewster.

El modo vibracional de estiramiento ν del Si-H a 2083 cm^{-1} para una superficie de silicio idealmente lisa fue asignado por primera vez por Chabal y colaboradores²² en el año 1990, y corresponde a la especie de Silicio mono-hidrogenada en la terraza. Cuando en el espectro IR en la zona de 2100 cm^{-1} solo está presente esta señal a 2083 cm^{-1} significa que la superficie es lisa y presenta una estructura de terrazas a nivel atómico en donde la especie mayoritaria es el Silicio mono-hidrogenado en la terraza. Por el contrario, cuando la superficie es rugosa a nivel atómico aparecen en el espectro IR señales correspondientes a las especies de silicio di y tri hidrogenadas las cuales corresponden 2111 y 2137 cm^{-1} respectivamente.⁶³ Por esta razón, el modo vibracional de estiramiento ν del Si-H a 2083 cm^{-1} es ampliamente utilizado para corroborar la estructura de las superficies hidrogenadas de Silicio(111) antes de la posterior funcionalización.^{12,64-66}

8.7 Resumen

A partir del estudio bibliográfico se desprende que:

La magnitud del desvío de la orientación cristalina (φ) determina la densidad de escalones atómicos de la superficie de Si(111)-H. La dirección del desvío de la orientación determina la morfología de las terrazas y escalones de las superficies de Si(111)-H. Superficies con dirección de desvío de la orientación hacia $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ presentan morfología de terrazas con escalones tipo zigzag o dientes de sierra, mientras que superficies con dirección de desvío de la orientación hacia $[11\bar{2}]$ contienen terrazas con escalones paralelos. Esta diferencia en la morfología se debe a la diferente reactividad de los sitios superficiales frente a la reacción de oxidación en el decapado *anisotrópico*.

La superficie $Si^{b-1500}(111)\text{-H}$ presenta una morfología de terrazas y bordes de escalón monoatómicos tipo zigzag o dientes de sierra, lo que implica que la superficie $Si^{b-1500}(111)\text{-H}$ presenta una dirección del desvío de la orientación hacia $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$. Además, a partir del ancho de las terrazas se ha estimado la magnitud del desvío de la orientación cristalina (φ) de la superficie $Si^{b-1500}(111)\text{-H}$ con un valor de $\sim 0,24^\circ$. Es posible concluir que el protocolo de limpieza es crítico para la obtención de las terrazas atómicas en estas superficies. Elevado control en las etapas de limpieza puede evitar que se obtenga una superficie llena de poros triangulares, como los observados en la superficie $Si^b(111)\text{-H}$.

La superficie $Si^b(111)\text{-H}$ presenta una morfología de terrazas y bordes de escalón monoatómicos que no son del tipo zigzag, ni del tipo paralelo, lo que implica que la superficie $Si^b(111)\text{-H}$ presenta una dirección del desvío de la orientación intermedia entre $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ y $[11\bar{2}]$.

En el presente trabajo se utilizaron las superficies de Si(111)-H con terrazas monoatómicas para comprobar la linealidad del escáner de un microscopio de fuerza atómica siendo las superficies de Si(111)-H las óptimas para ser utilizadas como patrón metrológico.

En relación a la respuesta electroquímica de estas superficies, los voltamperogramas registrados con la superficie $\text{Si}^b(111)\text{-H}$ conteniendo terrazas atómicas, son diferentes a los correspondientes a la muestra $\text{Si}^a(111)\text{-H}$, situación que implica que el mecanismo de oxidación no es tan simple como se esperaba. La interfaz $\text{Si}^b(111)\text{-H}$ /solución fue caracterizada mediante espectros de impedancia electroquímica con el ajuste optimizado de los resultados, empleando un circuito equivalente R-RC. El valor de la capacidad diferencial C_{sc} obtenido del ajuste con el circuito equivalente fue $0,15 \mu\text{F cm}^{-2}$. El valor del potencial de banda plana obtenido para la superficie $\text{Si}^b(111)\text{-H}$ es $E_{FB} = -0,18 \text{ V}$, mientras que el valor de la densidad de donores de muestra Si^b es de $N_D = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, resultados razonables en base a la información de la manufactura de la muestra. A partir de los N_D de ambos sustratos Si^b y Si^a , se determinaron las respectivas energías de niveles de Fermi $0,25 \text{ eV}$ y $0,05 \text{ eV}$, respectivamente.

Mediante espectroscopía IR de transmisión se caracterizaron los modos vibracionales de las muestras hidrogenadas $\text{Si}^b(111)\text{-H}$ y $\text{Si}^{b-1500}(111)\text{-H}$, conteniendo defectos o terrazas a escala atómica. El estiramiento Si-H a 2083 cm^{-1} y la flexión a 627 cm^{-1} fueron las bandas representativas de estos sistemas y en base al cambio producido en las mismas, cuando el ángulo de incidencia fue modificado, se pudo corroborar que la orientación del enlace Si-H es perpendicular a la superficie.

Referencias

1. Flidr, J., Huang, Y.-C. & Hines, M. a. An atomistic mechanism for the production of two- and three-dimensional etch hillocks on Si(111) surfaces. *J. Chem. Phys.* **111**, 6970 (1999).
2. Reinhardt, K. A. & Werner, K. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. (William Andrew, 2008).
3. Zhang, X. G. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*. (Kluwer Academic Publishers, 2004). doi:10.1007/b100331
4. Garcia, S. P., Bao, H. & Hines, M. a. Understanding the pH dependence of silicon etching: the importance of dissolved oxygen in buffered HF etchants. *Surf. Sci.* **541**, 252–261 (2003).
5. Lehmann, V. *Electrochemistry of Silicon*. **3**, (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002).
6. Dumas, P., Chabal, Y. J., Gunther, R., Ibrahimi, A. T. & Petroff, Y. Vibrational characterization and electronic properties of long range-ordered, ideally hydrogen-terminated Si(111). *Prog. Surf. Sci.* **48**, 313–324 (1995).
7. Munford, M. L. Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino. (2002).
8. Neuwald, U., Hessel, H. E., Feltz, A., Memmert, U. & Behm, R. J. Initial stages of native oxide growth on hydrogen passivated Si(111) surfaces studied by scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1307 (1992).

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

9. Rappich, J. & Lewerenz, H. J. In situ FTIR investigation of the electrochemical microstructuring of n-Si(111). *Electrochim. Acta* **41**, 675–680 (1996).
10. Jakob, P., Dumas, P. & Chabal, Y. J. Influence of silicon oxide on the morphology of HF-etched Si(111) surfaces: Thermal versus chemical oxide. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2968 (1991).
11. Hines, M. a. The picture tells the story: Using surface morphology to probe chemical etching reactions. *Int. Rev. Phys. Chem.* **20**, 645–672 (2001).
12. Watanabe, S., Nakayama, N. & Ito, T. Homogeneous hydrogen-terminated Si(111) surface formed using aqueous HF solution and water. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1458 (1991).
13. Usuda, K. & Yamada, K. Atomic Force Microscopy Observations of Si Surfaces after Rinsing in Ultrapure Water with Low Dissolved Oxygen Concentration. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3204 (1997).
14. Hirokazu, F. & Matsumura, M. A Very Simple Method of Flattening Si (111) Surface at an Atomic Level Using Oxygen-Free Water. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1085–1086 (1999).
15. Fukidome, H. & Matsumura, M. Effect of dissolved oxygen on etching process of Si (111) in 2.5% NH₃ solution. *Surf. Sci. Lett.* **463**, 649–653 (2000).
16. Allongue, P., Costa-Kieling, V. & Gerischer, H. Etching of Silicon in NaOH Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1018 (1993).
17. Allongue, P., Costa-Kieling, V. & Gerischer, H. Etching of Silicon in NaOH Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1009 (1993).
18. Allongue, P., Brune, H. & Gerischer, H. In situ STM observations of the etching of n-Si(111) in NaOH solutions. *Surf. Sci.* **275**, 414–423 (1992).
19. Barredo, D. *et al.* Si(111)–H(1×1): A mirror for atoms characterized by AFM, STM, He and H₂ diffraction. *Surf. Sci.* **601**, 24–29 (2007).
20. Wade, C. P. & Chidsey, C. E. D. Etch-pit initiation by dissolved oxygen on terraces of H-Si(111). *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1679 (1997).
21. Bae, S. *et al.* Preparation of Atomically Flat Si (111) -H Surfaces in Aqueous Ammonium Fluoride Solutions Investigated by Using Electrochemical , In Situ EC-STM and ATR-FTIR Spectroscopic Methods. *Bull. Korean Chem. Soc.* **25**, 1822–1828 (2004).
22. Higashi, G. S., Chabal, Y. J., Trucks, G. W. & Raghavachari, K. Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656 (1990).
23. Higashi, G. S., Becker, R. S., Chabal, Y. J. & Becker, a. J. Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH₄F versus HF. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1656 (1991).

24. Allongue, P., Kieling, V. & Gerischer, H. Etching mechanism and atomic structure of H-Si(111) surfaces prepared in NH₄F. *Electrochim. Acta* **40**, 1353–1360 (1995).
25. Zhou, H., Fu, J. & Silver, R. M. The influence of defects on the morphology of Si (111) etched in NH₄F. *J. Phys. Chem. B* **109**, 23386–94 (2005).
26. Pietsch, G. J., Köhler, U. & Henzler, M. Anisotropic etching versus interaction of atomic steps: Scanning tunneling microscopy observations on HF/NH₄F-treated Si(111). *J. Appl. Phys.* **73**, 4797 (1993).
27. Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Morin, S., Boukherroub, R. & Wayner, D. D. M. The preparation of flat H–Si(111) surfaces in 40% NH₄F revisited. *Electrochim. Acta* **45**, 4591–4598 (2000).
28. Houbertz, R., Memmert, U. & Behm, R. J. On the potential-dependent etching of Si (111) in aqueous NH₄F solution. *Surf. Sci.* **396**, 198–211 (1998).
29. Bae, S.-E., Yoon, J.-H. & Lee, C.-W. J. Slow etching of triangular pits on atomically flat monohydride terminated Si(111) surface in 40% NH₄F solution. *Surf. Sci.* **602**, 1185–1190 (2008).
30. Bae, S.-E., Yoon, J.-H. & Lee, C.-W. J. Etching of n-Si(111) in 40% NH₄F Solution Investigated by OCP, In Situ EC-STM, and ATR-FTIR Spectroscopic Methods. *J. Phys. Chem. C* **112**, 1533–1538 (2008).
31. Bae, S.-E., Yoon, J.-H., Lee, C.-W. J. & Jeon, I. C. In situ EC-STM studies of n-Si(111):H in 40% NH₄F solution at pH 10. *Electrochim. Acta* **53**, 6178–6183 (2008).
32. Kato, H. *et al.* Preparation and Characterization of Ultraclean H:Si(111)-(1×1) Surfaces Studied by HREELS, AFM and STM-STS. *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.* **7**, 557–562 (2009).
33. Fu, J., Zhou, H., Kramar, J., Silver, R. & Gonda, S. Dependence of morphology on miscut angle for Si(111) etched in NH₄F. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3014 (2003).
34. Sakaue, H., Fujiwara, S., Shingubara, S. & Takahagi, T. Atomic-scale defect control on hydrogen-terminated silicon surface at wafer scale. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 309 (2001).
35. Jakob, P. & Chabal, Y. J. Chemical etching of vicinal Si(111): Dependence of the surface structure and the hydrogen termination on the pH of the etching solutions. *J. Chem. Phys.* **95**, 2897 (1991).
36. Hessel, H. E., Feltz, A., Reiter, M., Memmert, U. & Behm, R. J. Step-flow mechanism versus pit corrosion: scanning-tunneling microscopy observations on wet etching of Si (111) by HF solutions. *Chem. Phys. Lett.* **186**, 275–280 (1991).
37. Scheel, H. J. & Fukuda, T. *Crystal Growth Technology*. 0–667 (wiley, 2003).

8- Caracterización de superficies de silicio hidrogenadas con terrazas a nivel atómico

38. Allongue, P. & Kasparian, J. Monte-Carlo Simulations of Si Etching: Comparison with in-situ STM images. *Microsc. Microanal. Microstruct.* **5**, 257–267 (1994).
39. Huang, Y.-C., Flidr, J., Newton, T. & Hines, M. a. Effects of Dynamic Step-Step Repulsion and Autocatalysis on the Morphology of Etched Si(111) Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4462–4465 (1998).
40. Flidr, J., Huang, Y.-C., Newton, T. a. & Hines, M. a. Extracting site-specific reaction rates from steady state surface morphologies: Kinetic Monte Carlo simulations of aqueous Si(111) etching. *J. Chem. Phys.* **108**, 5542 (1998).
41. Huang, Y.-C., Flidr, J., Newton, T. a. & Hines, M. a. Dynamic repulsion of surface steps during step flow etching: Controlling surface roughness with chemistry. *J. Chem. Phys.* **109**, 5025 (1998).
42. Allongue, P., Cortés, R. & Munford, M. L. The preparation of ideally ordered flat H-Si 111 surfaces. *sensors Mater.* **13**, 259–269 (2001).
43. Flidr, J., Huang, Y., Newton, T. A. & Hines, M. a. The formation of etch hillocks during step-flow etching of Si (111). *Chem. Phys. Lett.* **302**, 85–90 (1999).
44. Luo, H. & Chidsey, C. E. D. D–Si(111)(1×1) surface for the study of silicon etching in aqueous solutions. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 477 (1998).
45. Allongue, P. Molecular Imaging and Local Density of States Characterization at the Si(111)/NaOH Interface. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1986–1989 (1996).
46. Wayner, D. D. M. & Wolkow, R. A. Organic modification of hydrogen terminated silicon surfaces. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1**, 23–34 (2002).
47. Fu, J., Zhou, H., Kramar, J., Silver, R. & Gonda, S. Dependence of morphology on miscut angle for Si(111) etched in NH₄F. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3014 (2003).
48. MacLaren, D. a., Curson, N. J., Atkinson, P. & Allison, W. An AFM study of the processing of hydrogen passivated silicon(111) of a low miscut angle. *Surf. Sci.* **490**, 285–295 (2001).
49. Eaton, P. & West, P. *Atomic Force Microscopy*. (Oxford University Press, 2010). doi:10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001
50. Dixon, R. G. *et al.* Silicon single atom steps as AFM height standards. in (Sullivan, N. T.) **4344**, 157–168 (2001).
51. Yacoot, A. & Koenders, L. Recent developments in dimensional nanometrology using AFMs. *Meas. Sci. Technol.* **22**, 122001 (2011).
52. Yacoot, A., Koenders, L. & Wolff, H. An atomic force microscope for the study of the effects of tip–sample interactions on dimensional metrology. *Meas. Sci. Technol.* **18**, 350–359 (2007).

53. Bensliman, F., Fukuda, A., Mizuta, N. & Matsumura, M. Analysis of Anodic Oxidation Current of Flattened p-Type Si(111) Surface in Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* **150**, G527 (2003).
54. Muñoz, A. ., Moehring, A. & Lohrengel, M. . Anodic oxidation of chemically hydrogenated Si(100). *Electrochim. Acta* **47**, 2751–2760 (2002).
55. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
56. Sze, S. M. & Kwok, N. K. *Physics of Semiconductor Devices*. (John Wiley & Sons, 2007).
57. Tolstoy, V. P., Chernyshova, I. & Skryshevsky, V. A. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. 710 (Wiley, 2003).
58. *Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy*. (Elsevier, 2011). at <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444535580>>
59. Webb, L. J., Rivillon, S., Michalak, D. J., Chabal, Y. J. & Lewis, N. S. Transmission infrared spectroscopy of methyl- and ethyl-terminated silicon(111) surfaces. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7349–56 (2006).
60. Berreman, D. W. Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films. *Phys. Rev.* **130**, 2193–2198 (1963).
61. Chazalviel, J.-N., Ern , B. ., Maroun, F. & Ozanam, F. In situ infrared spectroscopy of the semiconductor| electrolyte interface. *J. Electroanal. Chem.* **509**, 108–118 (2001).
62. Maroun, F., Ozanam, F. & Chazalviel, J.-N. In-Situ Infrared Monitoring of Surface Chemistry and Free-Carrier Concentration Correlated with Voltammetry: Germanium, a Model Electrode. *J. Phys. Chem. B* **103**, 5280–5288 (1999).
63. Chabal, Y. J., Higashi, G. S., Raghavachari, K. & Burrows, V. A. Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **7**, 2104 (1989).
64. Faucheux, A. *et al.* Well-defined carboxyl-terminated alkyl monolayers grafted onto H-Si(111): packing density from a combined AFM and quantitative IR study. *Langmuir* **22**, 153–62 (2006).
65. Tian, F., Yang, D., Opila, R. L. & Teplyakov, A. V. Chemical and electrical passivation of Si(111) surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 3019–3026 (2012).
66. Michalak, D. J. *et al.* Nanopatterning Si(111) surfaces as a selective surface-chemistry route. *Nat. Mater.* **9**, 266–71 (2010).

Capítulo 9

Conclusiones Generales

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se realizó el estudio de las propiedades fisicoquímicas de superficies de silicio (111) monocristalino tipo n-, modificadas para la obtención de plataformas biocompatibles. Diferentes sistemas integrados con estas superficies han sido investigados para la obtención de plataformas con capacidad para la detección sensible de moléculas de interés biológico. El estudio abarcó además, el control del proceso de preparación de superficies hidrogenadas de silicio atómicamente lisas; es decir con una estructura superficial que contiene terrazas y escalones atómicos, el que es proyectado para su empleo como patrón nano-metroológico. La investigación realizada fue dirigida hacia la obtención de un conocimiento integral de diferentes procesos de modificación de las superficies de silicio, con primordial énfasis en el control a nivel atómico y molecular de las plataformas.

Las propiedades fisicoquímicas de superficies de silicio de alto dopado Si^d , hidrogenadas (Si^d-H), oxidadas química (Si^d-Ox^Q) y electroquímicamente (Si^d-Ox^{EQ}) y superficies funcionalizadas con monocapas de APTES formadas sobre los distintos óxidos de silicio (Si^d-Ox^Q-R y $Si^d-Ox^{EQ}-R$), fueron determinadas mediante diversas técnicas de caracterización superficial. La caracterización morfológica de las distintas superficies se realizó por microscopía de fuerza atómica (AFM), las propiedades electroquímicas de los distintos sustratos se establecieron mediante la respuesta voltamperométrica (CV) y mediciones de espectros de impedancia electroquímica (EIE) y las características moleculares de la muestras modificadas con APTES, se determinaron por espectroscopía de fotoelectrones inducida por Rayos X (XPS).

Mediante la comparación integral de los resultados obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales, se pudo concluir que el parámetro fundamental que permite diferenciar las superficies oxidadas por diferentes métodos, es la rugosidad superficial a escala nanoscópica. La superficie inicial Si^d-H luego de la hidrogenación, es la de menor rugosidad. En la etapa de oxidación, la rugosidad de la superficie depende fuertemente del método empleado para la oxidación. De esta manera, se encontró que el crecimiento anódico del óxido en las superficies Si^d-Ox^{EQ} conduce a un leve aumento del valor de rugosidad, mientras que la formación química del óxido en superficies Si^d-Ox^Q , produce incrementos pronunciados de la rugosidad. Mediante la funcionalización de las superficies oxidadas con APTES, se produce un efecto de alisado en las superficies rugosas (Si^d-Ox^Q), el que se incrementa al aumentar la concentración de la solución de APTES. Por otra parte, la funcionalización orgánica de las superficies lisas (Si^d-Ox^{EQ}), no produce cambios en la rugosidad superficial. Mediante la caracterización espectroscópica por XPS de la capa funcionalizada se determinaron los distintos grupos amino presentes, y a partir de la deconvolución de la señal N1s del espectro, se especificó la componente relacionada con la polimerización de la capa de APTES. Ambas informaciones, la rugosidad determinada por los valores de rms a partir de las imágenes AFM y la composición química de la monocapa orgánica

obtenida por XPS, permitieron concluir que el proceso que conduce a la disminución del valor de rugosidad, está relacionado con la acumulación y polimerización de las moléculas de APTES en las cavidades de la superficie rugosa Si^a-Ox^Q .

Con el objeto de obtener plataformas con nanopartículas de Au (**NPs-Au**) para su utilización como sustratos activos SERS, se estudió la cinética de anclaje de **NPs-Au** sobre las superficies modificadas con APTES, estableciendo que la velocidad del proceso es afectada por los diferentes grupos que contienen nitrógeno presentes en la capa funcionalizada. En las muestras Si^a-Ox^Q-R y $Si^a-Ox^{EQ}-R$ funcionalizadas en solución de APTES 0,1% no se observan diferencias en los porcentajes de los grupos amino en las capas funcionalizadas y el comportamiento cinético del anclaje de **NPs-Au** es el mismo para ambos sustratos. Por otro lado, en las muestras Si^a-Ox^Q-R y $Si^a-Ox^{EQ}-R$ funcionalizadas con APTES 0,001%, existe una notable diferencia en la composición molecular (diferentes grupos amino) de la capa funcionalizada, promoviendo la modificación de la cinética de anclaje de **NPs-Au**. En esta situación, se alcanza el mayor grado de cubrimiento de NPs con la superficie $Si^a-Ox^{EQ}-R$, cuya película orgánica presenta mayor contenido del grupo $-NH_3^+$.

El estudio de las muestras de silicio como plataformas activas SERS se llevó a cabo utilizando dos alternativas experimentales: A) empleo de sustratos Si^a-Ox^Q-R y $Si^a-Ox^{EQ}-R$ con **NPs-Au** para la detección del espectro Raman del APTES en la capa de funcionalización; y B) desarrollo de sustratos de silicio con nanopartículas de Ag electrodepositadas sobre la superficie Si^b-H . El estudio de la generación de cristalitas de plata por métodos electroquímicos sobre las superficies Si^b-H , se efectuó por aplicación de distintos tipos de programas potencial-tiempo en diferentes electrolitos con el objetivo de obtener el sustrato ($Si^b-AgNPs^{EQ}$) activo SERS. El seguimiento morfológico mediante microscopía SEM de los sustratos permitió seleccionar el programa potencial-tiempo que produce una muestra más homogénea, en cuanto a la monodispersión en el tamaño y forma de las partículas y distribución de las mismas. La selección de los parámetros experimentales se realizó en búsqueda de las plataformas que presenten óptimas condiciones para intensificar las señales de dispersión Raman. La aplicación de un pulso de potencial a $-0,5 V$ vs. E_{Ag/Ag^+} , durante 500 segundos en solución acuosa de $AgClO_4$ o de un pulso de potencial a $-0,8 V$ vs. E_{SCE} , durante 300 segundos en electrolito de $AgNO_3$ condujo a la obtención de los mejores sustratos activos SERS. La actividad SERS de las plataformas obtenidas se estableció mediante el empleo de dos moléculas prueba, Rod6G y RodB, que fueron adsorbidas sobre las distintas superficies para la detección de sus señales vibracionales características en Raman. La intensificación de los espectros de las moléculas prueba fue sorprendentemente mayor cuando se utilizaron las plataformas seleccionadas, siendo su correlación adecuada en base a sus características morfológicas.

Las condiciones experimentales de las superficies activas SERS fueron optimizadas para poder realizar las determinaciones de Imagen Raman sobre la plataforma de $Si^b-AgNPs^{EQ}$ con una monocapa lipídica de DPPC, transferida mediante el método de Langmuir-Blodgett sobre la plataforma. En este caso, el sustrato SERS utilizado fue el obtenido con el Pulso a $-0,8 V$ 300s en solución acuosa de $AgNO_3$ en H_2SO_4 . Las imágenes Raman permitieron localizar la monocapa de lípidos sobre las nanopartículas de Ag, mediante la intensificación producida en las bandas

correspondientes a los modos vibracionales de la molécula de DPPC, y a los modos de interacción entre el DPPC y las **NPsAg**. Se obtuvo una muy buena correlación entre los distintos mapas bidimensionales de la intensidad Raman con la respectiva imagen óptica. Estos resultados corresponden a las zonas de mayor densidad de partículas de Ag o regiones con partículas de Ag de mayor tamaño, las que inducen un incremento superior en la intensidad SERS.

El control de la morfología de las superficies de silicio hidrogenadas de bajo dopado ($Si^{b-1500}(111)-H$ y $Si^b(111)-H$), con estructuras de terrazas y escalones a nivel atómico, es crítico y depende fundamentalmente del protocolo de limpieza utilizado. Por ejemplo, un requisito importante consiste en evitar la formación de poros triangulares en la superficie. Luego de un exhaustivo estudio mediante la modificación en las condiciones en cada etapa del pretratamiento, en forma conjunta con el análisis morfológico obtenido con AFM de alta resolución, se logró establecer el tratamiento inicial requerido para obtener un control a nivel atómico de la estructura superficial para las distintas superficies. Se determinó que la superficie $Si^{b-1500}(111)-H$ presenta una morfología de terrazas y bordes de escalón monoatómicos tipo zigzag o dientes de sierra, luego del proceso específico de etapas de limpieza correspondientes. Este resultado demuestra que la superficie $Si^{b-1500}(111)-H$ presenta una dirección del desvío de la orientación hacia $[\bar{1}\bar{1}2]$. Además, a partir del ancho de las terrazas observado en las imágenes de AFM, se ha estimado la magnitud del desvío de la orientación cristalina (φ) de las superficies $Si^{b-1500}(111)-H$, con un valor de $\sim 0,24^\circ$. Mientras que la superficie $Si^b(111)-H$ tiene una morfología de terrazas y bordes de escalón monoatómicos que no son del tipo zigzag, ni del tipo paralelo, evidenciando que la superficie $Si^b(111)-H$ presenta una dirección del desvío de la orientación que es intermedia entre $[\bar{1}\bar{1}2]$ y $[11\bar{2}]$.

En el presente trabajo las superficies de $Si(111)-H$ con terrazas monoatómicas pudieron ser empleadas para comprobar la linealidad del escáner en la coordenada z de un microscopio de fuerza atómica. Mediante espectroscopía IR de transmisión se caracterizaron los modos vibracionales de las muestras hidrogenadas $Si^b(111)-H$ y $Si^{b-1500}(111)-H$, conteniendo defectos o terrazas a escala atómica. En base al cambio producido en las bandas del estiramiento del enlace Si-H a 2083 cm^{-1} y la flexión a 627 cm^{-1} (señales representativas de estos sistemas), cuando el ángulo de incidencia es modificado, se ha determinado que la orientación del enlace Si-H es perpendicular a la superficie de la plataforma. Por otra parte, la respuesta potenciodinámica de la superficie $Si^b(111)-H$ conteniendo terrazas atómicas, difiere grandemente de las muestras rugosas ($Si^a(111)-H$), situación que puede asociarse directamente a un mecanismo más complejo del proceso de oxidación. A partir de la densidad de donores N_D correspondientes a ambos sustratos Si^b y Si^a , se determinaron los valores de la energía del nivel de Fermi como $0,25\text{ eV}$ y $0,05\text{ eV}$, respectivamente.

En función de los resultados obtenidos en el presente trabajo de Tesis Doctoral se plantean las siguientes perspectivas: las plataformas de silicio activas SERS pueden ser utilizadas para la detección de diferentes tipos de moléculas, transferidas o adsorbidas sobre los sustratos, por ejemplo, monocapas de lípidos conteniendo proteínas, moléculas de ADN, etc.

A partir del conocimiento adquirido en cuanto al desvío de la orientación cristalina, se determinaron las características necesarias de las obleas de silicio para obtener las terrazas y escalones de Si-H adecuadas, para ser utilizadas como patrones metrológicos. Siendo importante la continuidad de este estudio dirigido hacia la obtención de patrones en la nanoescala para la mejora de la calibración en la coordenada z de los microcopios AFM.

Apéndice

A 1- Transformada de Fourier 2D

Los métodos de Fourier son una herramienta poderosa disponible para el análisis de imágenes AFM.^{1,2} Una imagen puede ser reproducida matemáticamente mediante la superposición de ondas sinusoidales de amplitud y longitud de onda variable si se utiliza una transformada rápida de Fourier 2D (FFT, del inglés fast Fourier transform).

En algunos casos, el patrón 2D obtenido de la FFT tiene usos analíticos, como por ejemplo: para identificar periodicidades en la imagen, simetría, o segregación de escalas de longitud difíciles de cuantificar en la imagen de espacio real, para cuantificar ángulos de simetría en la imagen, etc.

Por otro lado, FFT 2D es utilizado para el filtrado de imágenes. Comúnmente rayas a lo largo del eje horizontal (por ejemplo debido a cambios en el estado de la punta) pueden ser identificados en la FFT 2D como una banda a lo largo del eje vertical extendiéndose hasta números de onda grandes (frecuencia espacial grande es decir, línea a línea). Esta porción de la transformada puede ser removida mediante la edición en el espacio de Fourier, cuando se aplica la transformada inversa se obtiene una imagen filtrada. Contribuciones a números de onda grandes a lo largo del eje horizontal en el espacio de Fourier pueden ser removidos también, en este caso corresponde a altas frecuencias de ruido frecuencias cuantificadas en la dirección de barrido.

En la **figura A.1 (a)** se presenta la imagen AFM cruda de deflexión de la muestras $Sr^{b}(111)$ -H medida en modo contacto (capítulo 8 sección 8.4 **figura 8.16**), donde se observa una señal de ruido periódica a lo largo del eje vertical en toda la imagen. En la imagen de la transformada de Fourier se observan claramente dos bandas de ruido de alta frecuencia en el eje vertical. Removiendo ambas zonas de imagen en el espacio de Fourier y luego aplicando la transformada inversa, se obtiene la imagen AFM en el espacio real filtrada sin las señales de ruido periódicas (**figura A.1 (b)**). La imagen filtrada de la muestra $Sr^{b}(111)$ -H es la que se utiliza en la **figura 8.16** del capítulo 8.

Para corroborar que en proceso de filtrado no se elimino ninguna característica importantes de la imagen original en la **figura A.1 (c) y (d)** se presentan las imágenes del espacio real de las dos señales de ruido eliminadas en la transformada de Fourier respectivamente. La banda de ruido vertical en el espacio de Fourier más cercana al origen presenta menor frecuencia mientras que la banda de ruido vertical más lejana al origen presenta mayor frecuencia.

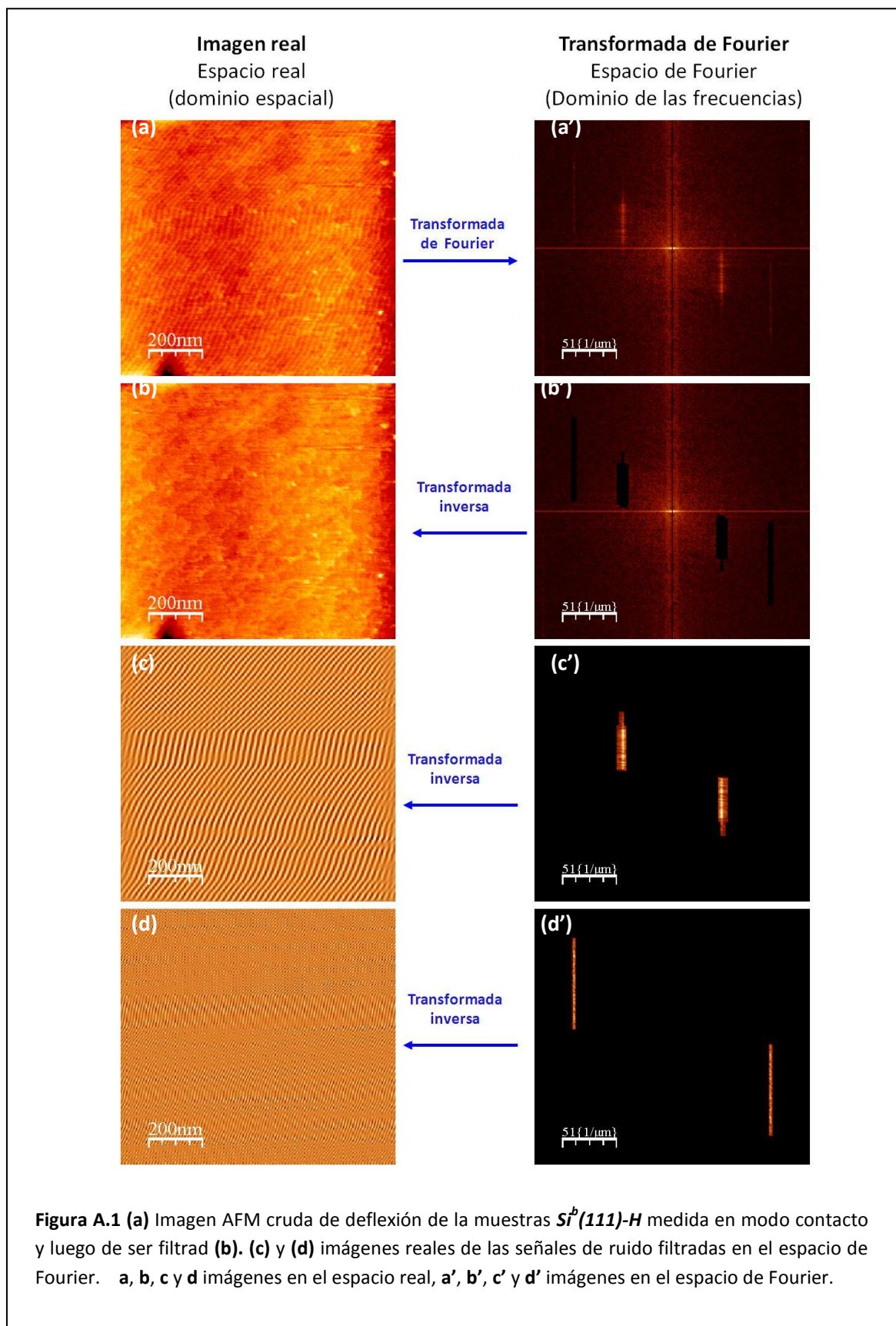


Figura A.1 (a) Imagen AFM cruda de deflexión de la muestras $Si^b(111)-H$ medida en modo contacto y luego de ser filtrad (b). (c) y (d) imágenes reales de las señales de ruido filtradas en el espacio de Fourier. a, b, c y d imágenes en el espacio real, a', b', c' y d' imágenes en el espacio de Fourier.

Referencias

1. Haugstad, G. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. 520 (Wiley, 2012).
2. Eaton, P. & West, P. *Atomic Force Microscopy*. (Oxford University Press, 2010).
doi:10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001