



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

CRECIMIENTO DE NANOALAMBRES METÁLICOS  
EN ALUMINA POROSA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R O Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

ALFREDO SERGIO BERMUDEZ CONTRERAS



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

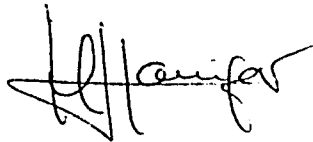
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

**Jurado asignado:**


Presidente	Lena Ruiz Azuara
Vocal	Ángel Enrique Chávez Castellanos
Secretario	José Saniger Blesa
1er. Suplente	Juana Judith Chávez Espín
2do. Suplente	Patricia Eugenia Altuzar Coello

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM



**Asesor:** Dr. José Manuel Saniger Blesa



**Sustentante:** Alfredo Sergio Bermúdez Contreras

## **GRACIAS...**

A Dios, mis padres y mis hermanos.

A todos los miembros y amigos (permanentes y de paso) del Laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico con quienes he convivido, en especial a José Manuel Saniger Blesa por su dirección y ayuda en este trabajo así como en otras cuestiones de tipo cotidiano, a José Ocotlán Flores Flores por todas sus enseñanzas y consejos en el trabajo académico y su constante disposición y presteza para ayudar en todo y a María Esther Mata Zamora, compañera de sufrimientos experimentales.

A José Guadalupe Bañuelos Muñetón por sus enseñanzas y paciencia en el Microscopio de Fuerza Atómica y a América Vázquez Olmos por su valiosa ayuda en la parte espectroscópica de este trabajo, ambos del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico.

A Jorge Sepúlveda del Instituto de Fisiología Celular y a Jaqueline Cañetas del Instituto de Física por su paciencia y valiosísima ayuda en las microscopías electrónicas.

A Leticia Baños del Instituto de Investigaciones en Materiales por su paciencia y disposición en la Difracción de Rayos X.

A TODOS mis amigos.

"Soy vecino de este mundo por un rato  
Y hoy coincide que también tú estas aquí  
Coincidencias tan extrañas de la vida

Tantos siglos, tantos mundos, tanto espacio... y coincidir"

# TABLA DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II: ANTECEDENTES .....</b>	<b>3</b>
<b>A. Nanotecnología .....</b>	<b>3</b>
<b>B. Síntesis y ensamblado .....</b>	<b>8</b>
B.1. Construcción de cadenas de nanopartículas o alambres .....	10
B.2. Construcción de fibras o tubos nanométricos .....	11
B.3. Estrategias biogénicas .....	12
B.3.1 El autoensamblado .....	12
B.3.2 Plantillas naturales .....	13
B.4. Estrategias de síntesis de nanoalambres .....	14
B.4.1 Empleo de estenciles .....	14
B.4.2 Por contacto de superficies, extensión, ruptura mecánicamente controlable (MCB), o mediante microscopía de barrido por tunelaje (STM) .....	15
B.4.3 VLS (vapor-líquido-sólido) .....	16
B.4.4 Síntesis mediante plantillas .....	16
<b>C. Óxido de aluminio anódico (AAO) poroso .....</b>	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>23</b>
<b>A. Substrato de AAO .....</b>	<b>23</b>
<b>B. Depósito de nanoalambres de metales .....</b>	<b>28</b>
<b>C. Caracterización .....</b>	<b>30</b>
C.1. Microscopía de Fuerza Atómica, AFM .....	30
C.2. Microscopía Electrónica de Barrido, SEM .....	31
C.3. Difracción de Rayos X, XRD .....	33
C.4. Espectroscopía Ultravioleta-visible .....	35
C.5. Magnetometría .....	37
<b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS .....</b>	<b>39</b>
<b>A. Plantillas de alúmina porosa: preparación y caracterización .....</b>	<b>40</b>
A.1. Pulido y electropulido .....	40
A.2. Anodizado .....	42
A.2.1 Relación corriente-tiempo .....	42
A.2.2 Relación corriente- temperatura .....	44
A.2.3 Arreglo y dimensiones de los poros (AFM) .....	46
A.2.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	49
<b>B. Depósito metálicos .....</b>	<b>51</b>
B.1. Corriente de depósito .....	52

<b>C. Caracterización</b> .....	<b>56</b>
C.1. Microscopía electrónica de barrido.....	56
C.2. Difracción de rayos X.....	61
C.3. Ultravioleta-visible.....	63
C.4. Magnetometría.....	66
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES</b> .....	<b>68</b>
<b>CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS</b> .....	<b>70</b>
<b>A. Bibliografía</b> .....	<b>70</b>
<b>B. Tesis</b> .....	<b>70</b>
<b>C. Referencias</b> .....	<b>71</b>

## Capítulo I: INTRODUCCIÓN

Las películas, alambres, tubos y partículas metálicas o semiconductoras de pequeñas dimensiones en relación con ciertas longitudes críticas pueden exhibir nuevas y muy interesantes propiedades electrónicas, ópticas y químicas, entre otras, debido en muchas ocasiones al confinamiento de sus electrones constitutivos. Este tipo de comportamiento ha sido sujeto de estudios teóricos y experimentales y debido a que los efectos señalados se presentan usualmente cuando las dimensiones de los sistemas caen en el intervalo de 1 a 100 nm en al menos una de sus dimensiones, han tomado lugar expresiones tales como "nanoalambres", "nanopartículas" o "nanoestructuras" [1]<sup>1</sup>. De esta manera, las estructuras de escalas nanométricas (1 nm = 10<sup>-9</sup> m) representan un área de reto intelectual y de rápida expansión que cruza las fronteras entre muchas áreas de las ciencias físicas, la química y la ingeniería [2].

En referencia a la construcción de nanoestructuras, se han propuesto y aplicado diversas estrategias, variando desde los métodos más elegantes y caros hasta el uso de sustratos naturales y artificiales de muy pequeñas dimensiones tales como las zeolitas [1].

En algunas ocasiones es suficiente obtener muestras de nanopartículas las cuales pueden ser posteriormente colocadas dentro de una matriz adecuada para su estudio o empleo. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas es también esencial hacer un contacto eléctrico uniforme con las nanoestructuras y en las aplicaciones de mayor demanda de especificidad y precisión, puede ser crucial hacer contacto con una sola nanopartícula o nanoalambre [1]. Esto hace que el reto actual no sea tanto la producción de las nanoespecies (partículas, alambres, tubos, etc.) sino más bien la unión entre ellas y su funcionamiento conjunto en estructuras predeterminadas, lo que a menudo exige un manejo individualizado de las mismas.

Un sustrato que cumple satisfactoriamente con estas demandas tanto de dimensiones como eléctricas es una película de alúmina porosa crecida sobre aluminio metálico en condiciones controladas. Se sabe que los sustratos basados en el óxido anódico de aluminio forman una capa porosa sobre la superficie del aluminio cuando éste (o algunas de sus aleaciones) se oxida electroquímicamente en diversos electrolitos tales como los ácidos fosfórico, sulfúrico, crómico u oxálico. Además, se ha visto que los poros en la alúmina (óxido de aluminio) anódica son bastante

<sup>1</sup> Las referencias citadas entre corchetes, [ref], corresponden a publicaciones en revistas o en internet, las que se encuentren con un paréntesis, (ref), corresponden a tesis y las acompañadas solamente por un punto, ref., corresponden a libros.

uniformes y paralelos, que se encuentran abiertos sólo en la interfase óxido-electrolito [1] y que las densidades de poros que presentan estos substratos se encuentran entre  $10^9$  y  $10^{11}$  poros por  $\text{cm}^2$ .

Así, un depósito metálico confinado dentro de los poros de la alúmina anódica permitiría tener un arreglo de nanoalambres perpendicular a la superficie del aluminio y mostraría interesantes propiedades ópticas, electrónicas y/o químicas derivadas de las dimensiones del mismo. Adicionalmente, se tendría la facilidad para hacer contacto eléctrico con el depósito a través del aluminio metálico presente ya sea para su estudio y caracterización o para su empleo como dispositivo funcional.

De esta manera, los **objetivos** principales de este trabajo son:

- Establecer las condiciones de crecimiento de alúmina porosa por anodizado electrolítico que permitan el posterior depósito electroquímico de nanoalambres de metales dentro de los poros de la misma, incluyendo el tratamiento previo del material de partida y el tratamiento posterior al proceso de anodizado.
- Establecer una metodología general de electrodeposición para nanoalambres de Au, Co y Cu.
- Caracterizar los nanoalambres fabricados.

Asimismo, para este trabajo se ha fijado el siguiente objetivo secundario:

- Establecer los parámetros de crecimiento para la alúmina porosa con los cuales se obtenga un arreglo hexagonal de poros a fin de establecer una base para la continuación de este trabajo.

Finalmente, estos nanocomposites alúmina-nanoalambres serán el punto de partida para la producción de dispositivos optoelectrónicos, nanoelectrodos o medios de almacenamiento de información, entre otros usos, todos ellos con importantes aplicaciones en el desarrollo de instrumentación científica.



## Capítulo II: ANTECEDENTES

### A. Nanotecnología

La reciente aparición de técnicas y herramientas de fabricación capaces de construir estructuras con dimensiones que van desde 1 hasta 50 nm ha abierto numerosas posibilidades en la investigación de nuevos dispositivos (figura 1) en un dominio de dimensiones que antes se encontraba inaccesible para los investigadores experimentales [3].

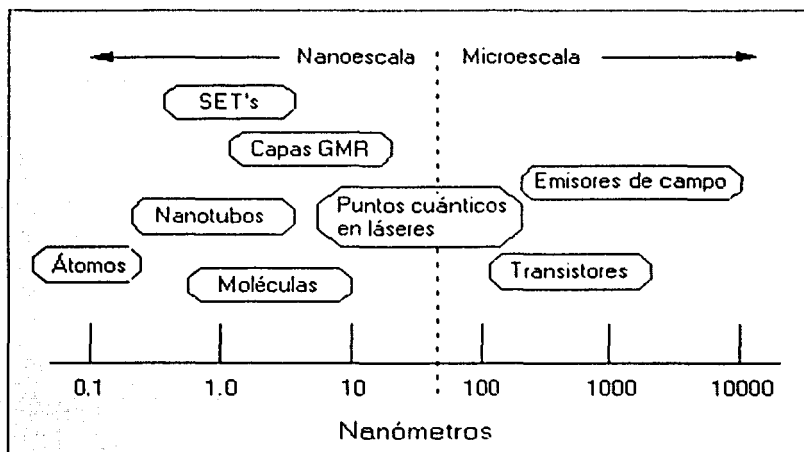


FIGURA 1. Escalas de los dispositivos funcionales. SET's, del inglés "Single Electrón Transistor"; GMR, del inglés "Giant Magnetoresistance" [3].

La nanotecnología es el desarrollo y empleo de estructuras y dispositivos con un intervalo de tamaños entre 1 nm (escala molecular) y unas decenas de nanómetros, donde aparecen nuevas propiedades físicas, químicas y biológicas en comparación con los materiales "en bulto". Este fenómeno es principalmente debido a la reducción del tamaño hasta el punto donde las escalas de longitud de interacción de fenómenos físicos y químicos (longitudes de onda de radiaciones magnética, láser, fotónica, y calorífica, por mencionar algunas) se hacen comparables o más grandes que el tamaño de la partícula o la microestructura respectiva [2]. Los materiales dentro de

estas dimensiones pueden exhibir comportamientos fundamentalmente nuevos cuando su tamaño se encuentra por debajo de una cierta longitud, ya que cada propiedad tiene una escala de longitud crítica asociada, y si un nanobloque de construcción llega a ser menor que tal escala, la física fundamental de esa propiedad empieza a cambiar. Así, esencialmente cualquier propiedad de un material puede ser cambiada drásticamente y manipulada a través del control de su tamaño y del ensamblado de los bloques de construcción de dimensiones nanométricas [3]. A este respecto se sabe que para un volumen dado de un material, al ir disminuyendo ese volumen de manera que sus dimensiones sean del orden de la longitud de onda de DeBroglie de los portadores, su movimiento se torna cuantizado y se dice que ese volumen es de "escala cuántica", siendo las dimensiones asociadas de unas decenas de nanómetros. El límite de reducción de escala se alcanza al llegar a lo que se ha denominado un punto cuántico, en el cual todas las dimensiones han sido reducidas al régimen cuántico. Estos puntos cuánticos pueden ser considerados como estructuras cuasiatómicas artificiales, ya que pueden presentar estados energéticos discretos. Un punto cuántico puede llegar a perder este comportamiento con tan sólo superar el tamaño crítico por un átomo en exceso, dando lugar a un ensanchamiento no homogéneo de las líneas de emisión. Por lo tanto, si tales puntos cuánticos pueden ser sintetizados con control preciso de la composición y tamaño de las partículas, se abriría una puerta para una serie de nuevos materiales y fenómenos. En este sentido, la síntesis de nanoestructuras con propiedades específicas puede ser un proceso clave en el futuro de la nanotecnología [1], la cual es reconocida como una tecnología emergente del siglo XXI, además de las ya establecidas como la computación, el manejo de la información y la biotecnología. Las nuevas propiedades de nanopartículas o nanocristales, pueden ser empleadas para desarrollar estructuras y dispositivos más complejos, capaces de aprovechar estos nuevos fenómenos físicos o procesos químicos o biológicos, en la ruta hacia los materiales nanoestructurados [2].

Como acaba de señalarse, reducir 1, 2 ó las 3 dimensiones (D) de un material "en bulto" a escalas nanométricas produce capas en 2D de espesor nanométrico, nanoalambres de 1D o nanoaglomerados o nanocúmulos (del inglés, "nanoclusters") de 0D, respectivamente. El interés en las estructuras de este tipo ha sido ocasionado por preguntas fascinantes y por el potencial para impactar la ciencia básica y la tecnología. Fundamentalmente, son dos las cuestiones que se encuentran en el corazón de la investigación básica en física y química: (i) ¿Cómo pueden ser fabricadas racionalmente nanoestructuras de dimensionalidad controlada?; y (ii) ¿Cuáles son las propiedades intrínsecas y potencialmente únicas de estas estructuras [2]?

La manufactura de nanopartículas intenta sacar provecho de dos tipos de efectos:

- Las nuevas propiedades físicas, químicas o biológicas originadas por la reducción de la partícula, tubo, capa u otra estructura. Tamaños más pequeños de partículas determinan áreas superficiales más grandes, confinamiento cuántico y efectos dimensionales en el transporte electrónico.
- La generación de nuevas estructuras atómicas, moleculares y macromoleculares ya sea por rutas químicas, como las técnicas de autoensamblado, por rutas de nanofabricación, como el crear nanoestructuras sobre superficies o por rutas biotecnológicas como el enfoque evolucionario.

Actualmente, hay dos hechos que conviene resaltar en el campo de la ciencia y tecnología de nanoestructuras. El primero, es el hecho de que la tecnología actual ya es capaz de nanoestructurar materiales para nuevas aplicaciones. Incluso, ese es el tema principal de este campo: nuevas aplicaciones a través del proceso de nanoestructuración. La síntesis y control de los materiales a escalas nanométricas pueden acceder a materiales con nuevas propiedades y en consecuencia, a nuevas características de los dispositivos fabricados de una manera sin precedente [3].

El segundo hecho es que existe un gran espectro de disciplinas que contribuyen al desarrollo de la ciencia y la tecnología de nanoestructuras en todo el mundo. Cada año un número creciente de investigadores provenientes de diversas áreas entran a este campo y un creciente cúmulo de nuevas e interesantes ideas así como de nuevas oportunidades aparecen en el escenario internacional [3].

Para introducirse en el estudio del amplio campo de la ciencia y tecnología de nanoestructuras, éste puede ser organizado como se muestra en la figura 2. La base de este campo es cualquier tipo de material (metal, cerámico, polímero, semiconductor, vidrio, composite) creado a partir de bloques de construcción nanométricos (cúmulos o nanopartículas, nanotubos, nanocapas, etc.) que han sido sintetizados a su vez a partir de átomos y moléculas. Así, la síntesis controlada de estos bloques de construcción y su subsecuente ensamblado en nanoestructuras es un tema fundamental. Este tema, quizás el más importante de la nanotecnología, abarca todas las disciplinas relacionadas con los materiales, desde física y química hasta biología y esencialmente todas las disciplinas ingenieriles [3].



ellas, las más aplicables son las más próximas a tener un impacto tecnológico significativo así como un potencial comercial [3].

Es necesario también mencionar en el campo de los materiales nanoestructurados la perspectiva de las aplicaciones y las analogías biológicas y asimismo resaltar la importancia de la investigación actual dirigida hacia síntesis y ensamblado biológicos dado que está claramente relacionada con los bloques de construcción de la nanotecnología. Un hecho primario es que aunque las aplicaciones biológicas de la ciencia y tecnología de nanoestructuras pueden no estar tan bien desarrolladas en este momento como las no biológicas, aquéllas presentan una frontera de investigación y desarrollo muy prometedora que apunta hacia un fuerte impacto a más largo plazo [3].

Con la intención de resumir lo anteriormente mencionado, es posible señalar que la ciencia y tecnología de nanoestructuras es claramente un área amplia e interdisciplinaria de investigación y desarrollo en todo el mundo y que ha estado en crecimiento explosivo en los últimos años, desde que se hizo evidente el hecho de que crear nuevos materiales y dispositivos a partir de bloques de construcción nanométricos podría dar lugar a nuevas propiedades y funcionalidades. Mientras que muchos aspectos de este campo ya existían antes de que la ciencia y tecnología de nanoestructuras fueran entidades definibles en la década de los ochenta, para alcanzar su perfil actual se ha requerido la confluencia de tres corrientes tecnológicas:

- El control nuevo y mejorado sobre el tamaño y la manipulación de los bloques nanométricos de construcción.
- Una caracterización de mayor alcance (resolución espacial, sensibilidad química, por ejemplo) de los materiales en escala nanométrica.
- Un conocimiento más profundo de las relaciones entre las nanoestructuras y sus propiedades y cómo éstas pueden ser diseñadas y manipuladas [3].

Entre los retos que enfrentan los científicos e ingenieros en nanoestructuras, con el fin de que continúe un progreso veloz en este campo, son necesarios los avances que deben ser hechos en varias tecnologías de base (como la caracterización, manipulación y modelado por computadora) a fin de guiar a los investigadores en los asuntos de la nanoestructuración. Asimismo, dado que las nanoestructuras son a menudo inherentemente inestables debido a sus pequeños constituyentes y alta actividad química, otro reto en el camino es incrementar la estabilidad térmica, química y estructural de estos materiales y de los dispositivos hechos a partir de ellos, frente a las condiciones ambientales de los entornos en los que hayan de emplearse [3].

Finalmente, es un asunto primordial de ingeniería de manufactura y economía el contar con la capacidad de producir masivamente nanoestructuras y puntos cuánticos con propiedades idénticas (diámetro suficientemente pequeño y monodisperso, pureza excepcional y composición exacta) de manera barata y confiable [1], así como ensamblarlos para un propósito determinado y hacer todo ésto para una variedad de materiales. Este tema ha recibido una atención creciente en los últimos años, principalmente con relación a las áreas de materiales avanzados y manufactura, electrónica, biotecnología, farmacéutica, sensores [2], miniaturización de máquinas y catálisis heterogénea [3].

## B. Síntesis y ensamblado

Al inicio de cualquier investigación, uno se enfrenta con problemas como la selección del método de síntesis, las técnicas experimentales y de simulación que se emplearán y la elección de materiales de partida idóneos. El reto principal consiste en relacionar las propiedades y rapidez de producción del producto final con las propiedades de los precursores y las condiciones del proceso previamente seleccionado [2].

Según el método de preparación, las partículas pueden encontrarse en dispersión dentro de un volumen, en superficies, en tubos o incluso en los espacios de una matriz o red [2].

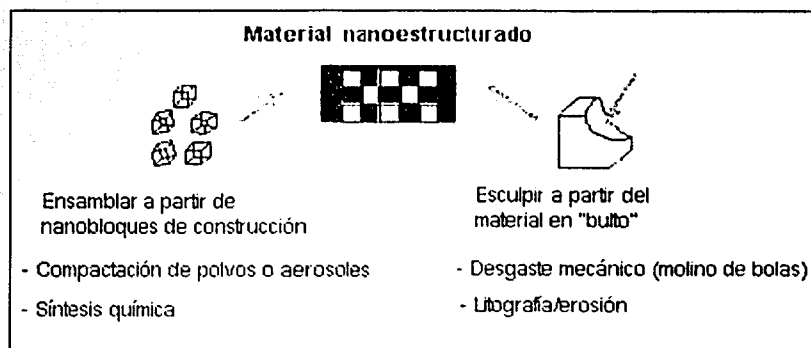
Los precursores pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos. Los métodos de síntesis disponibles se pueden separar en cinco grupos según el medio a partir del cual se generan las partículas:

- Métodos en fase líquida. Incluyen precipitación en bulto a partir de soluciones, procesos sol-gel, micelas inversas, conversión en rocío, electrorrocío, infiltración en plantillas tubulares y varias rutas acuosas y no acuosas.
- Métodos en fase gaseosa. Abarcan evaporación, condensación y deposición de gases, vaporización y pirólisis láser, reacción química en plasma, combustión, infiltración de vapores en matrices porosas (plantillas) y una diversidad de rutas químicas en reactores de aerosol.
- Técnicas de síntesis en vacío. Incluyen espurreo catódico ("sputtering"), ablación láser, alambres de explosión y deposición por haz ionizado.
- Por reducción de tamaño de sólidos. Se encuentran el desgaste mecánico, aleación mecánica, erosión por chispa, deformación severa y síntesis por combustión.

- A partir de moléculas o nanopartículas más finas mediante técnicas de autoensamblado. Incluye métodos físicos, químicos y biológicos tales como el ordenamiento de pequeñas partículas mediante el empleo de campos magnéticos, la formación de aglomerados metálicos en fase vapor encapsulados en surfactantes orgánicos o el empleo de estructuras sintetizadas biológicamente como el ADN.

La selección del método más adecuado se basa generalmente en varios criterios relacionados con la obtención del producto deseado y la facilidad de producción de las partículas .

Hablando ya de las estrategias de síntesis y ensamblado, éstas pueden servirse de precursores en fase líquida, sólida o gaseosa; emplear técnicas de deposición física o química; y utilizar ya sea la reactividad química o la compactación física para integrar los bloques de construcción de nanoestructuras dentro de la estructura final del material. Un esquema de los enfoques de técnicas de síntesis y ensamblado de se muestra en la figura 3 [3].



**FIGURA 3. Enfoques en la síntesis y ensamblado de nanoestructuras.[3]**

El enfoque de "abajo a arriba" primero forma los bloques nanométricos y después los ensambla para tener el material nanoestructurado final. Por ejemplo, la formación de componentes en polvo a través de técnicas de aerosol que posteriormente se compactan para lograr el material final. Estas técnicas se han empleado extensamente en la formación de materiales composites. El enfoque inverso, de "arriba a abajo" empieza con un material inicial adecuado y luego "esculpe" la funcionalidad a partir de dicho material. Esta técnica es similar al enfoque empleado en la industria semiconductora en la formación de dispositivos a partir de un sustrato electrónico (silicio),

utilizando un patrón de formación (como la litografía por haz de electrones) y procesos de transferencia del patrón (como erosión reactiva de iones) que tienen la resolución espacial necesaria para lograr la creación de estructuras nanométricas [3].

### **B.1. Construcción de cadenas de nanopartículas o alambres**

Un paradigma de reciente desarrollo que apunta hacia la generación de dispositivos optoelectrónicos y computacionales involucra el ensamblado de alambres cuánticos o moleculares. Grandes moléculas poliméricas se han empleado como nanobloques de construcción para mallas moleculares nanoporosas, materiales biocompatibles, interruptores ópticos, procesamiento de datos y componentes ópticos no lineales. Las cadenas de agregados de nanopartículas pueden considerarse como unidades tipo polímero con sus partículas primarias compuestas de unos cientos hasta unos miles de moléculas. Así, estos agregados pueden ser considerados como alambres cuánticos "pesados", de hecho, las cadenas de nanopartículas o nanoalambres, han sido estudiados extensivamente como materiales magnéticos, elastómeros reforzados y como aditivos en concreto. Estos agregados han mostrado tener propiedades químicas y mecánicas diferentes a las de las partículas primarias. Dependiendo de las dimensiones de las nanopartículas y de su composición, la fuerza de enlace responsable de mantener los agregados juntos varía desde débiles interacciones de van der Waals para partículas micrométricas hasta fuertes enlaces químicos para las partículas nanométricas y enlaces dipolares magnéticos muy fuertes en las partículas magnéticas nanodimensionales. Las propiedades mecánicas, ópticas y de transporte electrónico pueden variarse mediante el control del diámetro y la monodispersividad de las partículas primarias, la estructura cristalina y morfología, la longitud de los agregados, la pureza del material y las características interfaciales (tales como el empleo de recubrimientos que le confieran a la superficie de las estructuras en cuestión comportamientos distintos como es el caso de el uso de tioles para limitar la aglomeración de nanopartículas de oro). Estas cadenas de agregados pueden formarse permitiendo la aglomeración de nanopartículas generadas por cualquiera de las técnicas de síntesis ya mencionadas, con la excepción del molido mecánico de alta energía, el cual genera partículas con baja área superficial y morfologías altamente anisotrópicas, donde ambas características vienen en detrimento de la formación de cadenas de agregados. Dependiendo de las propiedades de carga magnética y eléctrica de las partículas, puede usarse un campo externo, eléctrico o magnético, para el control de la dimensión fractal de los agregados. Para las aplicaciones ópticas son mejores los agregados con baja dimensión fractal (tal como una cadena de agregados relativamente recta con pocas ramificaciones) [3].



## B.2. Construcción de fibras o tubos nanométricos

Los avances recientes en la fabricación de fibras o tubos nanométricos ofrecen otra forma de bloques de construcción para materiales nanoestructurados. Una forma efectiva de generar fibras nanométricas (o tubos) está basada en el empleo de técnicas de membrana-plantilla. Las membranas, con nanocanales generados por fragmentos de fisión o por ataque electroquímico de aluminio metálico, son utilizadas como plantillas ya sea para deposición química o electroquímica de polímeros conductores, metales, semiconductores y otros materiales para la generación de nanofibras o tubos [3]. De esta manera, si el molido mecánico es considerado como el método de elección para producir grandes cantidades de polvos nanométricos, la electrodeposición es probablemente la técnica de síntesis más eficiente para obtener productos finales nanoestructurados densos para una diversidad de aplicaciones, aunque en ella se tenga un buen número de parámetros del proceso que pueden influir en la estructura final (tales como pH, temperatura, concentración y química de la solución, agitación, densidad de corriente). Dado que los nanocanales en las membranas son muy uniformes en dimensión, el diámetro y la relación de aspecto de los materiales sintetizados por la técnica de membrana-plantilla pueden controlarse de manera precisa. Lo anterior facilita en gran manera la interpretación de datos ópticos y el procesamiento de estas fibras (o alambres) o tubos para fabricar materiales nanoestructurados bidimensionales. Las nanofibras de semiconductores monocristalinos pueden ser crecidas también por ablación láser y, catalíticamente, por medio de técnicas de epitaxia metalorgánica en fase vapor (las técnicas de epitaxia abarcan el crecimiento de películas sobre sustratos específicos de manera que sea posible transferir el patrón de ordenamiento cristalino del sustrato a la película del material que se desee crecer). La síntesis de estas nanoestructuras unidimensionales con diámetros entre 3 y 15 nm mantiene una promesa tecnológica considerable para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, tales como las uniones p-n para la emisión de luz [3].

El advenimiento de nanotubos de carbono ha creado otra manera de fabricar tubos y fibras nanométricas. Estos nanotubos han sido utilizados como plantillas para la fabricación de nanotubos de óxidos y carburos. También ha sido reportada la síntesis de nanotubos basados en BN, BC<sub>1</sub>, BC<sub>2</sub>N. Estos nanotubos poseen potencialmente una elevada no linealidad óptica de tercer orden y otras propiedades inusuales. Las nanofibras metálicas sintetizadas mediante plantillas de nanotubos de carbono son útiles en el diseño de materiales absorbentes de radiación infrarroja. Actualmente los nanotubos de carbono pueden ser producidos catalíticamente en grandes cantidades y han sido empleados para reforzar nanocomposites estructurales y concreto [3].

### B.3. Estrategias biogénicas

La elegante complejidad de los materiales biológicos representa un logro de orden estructural efectivo a lo largo de muchas escalas de longitud. Se obtiene así el desarrollo de una estructura completa a partir de "niveles anidados con jerarquía estructural", en los cuales materiales orgánicos autoensamblados pueden formar plantillas para componentes inorgánicos. Es de interés notar cuántos de los enfoques de síntesis y ensamblado tratan de alcanzar y adaptar dos características clave de la fabricación biogénica: el autoensamblado y el empleo de plantillas naturales nanoestructuradas [3].

#### B.3.1 El autoensamblado

En relación al ensamblado es posible afirmar que la capacidad de las moléculas biológicas para ensamblarse de maneras altamente controladas y jerarquizadas las hace candidatos ideales para aplicaciones nanotecnológicas, además de que esta capacidad ha servido como idea base para la fabricación de estructuras no biogénicas similarmente autoensambladas. La jerarquía de autoensamblado de los materiales biológicos empieza por moléculas monoméricas tales como nucleótidos, aminoácidos o lípidos, las cuales forman polímeros (como el ADN, ARN, proteínas o polisacáridos, entre otros), que posteriormente se ensamblan formando membranas u organelos y que finalmente constituyen células, órganos, organismos e incluso colonias. Consecuentemente, los materiales biológicos forman ensamblados de un amplio intervalo de dimensiones, y de maneras jerárquicas o anidadas. Un ejemplo de sistemas biológicos autoensamblados incluye el ensamblado intracelular de semiconductores de CdSe y cadenas de magnetita. Asimismo, algunos investigadores han estado estudiando las propiedades de las moléculas de ADN con el objetivo de llegar a formar estructuras periódicas de dos y tres dimensiones con características de relieve superficial definidas; también, el autoensamblado de materiales orgánicos tales como proteínas y lípidos puede usarse para formar soportes para la deposición de materiales inorgánicos y formar cerámicos como la hidroxiapatita, carbonato de calcio, dióxido de silicio u óxido de hierro. Cabe señalar que aunque la formación de algunas biocerámicas especiales ha sido "bioinspirada", el material orgánico no debe ser siempre de origen biológico [3].

El "autoensamblado" es un término que hasta el momento figura prominentemente en la literatura de los materiales nanoestructurados y en la nanofabricación. El término conlleva una variedad de significados implícitos y explícitos. A continuación se cita la definición dada por Kuhn y

Ulman: "El autoensamblado es un proceso en el cual se establece una organización jerárquica supramolecular en un sistema complejo de componentes interconectados". El autoensamblado molecular utiliza las fuerzas interactivas de estructuras de redes sólidas, enlaces químicos e interacciones de van der Waals para formar grandes agregados de unidades atómicas o moleculares con geometrías específicas. Este enfoque "de abajo a arriba" puede emplearse para fabricar estructuras que sean idénticas entre sí. Así, el empleo de una jerarquía de fuerzas de enlace y/o especificidad química puede producir una jerarquía de longitudes en el material nanoestructurado final. Como ejemplo de tales materiales autoensamblados, una capa de óxido de aluminio anódico obtenida bajo el efecto de ciertos ácidos en condiciones de temperatura, concentración y voltaje de anodizado específicas, forma un arreglo poroso en su estructura que puede funcionar como plantilla para posteriores usos. Tales plantillas pueden ser dopadas electrónicamente y llenadas con otros materiales [3].

### B.3.2 Plantillas naturales

Los sistemas biogénicos emplean plantillas naturales en la construcción de materiales nanométricos en los cuales las plantillas pueden ayudar a fijar las dimensiones críticas y apropiadas, características del material final. Aunque este tipo de plantillas pueden también ser formadas de manera "artificial" a través del empleo de litografía (erosión física o química sobre un área bien definida confinada mediante el empleo de una máscara) para imponer patrones y procesos en el substrato a fin de lograr una nucleación y un crecimiento selectivos de los materiales nanoestructurados, existen también plantillas "naturales" de las cuales es posible disponer. Las zeolitas han sido utilizadas por largo tiempo como la base de materiales de alta área superficial que hacen posible la catálisis. En trabajos recientes se han tomado estas estructuras de jaula naturales y se han formado grandes estructuras de jaula con distintos tamaños de poro. Cuando las jaulas de zeolita se encuentran llenas con diversos materiales, la proximidad controlada forzada por la estructura de la jaula puede dar como resultado varios materiales activos magnéticamente u ópticamente no lineales [3].

Más recientemente, los fullerenos y nanotubos de carbono han proporcionado una base muy rica para la investigación en nanoestructuras. La ahora relativamente "fácil" formación de tales estructuras y disponibilidad de estos materiales proporcionan una rica fuente de nanoestructuras que organizadas adecuadamente encuentran aplicaciones casi inmediatas en dispositivos electrónicos, de almacenamiento y mejora de materiales estructurales. Incluso, estos materiales pueden servir como precursores nanoestructurados en distintos métodos de síntesis (tales como el

material inicial para la formación de arreglos de nanoalambres en su interior), o pueden dar una vía para la síntesis de plantillas de diferentes tamaños. Dichas plantillas pueden ser dopadas electrónicamente y llenas con otros materiales. Trabajos recientes han reportado la síntesis de "nanobarras" de GaN a través de reacciones confinadas en nanotubos de carbono [3].

## **B.4. Estrategias de síntesis de nanoalambres**

Aunque se ha alcanzado un gran número de logros tecnológicos estratégicos en las últimas décadas, las técnicas litográficas establecidas parecen haber llegado a su límite tecnológico y económico, haciendo los costos de las estructuras manufacturadas de forma controlable de 1D y 0D demasiado altos cuando las dimensiones de las unidades estructurales individuales caen entre los 10 y los 100 nm (especialmente cuando se requieren nanoarreglos de alta densidad). Ello ha ocasionado que se busquen nuevos métodos de nanomanufactura [4].

De entre el gran espectro de técnicas y maneras distintas a la nanolitografía (formación de patrones de escala nanométrica) que existen para sintetizar nanoalambres, a continuación se mencionan algunas de las más comunes. Sin duda, una de las más empleadas por su sencillez de implementación y bajo costo, es la técnica que emplea plantillas.

### **B.4.1 Empleo de estenciles**

En esta técnica se trata de crear una ranura que sirva de patrón o estencil que será posteriormente rellenado mediante un depósito del material del cual se pretende hacer el alambre. La figura 4 muestra un ejemplo de una secuencia para este proceso. 4a): El estencil se crea mediante el depósito de varias capas de materiales que servirán de molde. Se crece mediante epitaxia de haces moleculares (MBE, del inglés "molecular beam epitaxy") una secuencia de cuatro capas, una sobre otra. La tercera de ellas debe tener el espesor deseado en el nanoalambre, es decir, unos nanómetros. 4b), 4c), 4d): Posteriormente se hace un ataque selectivo a la tercera capa (empleando una capa de un polímero con una ventana o un dispositivo similar que restrinja tal ataque al área de interés, es decir, la tercera capa) durante el tiempo que sea necesario para lograr una profundidad específica. 4e): Enseguida, en la ranura así hecha se deposita el material deseado. Por esta razón, la segunda y la cuarta capas depositadas deben ser del mismo material, a fin de

que ambas paredes del estencil sean de iguales propiedades (por ejemplo, rugosidad y resistencia al ataque químico). A continuación, tras haber retirado la ventana que sirvió para limitar el ataque, se lleva a cabo una erosión por iones de la superficie pero con un cierto ángulo de manera que se proteja al depósito hecho dentro de la ranura. De esta forma se eliminan los restos del material depositado fuera de la ranura y el nanoalambre se encuentra formado en el interior de ésta, como se aprecia en 4f). La longitud del mismo está dada por el largo de las capas que se emplearon de estencil [5].

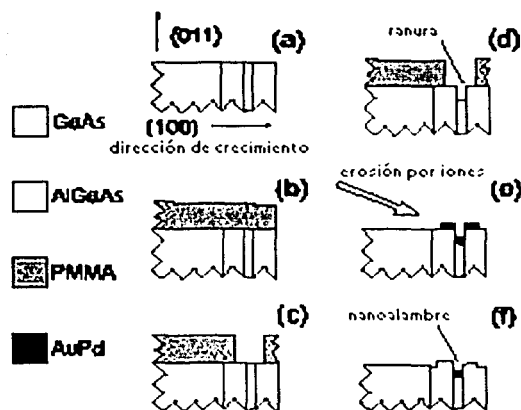


FIGURA 4. Esquema de un ejemplo del proceso de empleo de estencils. [5]

#### B.4.2 Por contacto de superficies, extensión, ruptura mecánicamente controlable (MCB), o mediante microscopía de barrido por tunelaje (STM)

Las uniones, contactos o alambres son estructuras que se forman al poner cuerpos en proximidad e interacción, durante la separación de cuerpos en contacto o en el proceso de extensión (alargamiento) de un material. Estos contactos pueden formarse ya sea de manera natural en el curso de procesos físicos (como en el caso de superficies puestas en proximidad y/o en movimiento relativo entre ellas), o intencionalmente (generación controlada de alambres a través de la extensión de contactos entre materiales, como en el caso de las manipulaciones de superficies empleando métodos basados en puntas, una técnica de ruptura de unión o por separación de alambres en contacto). En el caso particular de MCB (del inglés "mechanically controllible break"), un alambre metálico se pega sobre un sustrato flexible y es posteriormente fracturado mediante el

curvado del sustrato. Por otro lado, cuando se emplea la técnica de STM (del inglés "scanning tunneling microscopy"), una punta de STM se presiona y suelda sobre una superficie metálica mediante la aplicación de un pulso de voltaje entre la punta y la muestra metálica de unos 6 V durante un tiempo de alrededor de 10  $\mu\text{s}$  y a continuación, la punta es retirada de la superficie. Al retirarse la punta, el nanocontacto se convierte en un nanoalambre que va disminuyendo su sección transversal mientras aquélla se retira [6].

### B.4.3 VLS (vapor-líquido-sólido)

Un enfoque que puede dar monocristales de estructuras en forma de alambres es el crecimiento por VLS. Aquí, un cúmulo de metal líquido o catalizador actúa como el sitio favorecido energéticamente para la adsorción del reactivo en fase gaseosa y cuando el catalizador se ha sobresaturado, funciona como el sitio de nucleación para la cristalización. Un crecimiento preferente en una 1D ocurre en la presencia del reactivo mientras el catalizador se mantenga líquido. La mayoría de las estructuras producidas por VLS tienen diámetros  $> 0.1 \mu\text{m}$ , lo cual es bastante grande y se debe en gran medida al diámetro mínimo que se puede lograr para el metal catalizador líquido [2].

El crecimiento de nanoalambres puede lograrse mediante *ablación láser* de materiales catalizadores en un tubo de flujo calentado. La salida de un láser pulsado se enfoca en un objeto localizado dentro de un tubo de cuarzo. La ablación láser del objeto metálico crea un vapor denso que se condensa formando nanocúmulos ("nanoclusters") al enfriarse el metal y el reactivo mediante colisiones con el gas presente. La temperatura de reacción se controla mediante un horno tubular, manteniendo el nanocúmulo metal-reactivo en forma líquida. La formación de nanoalambres se da ahora de igual manera que en VLS mientras los nanocúmulos sigan líquidos. El crecimiento termina cuando el nanoalambre sale de la zona caliente de reacción [2].

### B.4.4 Síntesis mediante plantillas

Esta técnica trata de sintetizar el material deseado dentro de los poros de una membrana. Debido a que las membranas que se emplean tienen poros cilíndricos de diámetro uniforme, se puede obtener un cilindro del material deseado en cada poro. Dependiendo del material y de la química de la pared del poro, este cilindro puede ser sólido (una fibra) o hueco (un tubo). El método de plantillas tiene varias características útiles e interesantes: se pueden preparar túbulos o fibras de

polímeros, metales, semiconductores y otros materiales. Además, es posible preparar nanoestructuras con diámetros realmente pequeños (3 nm como mínimo). Asimismo, como los poros en las membranas tienen diámetros monodispersos, las nanoestructuras obtenidas son monodispersas también, ya que son réplicas de los poros. Finalmente, los materiales sintetizados en los poros pueden ser liberados de la plantilla y ser colectados. De forma alternativa puede obtenerse un ensamble de micro o nanoestructuras que emerjan de una superficie a manera de cerdas [7].

Dos tipos de membranas son las que más se usan con estos fines: *membranas poliméricas* y *alúminas porosas*. Las membranas poliméricas tienen una traza de fragmentos de fisión nuclear con los que fueron atravesadas, que posteriormente mediante un ataque o erosión química convierte las trazas en poros. Los poros son cilíndricos, de diámetro uniforme y tan pequeños como 10 nm; las densidades de poros son de alrededor de  $10^9$  poros por  $\text{cm}^2$ . Las membranas de este tipo que se encuentran comercialmente son de policarbonato o de poliéster y se encuentran en una gran variedad de tamaños de poro. El otro tipo de membranas, las alúminas porosas (óxido de aluminio), tiene porosidades más altas y los poros pueden estar arreglados de forma hexagonal. Se preparan electroquímicamente a partir de aluminio metálico por oxidación o anodizado (por lo cual también se les conoce como óxido de aluminio anódico, o AAO, del inglés "anodic aluminum oxide") y se obtienen densidades de poros de hasta  $10^{11}$  poros por  $\text{cm}^2$  [7]. Adicionalmente, las plantillas de alúmina porosa tienen una ventaja sobre las membranas poliméricas, que son estables a temperaturas más altas. Estas plantillas también se encuentran disponibles de manera comercial en diversos espesores y diámetros de poro [8]. En la figura 5 se muestra un esquema de estas alúminas.

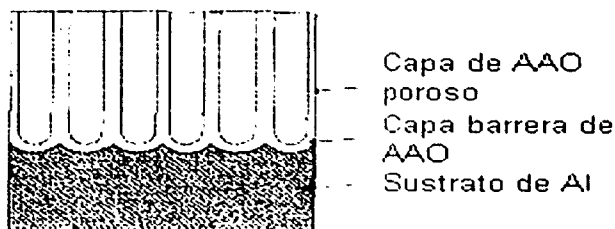


FIGURA 5. Sección transversal idealizada de AAO poroso. [4]

Como ya se dijo, dentro de los poros de las plantillas pueden depositarse diversos materiales, particularmente, metales. Éstos pueden depositarse mediante reducción ya sea

electroquímica o química (sin empleo de corriente eléctrica). En cuando al depósito electroquímico, hay dos formas de hacerlo: empleando corriente directa (CD) si se dispone de un substrato conductor que funcione como electrodo (por ejemplo, recubriendo una cara de una membrana con una película de metal) o mediante corriente alterna (CA), cuando existe una capa no demasiado gruesa (unos nanómetros) de un material aislante entre el substrato metálico por el que llega la corriente eléctrica y el fondo del poro en el que se iniciará el depósito del metal. Tal es el caso de la capa barrera que se muestra en la figura 5. Mediante estos dos métodos se han preparado fibras, barras o alambres de cobre, platino, oro, plata o níquel, entre otros metales. La longitud de los depósitos depende de la cantidad de material depositada [7], ya que los poros se llenan totalmente desde el fondo (que es donde se presenta la menor impedancia entre los electrodos) hacia arriba [9]. Por el lado de los depósitos químicos, éstos pueden emplearse para preparar arreglos de túbulos metálicos, lo cual se logra forzando el depósito preferentemente sobre las paredes de los poros de la plantilla. Lo anterior es posible mediante la existencia de "anclas" en las paredes, lo cual se debe a la presencia de ciertos grupos funcionales en la superficie de las mismas que funcionan como catalizadores, como los obtenidos al hacer reaccionar los grupos hidroxilo presentes naturalmente en las paredes de la alúmina con cianosilano. Como resultado de estas anclas moleculares se obtienen tubos metálicos tras tiempos breves de depósito y si los tiempos de depósito se prolongan, las paredes de los tubos se van engrosando hasta que se obtienen fibras metálicas [7].

En cuestiones de plantillas, existen otros métodos alternativos menos usados. Uno emplea la inyección de metales fundidos dentro de los poros de la plantilla [7]. Otro trata de emplear nanotubos de carbono sintetizados en membranas de alúmina a su vez como plantillas que se llenen con metales, es decir, llenar los nanotubos de carbono con metales [10]. Uno más la inmersión de plantillas en soluciones de los metales de interés. Los iones se difunden en los poros de la plantilla y finalmente se da un tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno y así se obtienen nanoprecipitados metálicos dentro de los poros. Los mejores resultados se obtienen con inmersiones en geles (sin tratamiento térmico). Para aumentar los espesores de los depósitos, el proceso de inmersión debe hacerse varias veces hasta alcanzar el espesor requerido [11,12]. Los procesos sol-gel, son una técnica química húmeda de síntesis que puede usarse para generar nanopartículas por gelación, precipitación y tratamiento hidrotérmico. La distribución de tamaños de nanopartículas semiconductoras, metálicas y de óxidos metálicos puede ser manipulada ya sea por introducción de dopantes o por tratamiento térmico. Se puede logra un mejor control de las dimensiones y estabilidad de nanopartículas semiconductoras en confinamiento cuántico a través del uso de micelas invertidas, arquitectura de matrices poliméricas basadas en copolímeros de

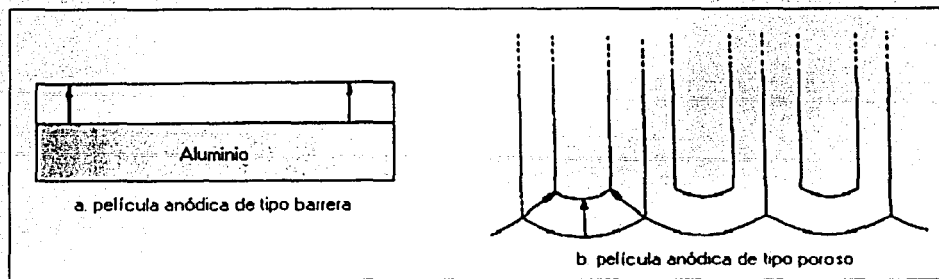


bloque o mezclas poliméricas, vidrios porosos y técnicas de encapsulamiento *ex situ* de partículas [3].

### C. Óxido de aluminio anódico (AAO) poroso

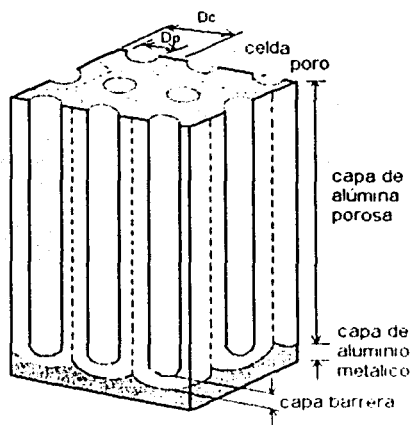
En el proceso de elección de un sustrato o una plantilla para la formación de nanoestructuras, uno debe tomar en consideración su estabilidad, sus propiedades aislantes, sus dimensiones mínimas, densidad y uniformidad de poros así como la factibilidad de integrar la plantilla en un dispositivo o chip. Ello incluye la capacidad de formar una plantilla de buena calidad sobre un sustrato específico y de hacer contacto eléctrico con las nanoestructuras incorporadas dentro de la plantilla. Un candidato atractivo desde este punto de vista es el óxido de aluminio anódico, el cual posee una estructura de poros altamente orientada, con poros muy uniformes y casi totalmente paralelos, que bajo condiciones específicas se organizan en una estructura hexagonal [4].

Debido a la gran afinidad del aluminio por el oxígeno, este metal está siempre cubierto con una película altamente resistente de óxido. El tipo de película de óxido anódico que puede ser producida sobre aluminio cuando éste se coloca como ánodo en una celda electrolítica depende de varios factores, siendo el más importante la naturaleza del electrolito empleado. Los electrolitos en los cuales la película de óxido formada es completamente insoluble son los que producen películas de tipo barrera (figura 6a): soluciones neutras de ácido bórico, soluciones acuosas de borato o tartrato de amonio (pH 5-7), tetraborato de amonio en etilén glicol y varios electrolitos orgánicos como los ácidos cítrico, málico y glicólico. Los electrolitos en los cuales la película de óxido formada anódicamente es ligeramente soluble son los que producen películas de tipo poroso (figura 6b). Ejemplos de estos ácidos son: sulfúrico, fosfórico, crómico y oxálico en casi cualquier concentración [13]. Los poros, de sección cilíndrica pasan normalmente a la superficie del aluminio macroscópico, pero están separados de él por una capa barrera relativamente compacta de apariencia ondulada [14].



**FIGURA 6.** Diagrama esquemático que muestra: a. película anódica de tipo barrera; b. película anódica de tipo poroso. [14]

Actualmente, es posible producir arreglos de nanoporos en AAO muy densos y uniformes en dos dimensiones, con diámetros de poro en un intervalo que va desde los 4 hasta los 200 nm, longitudes de poro desde 1 a 50  $\mu\text{m}$  y densidades de poro entre  $10^9$  y  $10^{11}$  por  $\text{cm}^2$ . Los diámetros de poro más pequeños que es posible fabricar en el presente son del orden de los diámetros de Bohr de algunos excitones de semiconductores en bulto o más chicos que ellos, lo cual sugiere que debieran observarse efectos cuánticos de tamaño en la dirección radial. Además, el uso de plantillas de AAO permite el escalamiento a sistemas de muy grandes áreas superficiales y es susceptible de producción continua. Dado que el AAO se forma sobre un substrato conductor, los métodos electroquímicos parecen ser la selección lógica para la deposición selectiva de materiales en sus poros, ya que pueden utilizarse para crecer materiales en una amplia variedad de morfologías, estructuras y composiciones [4].



**FIGURA 7. Vista idealizada de los poros en AAO mostrando el arreglo hexagonal de los poros y la capa barrera. [1].**

Para el AAO, los diámetros y densidades de poro pueden variarse fácilmente mediante el cambio de los parámetros de anodizado tales como el electrolito, su concentración, el voltaje de anodizado o la temperatura. La principal restricción al emplear películas de AAO enseguida del anodizado es la densa y aislante capa barrera que separa el aluminio metálico y la porción porosa del óxido de aluminio. El grosor de la capa barrera depende del voltaje de anodizado y del electrolito empleado y varía entre los 10 y 14 Å/V. Ello impone una limitación en el uso de electrodeposición con CD para llenar los poros. Sin embargo, las inherentes propiedades rectificadoras de la capa barrera permiten que los poros sean llenados uniformemente mediante electrólisis utilizando corriente CA sin que simultáneamente se deposite material en la superficie o en los defectos macroscópicos de la película. La posibilidad de electrodepositar ciertos metales y semiconductores dentro de estos poros resulta en la formación de arreglos altamente anisotrópicos de partículas, alineados que reproducen fielmente la forma de los poros [9].

Finalmente, aunque aún no se ha logrado establecer plenamente el mecanismo del anodizado, el proceso de formación de alumina porosa comprende a grandes rasgos los siguientes pasos:

- Migración iónica desde el sustrato de aluminio hacia la solución. Inicialmente (durante los primeros segundos del anodizado) se forma una capa barrera, que en ausencia de un electrolito capaz de disolverla, permanecerá como tal.

- Si se encuentra presente un electrolito capaz de disolver esta capa, se inicia un proceso de transformación de la capa barrera a película porosa (formación de poros).
- La formación de poros es dependiente de la corriente, la temperatura del electrolito (y en menor grado su concentración), así como del tiempo que se dé al proceso.
- Asimismo, la disolución puramente química del óxido formado por acción de electrolito, aunque en menor medida, también afecta el proceso de crecimiento de la película porosa.

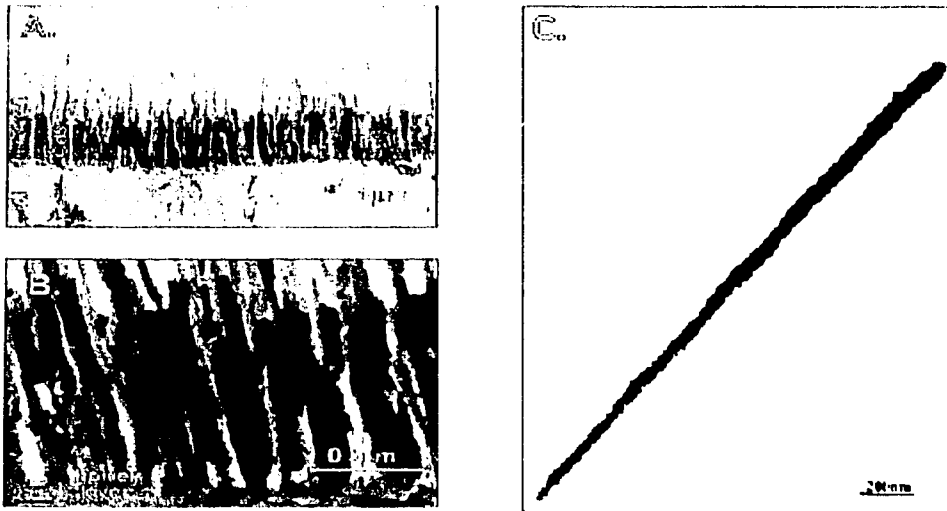


FIGURA 8. A., B. Imágenes por microscopía de transmisión (TEM) de la sección transversal de una película de Al/AAO/CdS [9]. C. Imagen por TEM de un nanolambre monocristalino de Pb electrodepositado de 50 nm de diámetro [15].

## Capítulo III: Metodología experimental

El crecimiento de nanoalambres metálicos dentro de una matriz de AAO involucra al menos dos etapas:

1. Fabricación del sustrato de AAO.
2. Depósito de nanoalambres de metales dentro de los poros de AAO.

A continuación se describen los pasos que involucran estas dos grandes etapas.

### A. Sustrato de AAO

Como ya se ha mencionado, el sustrato de AAO se produce mediante una oxidación electroquímica (anodizado) de aluminio metálico de muy alta pureza (99.99%). El proceso se describe a continuación de manera más detallada.

Para este trabajo se utilizaron dos formas del aluminio de partida: en barra, de aproximadamente 6 mm de diámetro y 25 cm de longitud, o en láminas de 10 X 10 cm y 0.25 mm de espesor.

Si el material de partida era el aluminio en láminas el proceso inicia a partir del segundo paso. De otra forma, para el aluminio en barra:

- Primero, se debe formar una lámina de unos 0.25 mm de espesor. Este valor no es muy riguroso, simplemente se pretende que la lámina tenga la resistencia mecánica suficiente para formar la película de AAO, y que no consuma demasiado material. La lámina se produce mediante presión de un pequeño trozo de aluminio en una prensa hidráulica. Para evitar marcas profundas en las caras de la lámina formada, es preferible utilizar un par de placas de un material más duro (como acero) de buen acabado para emparedar la pieza de aluminio antes de comprimirla. Después de una primera etapa de presión, es necesario cortar la pieza "semilaminada" (y aún muy gruesa) en piezas más pequeñas y volver a presionarla a fin de poder adelgazarla más, ya que por la cantidad de material no siempre se logra el espesor

adecuado en un paso de presión. Una vez que se tiene la lámina, ésta se puede cortar en piezas más pequeñas según el tamaño que se desee para la muestra. Una pieza aproximadamente rectangular de unos 5 X 15 mm es buena para trabajar.

- **Segundo**, se da un tratamiento térmico a las muestras. Después de la etapa de deformación mecánica del aluminio quedan muchos esfuerzos dentro de éste y es necesario liberarlos lo cual se logra mediante un tratamiento térmico de las muestras en una mufla entre 450 y 500 °C por 12 h. Después se apaga la mufla y se dejan enfriar las muestras en el interior de la misma hasta temperatura ambiente o ligeramente superior con un tiempo total del proceso de unas 20 horas.
- **Tercero**, las muestras se pulen mecánicamente. Se requiere una superficie plana y que no presente rugosidades muy grandes para tener una buena película de AAO lo cual se alcanza primero con el pulido mecánico de las muestras. Para tal efecto hay que pegar las muestras en un soporte que facilite su manejo mediante cinta adhesiva de doble cara. Es preferible pegar dos o más muestras en un mismo soporte para tener mayor estabilidad al llevar a cabo el pulido y así se evita pulir las muestras de forma inclinada, teniendo como resultado un lado muy grueso y otro muy delgado en una misma muestra. Dependiendo del acabado de las superficies de las muestras que se haya logrado en la primera etapa del proceso (compresión), se escoge el calibre del primer papel de lija con que se inicia el proceso de lijado de las muestras. Como hay que ir aumentando progresivamente el calibre de la lija (grano cada vez más fino), el lijado se realiza en un solo sentido mientras se emplea un mismo calibre y se cambia a un sentido perpendicular al cambiar de calibre, logrando con ello saber cuándo ya se han borrado todas las marcas del calibre anterior. Por ejemplo, si las muestras tienen marcas muy gruesas o profundas después del prensado, se puede empezar con una lija 240 y continuar con 360, 400, 500 y terminar con 600; asimismo, si las marcas no son muy profundas puede únicamente emplearse el calibre 600 para no desgastar innecesariamente las muestras. Después del papel de lija, para afinar el acabado de las superficies, se lleva a cabo el pulido de las muestras, para lo que se emplea polvo de alúmina de 5  $\mu\text{m}$  y 0.3  $\mu\text{m}$ , en ese orden. Se emplea en esta etapa un paño especial para pulido (LECO, Paño Imperial) montado en el disco de una pulidora. Sobre el paño se coloca el polvo de alúmina y éste se humedece para formar una pasta. Cuando la pasta se encuentra lista se fijan la velocidad de la pulidora a unas 400 rpm. Una vez que se ha concluido el pulido se procede a despegar las muestras poniendo el soporte con las muestras en un recipiente con acetona dentro de una tina de ultrasonido. Ya despegadas, el proceso se repite para la otra cara de las muestras.

- Cuarto, electropulido de las muestras. A fin de obtener un acabado aún mejor en la superficie del aluminio, después del pulido mecánico es necesario un pulido electroquímico. Éste se lleva a cabo en una solución de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{HClO}_4$ , 5:1 (V/V) a 18 VDC [9]. Para poder realizar el electropulido de las muestras se requiere eliminar previamente la capa de óxido que se forma de manera natural sobre las piezas de aluminio, ya que este óxido es un material que no permite el paso de la corriente eléctrica necesaria para efectuar dicho proceso. La eliminación de dicho óxido se lleva a cabo sumergiendo la muestra de aluminio ya pulida en una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.24 M a 80 °C durante unos minutos [9]. Posteriormente, se saca la muestra, se seca y ya puede pasarse al electropulido. Para electropulir la muestra, ésta se conecta al polo positivo (ánodo) de una fuente de poder DC y de forma similar se conecta una barra de grafito al polo negativo, constituyendo el cátodo. Ambos electrodos se sumergen en la solución y se hace circular una corriente eléctrica con una diferencia de potencial entre los polos de 18 V. Una vez finalizado el electropulido es necesario de nuevo pasar la muestra por la solución caliente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.24 M por un minuto y después en  $\text{HNO}_3$  al 36% por 20 s y después enjuagar la muestra con agua destilada.
- Quinto, anodizado. Una vez que ya se ha hecho todo el tratamiento previo a las muestras, éstas se encuentran listas para llevar a cabo el anodizado que resultará en la formación de la capa porosa de AAO, misma que servirá de molde de depósito para los nanoalambres. Las condiciones de crecimiento de la capa porosa se elegirán en función de las dimensiones y demás características que se desean obtener en el arreglo poroso. En la tabla I se muestran algunos conjuntos de condiciones de anodizado reportadas en la literatura y los resultados obtenidos con ellas. También, si es necesario tener un arreglo regular de los poros en la capa de AAO, puede llevarse a cabo un proceso de anodizado de dos (o más) pasos [21,23]. En éste, lo que se hace es crecer una primera capa de óxido durante un tiempo suficiente para que el crecimiento de los poros en el fondo de la misma alcance a formar un arreglo regular, hexagonal. Una vez que se ha crecido esta película, se procede a removerla con una solución de ácido fosfocromico (1.8 %  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , 6%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a 60 °C [21,23] durante un tiempo que depende del espesor de la película que haya que eliminar. Una vez removida la primera película, se lleva a cabo un segundo proceso de anodizado en las mismas condiciones que el primero. Esta vez el arreglo que se forma desde el inicio del anodizado es hexagonal, ya que el anodizado anterior (que ya tenía en el fondo de los poros este mismo arreglo) dejó marcado este patrón de crecimiento en el aluminio, como ligeras "depresiones", que sirven ahora como sitios de inicio para los nuevos poros. Al término del tiempo de anodizado es necesario

interrumpir la corriente súbitamente a fin de evitar irregularidades en los poros, para lo cual se abre el circuito desconectando de la fuente cualquiera de los electrodos.

La celda electroquímica utilizada se muestra de forma esquemática en la figura 9. El dispositivo se compone de un recipiente donde se coloca el electrolito de anodizado; dicho recipiente va dentro de un baño refrigerante al que se controla la temperatura de forma automática. Un par de barras de grafito, que se conectan al polo negativo de una fuente de poder de DC, constituyen el cátodo y se colocan simétricamente dentro del recipiente con el electrolito de anodizado; la pieza de aluminio se coloca al centro, entre los dos electrodos de grafito (de manera tal que cada cara de la muestra de aluminio dé hacia uno de los grafitos) y se conecta al polo positivo de la fuente de poder. De esta manera se logra crecer películas porosas iguales en ambas caras del sustrato de aluminio. Por último, una vez que ya se tiene la capa de AAO con la que se trabajará, se pasa a un tratamiento de las muestras con una solución de  $H_3PO_4$ . Este tratamiento se hace necesario debido a que al inicio del proceso de formación de poros en el anodizado el crecimiento de los mismos es desordenado y no necesariamente perpendicular al sustrato de aluminio, por lo que es necesaria una "limpieza" superficial de la capa porosa a fin de abrir bien la boca de los poros disolviendo ligeramente la capa de alúmina. Lo anterior se logra sumergiendo la muestra anodizada en una solución de  $H_3PO_4$ .

En este trabajo se operó principalmente con  $H_2SO_4$  al 15%, a 14 VDC y el proceso fue de un solo paso con un tiempos de anodizado de 30 a 60 min a una temperatura de entre 6 y 12 °C. En algunas ocasiones se trabajó también fuera de estas condiciones para fines de comparación.

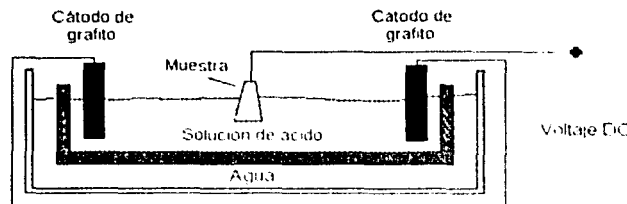


FIGURA 9. Esquema del arreglo para el anodizado de aluminio.



TABLA I. CONDICIONES DE ANODIZADO REPORTADAS EN LA LITERATURA CONSULTADA.

Electrolito	Conc.	T (°C)	t (min)	Voltaje (V)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Diámetro de boca de poros (nm)	Espesor de la película (µm)	Capa Barrera (nm)	ref
						1.29/V*			16
(COOH) <sub>2</sub>	2 %	24						11.8 Å/V	13
(COOH) <sub>2</sub>	4 %	5	720	30		52	20-40		17
(COOH) <sub>2</sub>	4 %	0		30		52			18
(COOH) <sub>2</sub>	15 %	0-5		30	1-2	45	25		19
(COOH) <sub>2</sub>	0.15 M	5	15*	60		40			20
(COOH) <sub>2</sub>	0.16 M			120		17.0			13
(COOH) <sub>2</sub>	0.2 M	18	50*	40		28.6 ± 1.0			21
(COOH) <sub>2</sub>	0.23 M	20	60	15		16 ± 1.5	1.5-2		9
(COOH) <sub>2</sub>	0.23 M	24	60	15		15/62.5 <sup>a</sup>	1.8	18	1
(COOH) <sub>2</sub>	0.3 M	15		40		32	6		22
(COOH) <sub>2</sub>	0.3 M	18		50		50 <sup>b</sup>	8		10
(COOH) <sub>2</sub>	0.5 M	5	30*	40		25			20
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.3 mol <sup>l</sup>	0	1200	26		35 <sup>a,d</sup>	~50		23
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> **	7 %	0		25		18			24
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 %	5	240	20		32	20-40		17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 %	5	360	15		22	20-40		17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15 %	10						10.0 Å/V	13
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15 %			15		12.0			13
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15 %	5	600	10		16	20-40		17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15 %				40	10*			25
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15 %					10			26
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 %		30		10	15.9			13
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 %		30		15	18.2			13
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 %		60		15	24.6			13
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 %		30		25	20.8			13
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.2 M	1-2	90	15		9 ± 0.9	2.8		9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.2 M	6-8	80	15		10 ± 1	2.9		9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.2 M	12-14	40	15		11 ± 1.1	3.0		9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.87 M	20	60	20		35 ± 3.5	1.3-1.5		9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.2 M	20		110	5	120 <sup>c</sup>			12

\* 2do paso  
 \*\* Muestra de Al-1%Mg  
 Conc. Concentración  
 T Temperatura  
 t tiempo  
 ref referencia

<sup>a</sup> con ensanchamiento: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.1 M, 30 min, 37 °C  
<sup>b</sup> con ensanchamiento: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.1 M, 30 min, 30 °C  
<sup>c</sup> en la base de la película  
<sup>d</sup> con ensanchamiento: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.3 mol<sup>l</sup>, 30 min, 30 °C  
<sup>e</sup> independiente del electrolito, solo del voltaje de anodizado

- **Sexto**, limpieza de superficie de la película porosa. Después del proceso de anodizado se enjuaga la muestra por unos segundos en un chorro de agua destilada. Posteriormente, debido a que el crecimiento inicial de la película porosa es irregular y desordenado es necesario eliminar esta parte de la película (para dejar los poros "sin obstáculos" para su posterior empleo en los depósitos metálicos), lo cual se logra mediante un tratamiento con  $H_3PO_4$  que produce una disolución parcial del AAO formado, principalmente a nivel de superficie.

El tratamiento con  $H_3PO_4$  puede tener distintos efectos según las condiciones a las que se lleve a cabo. Tales efectos van desde el sólo hacer una limpieza de la superficie que abra la boca de los poros hasta aumentar el diámetro de los mismos y disminuir el espesor de la capa barrera. El proceso se lleva a cabo entre 30 y 40 °C [10,1,23] y el tiempo que se le da es generalmente de algunos minutos, dependiendo de qué efecto se pretenda lograr. Además, puede llevarse a cabo simultáneamente con la aplicación de ultrasonido para mejorar el efecto del ácido y eliminar al mismo tiempo las impurezas de la superficie. Por ejemplo, si se tienen poros de unos 25 nm de diámetro, con un tratamiento de media hora se logra aumentar el diámetro hasta 50 nm. Cabe mencionar que esta disolución controlada de la capa porosa da como resultado la apertura de la boca de los poros y también el ensanchamiento del poro completo así como el adelgazamiento de la capa barrera en el fondo del mismo, haciendo más fácil la deposición electroquímica de metales al adelgazar la capa dieléctrica (capa barrera) que separa al aluminio de los cationes metálicos en la solución de depósito. Después de este proceso, de nuevo se debe lavar la muestra con agua destilada.

En este punto, la muestra se encuentra lista para iniciar el depósito metálico en el interior de los poros.

## B. Depósito de nanoalambres de metales

El procedimiento general para llevar a cabo el depósito de metales, ya sea Au, Co o Cu, es bastante sencillo y en esencia el mismo, pero varían algunas condiciones según el depósito a realizar. El depósito en general se hace como sigue; las condiciones específicas para cada depósito se muestran en la tabla II.

Electrodeposición metálica de nanoestructuras. Como ya se señaló en el capítulo anterior, el AAO tiene propiedades aislantes (y rectificadoras en el fondo de los poros) por lo cual para efectuar el electrodeposición de metales es necesario emplear corriente alterna. La frecuencia de operación fue siempre de 60 Hz debido a que durante la mayor parte del desarrollo de este trabajo no se contó con una fuente de corriente alterna de una frecuencia distinta. Nuevamente, hay que montar una celda cuyo arreglo es como lo señala el esquema de la figura 10.

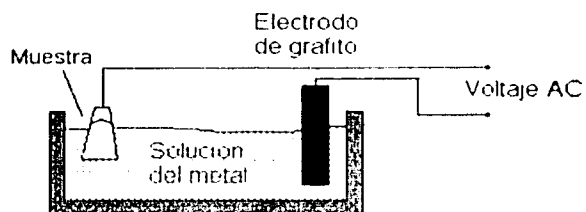


FIGURA 10. Arreglo para el depósito de nanolambres metálicos.

TABLA II. CONDICIONES DE LOS DEPÓSITOS METÁLICOS.

Metal a depositar	Solución electrolítica	Concentración	Temperatura (°C)	Voltaje (VAC)	Ref*
Au	Solución comercial AUTRONEX-Cl, baño nuevo	8 g de Au por 1 L de solución	50-60	7.5	-
Co	CoSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O, HBO <sub>3</sub>	5%, 2 %	Ambiente	15	12
Cu	CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O, HBO <sub>3</sub>	5%, 2 %	Ambiente	8	-

\* Ref referencia

Es necesario señalar que las condiciones para los depósitos de Au y Cu son aportaciones de este trabajo. Lo anterior se discutirá con mayor detalle en el capítulo de resultados.

## C. Caracterización

### C.1. Microscopía de Fuerza Atómica, AFM

Los microscopios de barrido por sonda (SPM, del inglés "Scanning Probe Microscope") son una familia de instrumentos empleados para estudiar propiedades de superficie de materiales desde el nivel de átomos hasta algunas micras. Todos los SPM contienen los componentes que se ilustran en la figura 11.

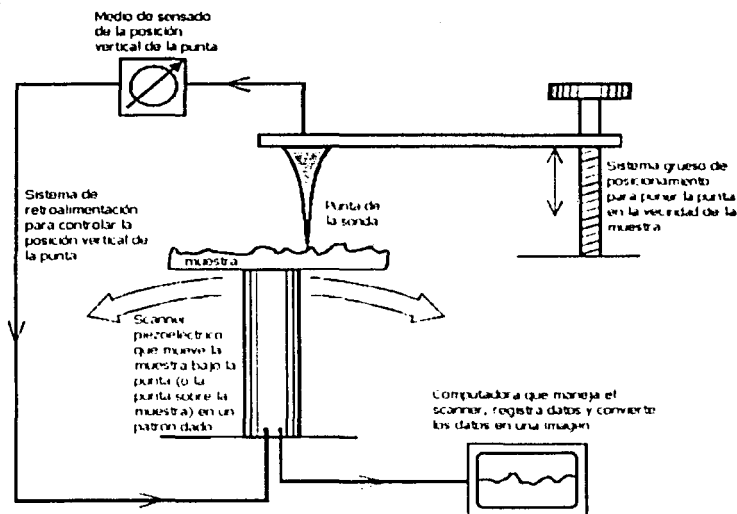


FIGURA 11. Esquema general de un microscopio de barrido por sonda (SPM). [28]

Dentro de la familia de los SPM se encuentra, entre otras variantes, el microscopio de fuerza atómica (AFM, del inglés "Atomic Force Microscope"). El AFM sondea la superficie de una muestra con una aguja afilada de un par de micras de longitud y a menudo de menos de  $100 \text{ \AA}$  de diámetro en su punta. La aguja se localiza en el extremo libre de un cantilever que mide de  $100$  a  $200 \text{ \mu m}$  de longitud. Las fuerzas entre la punta de la aguja y la superficie de la muestra causan que el cantilever se curve o deflecte. Un detector mide la deflexión del cantilever mientras la aguja barre la superficie, o la muestra es barrida bajo la punta. Las deflexiones medidas del cantilever

permiten a una computadora generar un mapa de topografía superficial. Los equipos de AFM pueden emplearse para estudiar aislantes y semiconductores, así como conductores eléctricos.

En la deflexión del cantilever de un AFM varias fuerzas se conjuntan. La fuerza asociada más comúnmente con la microscopía de fuerza atómica son las interacciones de van der Waals. La dependencia de la distancia de las interacciones de van der Waals entre la punta y la muestra se muestra en la figura 12.

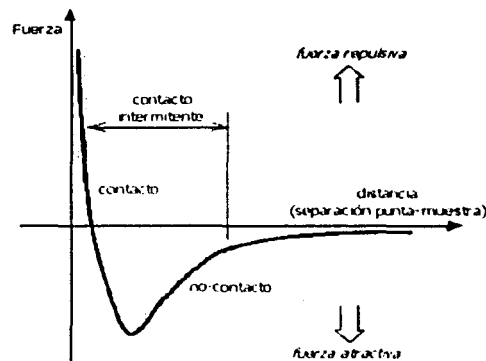


FIGURA 12. Curva de fuerza interatómica vs. Distancia [28]

En la figura 12 se encuentran señalados dos regímenes de distancia: el régimen de contacto y el de no contacto. En el régimen de contacto, la aguja se mantiene a unos angstroms de la superficie de la muestra ("contacto físico") y la fuerza interatómica entre ella y la muestra es repulsiva. En el régimen de no contacto, la aguja se mantiene en el orden de decenas a centenas de angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre la aguja y la muestra es atractiva [28].

## C.2. Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés "Scanning Electron Microscopy") se utiliza para estudiar la superficie de muestras. La SEM funciona haciendo incidir un haz de electrones

sobre la superficie de la muestra y detectando los electrones secundarios que salen de la superficie de la muestra formando así una imagen. En la figura 13 se muestra un esquema de un microscopio electrónico de barrido con sus principales componentes.

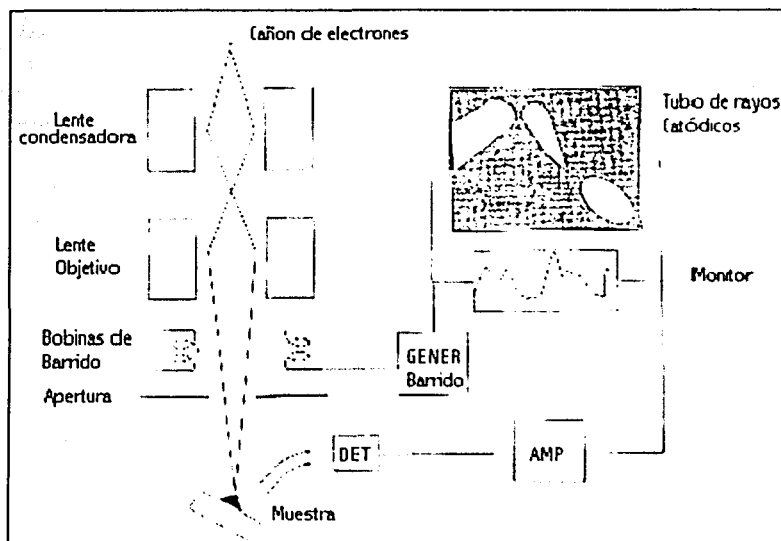


FIGURA 13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

La forma en que ésto se logra es como se describe a continuación. El haz de electrones generado en el cañón de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y de la lente objetivo, y finalmente por las bobinas de barrido, las cuales se encargan de que el haz de electrones "barra" toda la muestra, es decir, que haga un recorrido sobre la superficie. Conforme esto ocurre, un detector se encarga de contar los electrones secundarios de baja energía que son emitidos por la superficie de la muestra sobre la que inciden los electrones primarios en ese momento. Al mismo tiempo, se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos para proporcionar contraste a la imagen. Tanto el haz de electrones que proviene del detector como el foco son barridos de forma similar a la de un receptor de televisión dando lugar a la imagen ampliada.

El voltaje de trabajo para este tipo de microscopios varía entre 2 y 40 kV. Las muestras que se usan en este tipo de microscopio requieren de poca preparación; lo único que hace falta es recubrir las con una delgada capa de metal en caso de que no sean conductoras, para evitar que se

acumule una carga estática en ellas como consecuencia del bombardeo de electrones al que se someten. La resolución que se obtiene con este tipo de microscopios es mejor a la que se puede obtener con un microscopio óptico y por ello se puede usar para analizar estructuras cuyos tamaños se encuentren entre  $10^{-2}$  y  $10^2$   $\mu\text{m}$ .

### C.3. Difracción de Rayos X, XRD

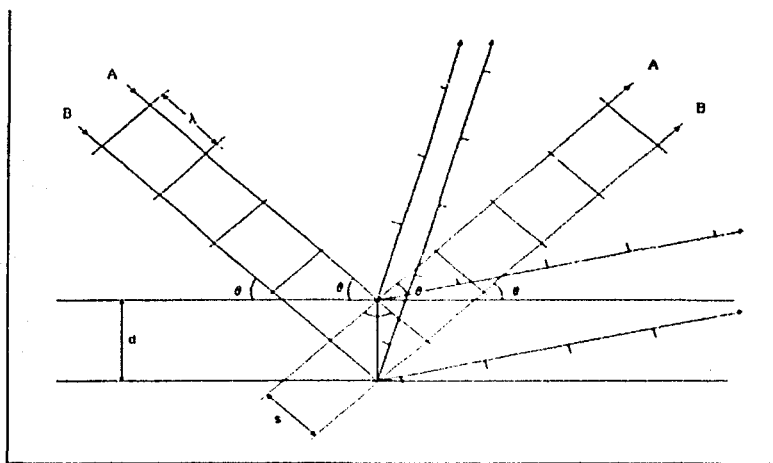
Cuando sobre un átomo incide un haz de rayos X, puede considerarse, desde un punto de vista geométrico, que aquel se comporta como un radiador puntual que dispersa elásticamente (sin modificar la longitud de onda) la radiación en todas las direcciones del espacio.

Si ahora el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones son destructivos, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente. Este fenómeno de refuerzo recibe el nombre de difracción.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser característico el conjunto de espaciados de un cristal para cada especie cristalina, como no hay dos sustancias cristalinas que tengan todos sus espaciados iguales, se puede decir que no existen dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico, por lo que se dice que el diagrama de difracción es la huella dactilar de las sustancias cristalinas.

Como ya se mencionó, cuando un haz de rayos X entra en un cristal, esta radiación es dispersada por los átomos del cristal en todas direcciones como se observa en el esquema de la figura 14. Las líneas horizontales representan dos capas de átomos de un cristal vistas de perfil. La distancia entre las dos capas es  $d$ . Un haz de rayos X, representados por los rayos A y B, incide sobre la superficie del cristal. La longitud de onda de la radiación incidente,  $\lambda$ , se indica por un marcador en la posición de cada cresta de la onda. Los dos rayos, A y B, encuentran átomos de las dos capas y estos rayos son dispersados en múltiples direcciones. Los dos rayos parten en fase, pero por el hecho de que el rayo B penetra más profundamente en el cristal, este rayo recorre un

camino más largo que le produce un retraso respecto a la onda del rayo A. Solo si éste último se retrasa exactamente por una longitud de onda (o múltiplos enteros de ésta) los dos rayos estarán nuevamente en fase al salir del cristal, lo cual ocurrirá únicamente en ciertas direcciones de los rayos dispersados. En estas direcciones el haz que sale del cristal será más intenso, mientras que en las direcciones en las que las ondas no estén en fase, la intensidad del haz difractado será menor. Si dos ondas se encuentran exactamente en fase opuesta, es decir, que una se encuentra retrasada por media longitud de onda respecto a la otra, tales ondas se cancelan y la intensidad es cero.



**FIGURA 14:** Representación esquemática de la dispersión de un haz de rayos X cuando entra en un cristal. Las líneas horizontales corresponden a planos de átomos.

Haciendo un análisis geométrico del fenómeno es posible llegar a la siguiente ecuación, conocida como ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde  $n$  es un número entero;  $\lambda$ , la longitud de onda de la radiación incidente;  $d$ , la distancia entre capas de átomos;  $\theta$ , el ángulo comprendido entre el haz difractado y las capas de átomo. Cuando se cumple la ecuación de Bragg, el ángulo formado por el haz difractado y los planos de átomos que los difractan es el mismo que el del haz incidente con el mismo plano.



Si se hace incidir un haz de rayos X sobre una muestra a diferentes ángulos y se mide la intensidad de los haces difractados, es posible obtener un patrón de difracción de la radiación incidente y este patrón es único para cada sustancia, ya que las distancias entre átomos y planos, así como el tipo de átomos presentes, ocasionan que los haces difractados se encuentren en fase en distintas direcciones, lo cual, como ya se ha mencionado, permite la identificación de compuestos mediante la comparación del patrón de difracción de una sustancia contra los patrones de difracción de sustancias conocidas. El gran poder del análisis por difracción de rayos X en el estudio de los cristales se encuentra en el hecho de que el haz difractado sólo puede ocurrir cuando para una longitud de onda particular,  $\lambda$ , existan planos semejantes de átomos en el cristal, que estén a una distancia  $d$  de separación, y además, que encuentre estos planos en el ángulo preciso,  $\theta$ , cuyo valor satisfaga la ecuación de Bragg para la longitud de onda particular de los rayos X empleados y el espaciado interplanar de los átomos.

#### C.4. Espectroscopía Ultravioleta-visible

En grandes aglomerados de metales con electrones casi libres como los metales alcalinos, aluminio o los metales nobles, las características más sobresalientes de la respuesta óptica en absorción o en dispersión son los polaritrones plasmónicos de superficie o simplemente, plasmones de superficie, los cuales obedecen al movimiento colectivo de números muy altos de electrones de la parte más externa del "gas" de electrones de un sólido, es decir de la superficie, lo cual ocasiona pequeñas fluctuaciones de densidad electrónicas. Las longitudes de onda de estas bandas plasmónicas en los espectros de absorción tienen valores bien definidos para cada metal por lo cual sirven para identificarlos. Cabe señalar que estas bandas sólo se presentan en los metales cuando éstos no están oxidados. Además, el hecho de que los aglomerados metálicos se encuentren dentro de una determinada matriz puede ocasionar también que la señal del metal se incremente o disminuya.

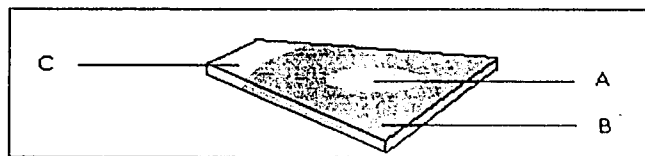
Los picos plasmónicos calculados para los metales en estudio que se han podido encontrar en la literatura son los siguientes:

Au,	567, 537* nm
Cu	590, 574 nm
Co	496 nm

\* valor experimental no calculado [18]

Es necesario resaltar que estos valores provienen en su mayoría cálculos teóricos y presentan las restricciones de ser valores calculados para cadenas de 20 aglomerados esféricos orientadas arbitrariamente y casi en contacto, con diámetros de 50 nm.

Para poder llevar a cabo el estudio de absorción UV-Visible en la película de alúmina porosa con los nanoalambres ya depositados en su interior debe eliminarse el aluminio que la soporta. Lo anterior puede realizarse de dos maneras: la primera consiste en desprender totalmente la película de alúmina del aluminio empleando una disolución de  $HgCl_2$  que disuelve al aluminio. El problema con esta técnica es que si las películas de alúmina no son suficientemente resistentes (o gruesas), éstas no soportarán la manipulación para efectuar el estudio. La segunda técnica (que es la que se empleó) consiste en eliminar en una zona determinada de la muestra el aluminio y la alúmina de un lado de la muestra y dejar solamente la alúmina con los nanoalambres metálicos de una cara. Ello se logra mediante el ataque restringido y secuencial de la muestra, primero con NaOH al 10% para eliminar la primera capa de alúmina y posteriormente con HCl al 20% (y una pequeña diferencia de potencial para acelerar el proceso) para eliminar el aluminio sin atacar la capa de alúmina subyacente en la otra cara de la muestra. Con este fin se emplea un dispositivo que deja a la muestra con una pequeña parte de su superficie expuesta confinando los ataques básico y ácido a una región determinada. Con ello se logra tener una región de alúmina sin el aluminio de manera que el haz del espectrofotómetro pueda pasar a través de la membrana "soportada" por el resto de la muestra. De esta forma, tras ambos ataques se tiene una muestra como la que se presenta en el siguiente esquema (figura 15), en la cual se tiene el soporte mecánico del aluminio que aún está presente pero también una zona sin aluminio que puede centrarse en el portamuestras del equipo de UV-visible (Shimadzu UV160U) y así realizar el estudio.



**FIGURA 15.** Muestra después del ataque restringido. A, zona a la que se eliminó la alúmina de la cara posterior y el aluminio; aún permanece una capa de alúmina, la de la cara no atacada. B, zona en la que no se efectuó el ataque; aún permanecen las dos capas de alúmina y el aluminio. C, zona no anodizada de la muestra.

## C.5. Magnetometría

En general, la respuesta de cualquier material magnético a un campo magnético externo aplicado puede entenderse sobre la base de los dominios y paredes de dominio, pero en los sistemas particulados, a diferencia de los materiales en bulto, se presenta una fuerte competencia entre las diferentes contribuciones a la energía libre de las partículas y esto puede influir de manera significativa en el comportamiento de la magnetización como función del campo magnético aplicado.

El aspecto característico de las curvas de histéresis magnética de un material es como se presenta en la figura 16. En esta curva pueden notarse los siguientes puntos de interés para el estudio de cualquier muestra: la magnetización a saturación,  $M_s$ , que es la magnetización máxima de la muestra; la magnetización remanente,  $M_r$ , que es la magnetización que persiste en la muestra cuando el campo externo es cero; y el campo coercitivo,  $H_c$ , que es el campo que se necesita para regresar la magnetización a cero.

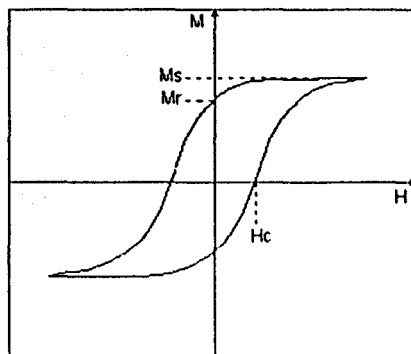


FIGURA 16. Curva de histéresis magnética.  $M$ , campo magnético;  $M_s$ , magnetización a saturación;  $M_r$ , magnetización remanente;  $H$ , campo magnético;  $H_c$ , campo coercitivo.

El estudio de magnetometría se llevó a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). En este dispositivo, la muestra magnetizada se hace oscilar en un sistema de bobinas induciendo una señal que se amplifica y se compara con una señal de referencia. La señal de salida es proporcional a la magnetización de la muestra.

La muestra se coloca dentro de una bobina que produce un campo homogéneo y un altavoz la hace vibrar verticalmente (paralelamente al eje de la bobina). Para recoger la señal inducida se colocan dos pequeñas bobinas en el centro de la primera, las cuales también vibrarán un poco por acción del solenoide exterior. Por este motivo se inducirá un voltaje no deseado que se puede cancelar utilizando otro par de bobinas en serie-oposición con las primeras. El sistema se encuentra esquematizado en la figura 17.

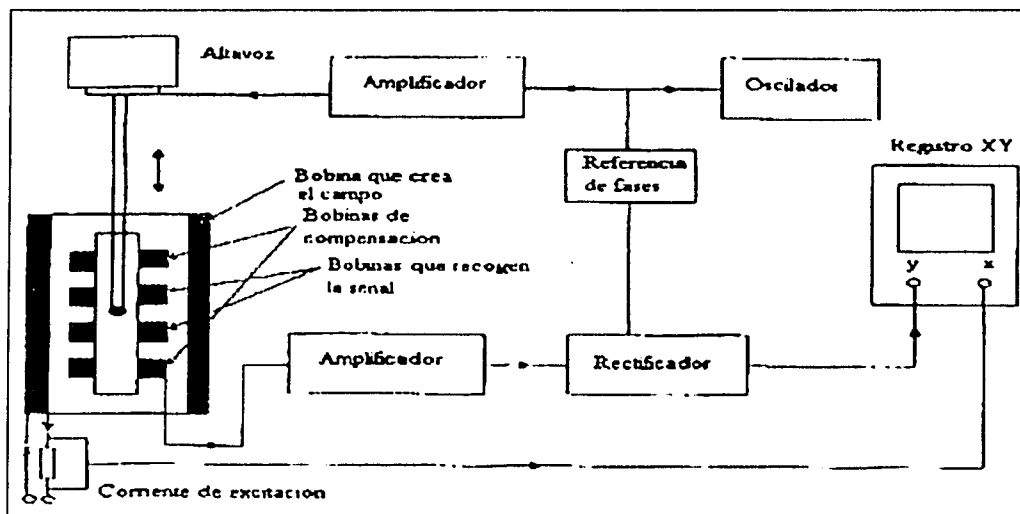


FIGURA 17. Magnetómetro de muestra vibrante.

## Capítulo IV: Resultados

En este trabajo se trata de desarrollar una metodología versátil que finalmente permita la preparación de diversos tipos de metal o aleación metálica en forma de nanoalambres ordenados en el interior de una plantilla nanoestructurada. Los resultados experimentales de este trabajo se presentan a continuación y se organizan de la siguiente manera:

1. Alúminas porosas (preparación y caracterización).
2. Depósitos metálicos.
3. Caracterización:
  - a. Microscopía Electrónica de Barrido
  - b. Difracción de Rayos X
  - c. Espectroscopía ultravioleta-visible
  - d. Magnetometría

Los puntos 1 y 2 corresponden a las dos etapas principales para la fabricación de nanoalambres metálicos empleando matrices porosas: 1 corresponde a la fabricación del "molde" necesario, y 2 es ya en sí la fabricación de los nanoalambres metálicos ("llenado del molde"). El tercer punto es la descripción de algunas propiedades de los nanoalambres obtenidos.

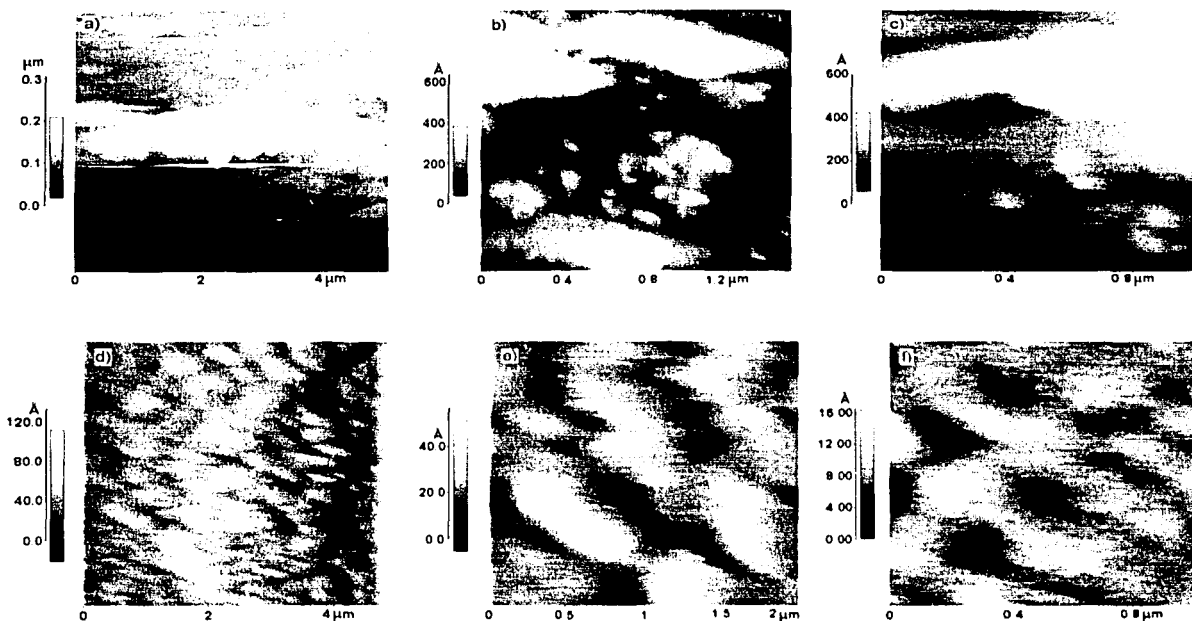
Los metales con que se trabajó para hacer los depósitos metálicos fueron escogidos por alguna característica en particular. Así, el oro se escogió además del hecho de ser un metal noble y de fácil depósito, porque se sabe que los composites alúmina-oro presentan una marcada actividad (o propiedad) óptica que puede aprovecharse como amplificadores de frecuencia. El cobalto se escogió por sus propiedades magnéticas, con miras a poder fabricar un arreglo ordenado de largo alcance de nanoalambres magnéticos que pueda funcionar como un medio magnético de almacenamiento de información (MMAI), similar a los actuales discos duros de las computadoras, sólo que con una capacidad de almacenamiento muy superior. Esta opción es una alternativa actualmente en estudio, ya que la tecnología actual de producción de MMAI ya está llegando a su límite. Finalmente, el cobre se eligió por sus propiedades eléctricas y bajo costo (ya que el oro también tiene buenas propiedades eléctricas, pero su costo es mucho más elevado), además de que es un metal de fácil reducción y que se adhiere bien a las superficies en que se deposita.

## A. Plantillas de alúmina porosa: preparación y caracterización

Aunque el análisis de la formación y las propiedades de las alúminas porosas no es el objetivo final de este trabajo, gran parte del tiempo de esta tesis se dirigió a realizar también un estudio de éstas debido a que el éxito del depósito electroquímico posterior depende en gran medida del buen desarrollo de estas plantillas porosas. Finalmente, algunas de las propiedades de los nanoalambres metálicos que se han producido dependen directamente de los substratos de AAO. Estas propiedades son su diámetro, longitud máxima, regularidad, arreglo geométrico de los nanoalambres, distancia entre ellos y factibilidad del depósito metálico por el espesor de la capa barrera.

### A.1. Pulido y electropulido

Antes de iniciar con el proceso en sí del crecimiento de las plantillas de alúmina porosa, una parte muy importante e incluso determinante en la producción de las películas porosas es el pulido de la superficie del substrato de aluminio. Esta etapa comprende el pulido mecánico y el pulido electroquímico de las muestras de aluminio. Para poder comparar el estado de la muestra al final del pulido mecánico y al final del pulido electroquímico se tomaron imágenes por AFM de una misma muestra tras estos dos procesos. El tiempo de electropulido fue 1.25 min por cada cara. Las imágenes que se obtuvieron se muestran en la figura 18. En ella, las imágenes a), b) y c) corresponden a la muestra de aluminio después del pulido mecánico. En d), e) y f) se muestran regiones de iguales dimensiones de la misma muestra pero después del electropulido. De la comparación es posible hacer notar que en regiones de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , a) y d), las rugosidades máximas van desde cerca de 200 nm en a) a aproximadamente 12 nm en d); asimismo, las rugosidades van desde un poco menos de 40 nm en c) a cerca de 1.6 nm en f), ambas regiones de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ .



**FIGURA 18.** Imágenes por AFM de una muestra de aluminio. a), b) y c) muestran la superficie después del pulido mecánico; d), e) y f) la muestran tras el electropulido.

Tras la observación de las imágenes de la superficie del aluminio en preparación para el anodizado presentadas en la figura 18, es posible afirmar que el pulido mecánico es una etapa preparatoria para llevar a cabo exitosamente el proceso de anodizado, mientras que el electropulido es la etapa final de preparación de la superficie de aluminio, con la cual se logran valores de rugosidad en áreas grandes menores que el diámetro de los poros. Ambas etapas son de gran importancia para el crecimiento de una buena película porosa, ya que una superficie muy irregular ocasionará que la capa más externa de la alúmina, la parte irregular de formación de poros en muchas direcciones y desigualmente espaciados, sea más gruesa, haciendo que el proceso de limpieza (apertura de los poros) tenga que ser más prolongado para tener un buen depósito metálico dentro de los poros. Por estas razones al llevar a cabo el pulido y electropulido de las muestras es necesario hacerlo con sumo cuidado y meticulosidad, de manera que el acabado de las superficies sea el mejor posible.

## A.2. Anodizado

Durante el proceso de anodizado se obtuvo información de interés al graficar los valores de intensidad de corriente frente al tiempo (para un voltaje constante). Asimismo, se observó el efecto de la temperatura en la corriente de anodizado.

### A.2.1 Relación corriente-tiempo

En el inicio del proceso de anodizado, la capa barrera se forma rápidamente y bajo condiciones controladas de potencial tiene lugar un aumento pronunciado de la corriente hasta que se establece esta capa resistiva (ver figura 19 y recuadro). En las películas porosas, el valor de la corriente desciende rápidamente tras el pico inicial de demanda de corriente, pero posteriormente su valor se incrementa nuevamente hasta que se alcanza un estado estacionario. La corriente permanecerá en este nivel si la temperatura permanece constante y no se perturba al sistema (el tipo de perturbaciones a las que se hace referencia son de tipo accidental no controladas, como variaciones en la corriente eléctrica, cambios de temperatura en el ambiente o contacto involuntario con la celda).

Este tipo de comportamiento sólo ocurre durante la formación de películas porosas, ya que en la formación de películas tipo barrera, aunque el valor de la corriente también se incrementa y posteriormente cae rápidamente, éste ya no se modifica y se queda en este nivel. En la figura 20 se muestra una comparación teórica de los transitorios de corriente que se podrían tener en la formación de películas porosas y de tipo barrera. Al comparar las dos curvas, se desprende la conclusión de que la recuperación parcial de la corriente de anodizado tras la caída inicial de la corriente en las películas se debe a la formación de poros, ya que con este pico inicial de corriente se forma un precursor de lo que será la capa barrera definitiva resultante del anodizado, la cual es posible que se adelgace un poco con la formación de poros y así se hace factible el tener ese incremento en la corriente de anodizado que lleva al valor estacionario durante el proceso, lo cual habla de dos procesos en equilibrio en el anodizado: la formación y la disolución (formación de poros) continuas de la capa barrera durante el anodizado. Por el contrario, en la formación de películas tipo barrera, al no haber una posterior formación de poros (y disminución del espesor del precursor de la capa barrera formado al inicio el anodizado), el valor de la corriente permanece en el mínimo al que llega tras el pico del inicio del proceso.



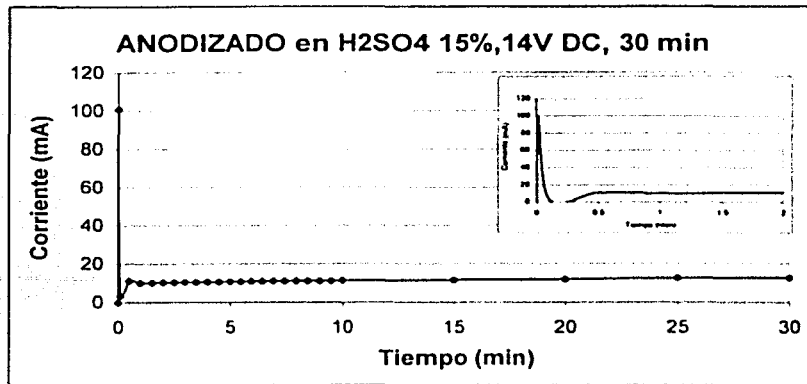


FIGURA 19. Anodizado de una muestra de aluminio en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 15% a 14 VDC durante 30 min. La gráfica del recuadro muestra la parte inicial de la curva en donde el pico inicial de corriente corresponde a la demanda inicial cuando no hay aún óxido sobre el aluminio y por esta razón la corriente es tan alta, pero rápidamente se forma la capa barrera que aumenta la resistencia eléctrica de la muestra y la corriente cae a un valor mínimo. Posteriormente la corriente se incrementa ligeramente por la formación de poros y alcanza un estado estable.

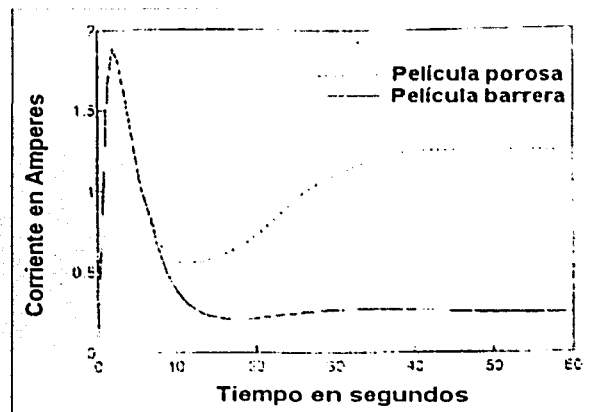


Figura 20. Comparación del comportamiento inicial de la corriente en el anodizado durante la formación de películas porosas y películas barrera. En las películas porosas tras la caída en el valor de la corriente, ésta recupera parcialmente su valor y alcanza un estado estacionario. En las películas barrera, la corriente prácticamente permanece en el valor mínimo al que llega tras la caída inicial de su valor.

**A.2.2 Relación corriente- temperatura**

Durante el desarrollo de esta investigación fue posible observar también que la corriente de anodizado depende de la temperatura del electrolito. Así, si la temperatura del electrolito varía dentro de un cierto intervalo por el empleo de un baño de refrigeración automático (como es el caso de este trabajo), la corriente durante el anodizado varía también mostrando una correlación según se observa en la figura 21, en la cual es posible notar que la temperatura del baño varía cíclicamente y que esta tendencia es reproducida por la corriente, pero con un retraso.

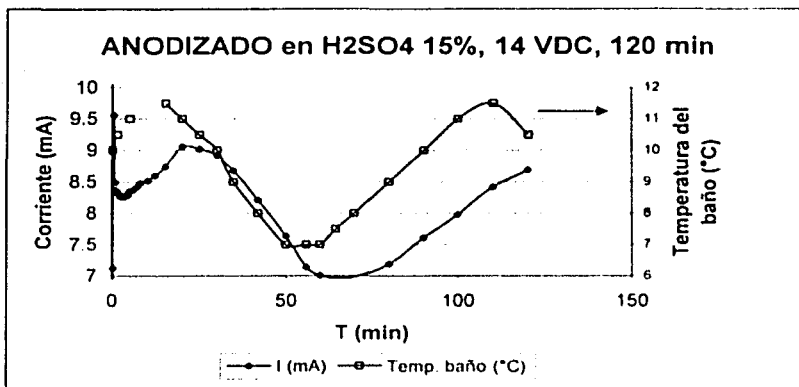


FIGURA 21. Perfiles de corriente de anodizado y temperatura del baño empleado durante el proceso.

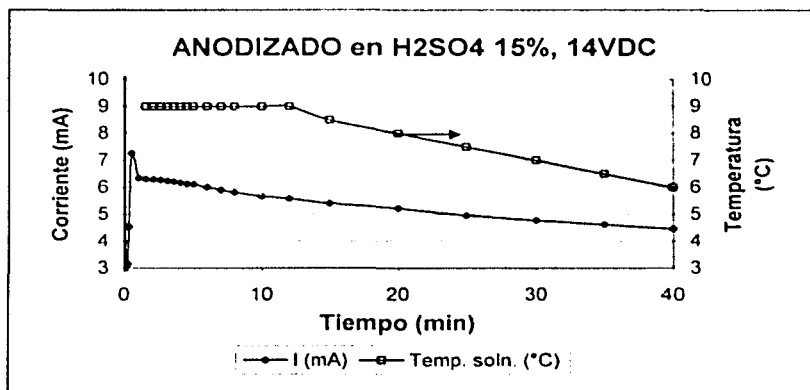


FIGURA 22. Perfiles de corriente de anodizado y temperatura de la solución.

El experimento cuyos datos se muestran en la figura 21 se dejó por un tiempo más prolongado que los experimentos que se muestran en las figuras 22 y 23 con la finalidad de hacer notar la existencia de un vínculo entre estas dos magnitudes (temperatura y corriente). Así, en la figura 21 se observa cómo ambas variables siguen un mismo comportamiento, aunque la corriente presenta un retraso de aproximadamente 10 min respecto a la temperatura del baño. Lo anterior se debe a que se midió la temperatura del baño y el tiempo de retraso corresponde al tiempo en que tarda la solución de anodizado en modificar su temperatura de acuerdo a la del baño. De igual forma, se tomaron datos de temperatura durante un proceso de anodizado, pero ahora se registró la temperatura de la solución. La información obtenida se muestra en las figuras 22 (empleando el baño refrigerante) y 23 (a temperatura ambiente). Por otra parte, en la figura 23 se muestran los datos de la temperatura de la solución tomados para un anodizado a temperatura casi constante.

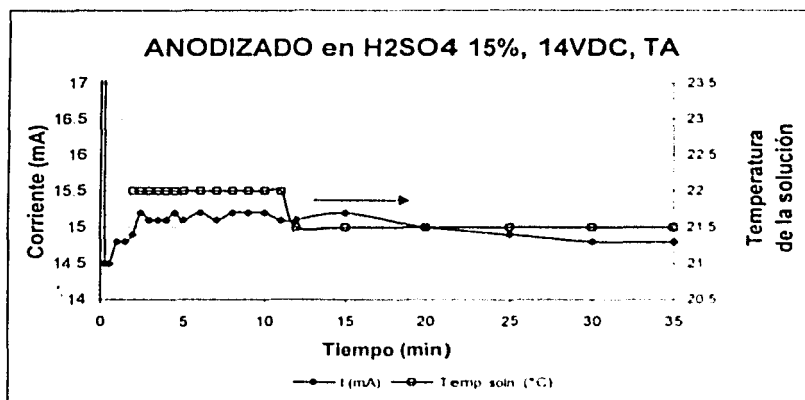


FIGURA 23. Perfiles de corriente de anodizado y temperatura de la solución durante el anodizado a temperatura ambiente.

En la figura 23 es posible observar que si bien la corriente tiene ligeros saltos (no mayores a 0.5 mA, equivalente a un 3.3 %) al inicio del experimento, los cuales se deben a que no se había alcanzado aún la fase estable del mismo, la tendencia de la corriente es horizontal, al igual que la de la temperatura (variación de 0.5 °C), a diferencia del comportamiento que se observa en las figuras 21 y 22. Debido a que el baño refrigerante disponible tiene un intervalo de encendido y apagado de entre 4 y 5 °C, para poder realizar estas medidas y que la temperatura se mantuviese aproximadamente constante o con variaciones muy pequeñas (0.5 °C), se trabajó a temperatura ambiente, que es mucho más estable en intervalos de tiempo como los que se han manejado. Al

comparar las curvas obtenidas en las figuras 21, 22 y 23 se puede obtener la información que se presentan en la tabla III, la cual deja ver claramente la dependencia de la corriente de anodizado de la temperatura. La variación de corriente se tomó entre los valores máximo y mínimo de la corriente en el intervalo de tiempo señalado sin considerar si hubo más de un ciclo en su comportamiento. El mismo criterio se aplicó para la temperatura.

**TABLA III. DEPENDENCIA DE LA CORRIENTE DE LA TEMPERATURA.**

<b>FIGURA</b>	<b>VARIACIÓN DE TEMPERATURA (°C)</b>	<b>VARIACIÓN DE CORRIENTE (mA)</b>	<b>VARIACIÓN PORCENTUAL DE LA CORRIENTE (%)</b>
21	4.5	2.1 (en 120 min)	23.18
22	2.5	1.55 (en 35 min)	25.08
23	0.5	0.40 (en 35 min)	2.63

Al analizar estos datos resalta rápidamente que la variación porcentual de la corriente cuando se trabajó a la temperatura ambiente (casi constante) es aproximadamente de un orden de magnitud menor que las variaciones porcentuales de la corriente al trabajar empleando el baño refrigerante, es decir, con variaciones considerables en la temperatura de anodizado. De esta manera queda bien demostrado que la corriente de anodizado varía de acuerdo a los cambios que se presenten en la temperatura del electrolito.

### **A.2.3 Arreglo y dimensiones de los poros (AFM)**

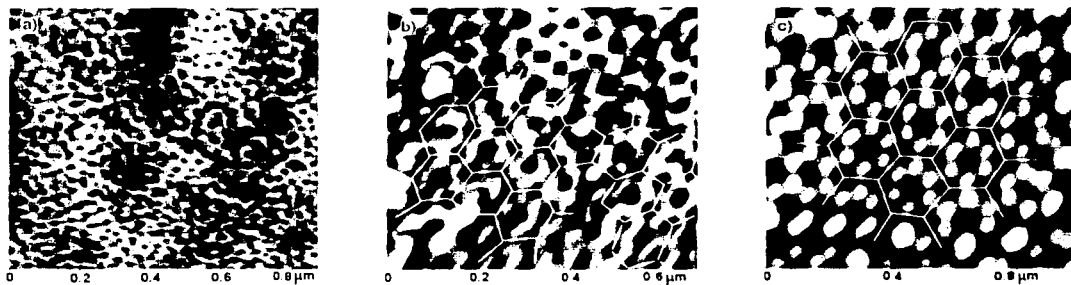
Para llevar a cabo el anodizado se emplearon dos electrolitos: ácido sulfúrico, el cual en las dos concentraciones que se manejaron, 10 y 15%, produjo los poros de diámetro más pequeño. El otro electrolito fue el ácido oxálico 0.16 M. Los diámetros obtenidos con cada electrolito se muestran en la tabla IV. Cabe señalar que la diferencia en los tamaños de poro obtenidos en cada caso no es el resultado directo del electrolito empleado, sino más bien del voltaje que puede usarse cuando se anodiza en cada uno de ellos. Así, con ácido sulfúrico se emplearon voltajes de 20 VDC para la concentración del 10% y de 14 VDC para el ácido al 14 %. Con este ácido no es posible llevar a cabo un anodizado a voltajes mayores de 25 V a temperaturas superiores a los 10 °C. Al emplear ácido oxálico, el voltaje fue de 40 V. De la mano del tamaño de poro, va también el espesor de la capa barrera, ambos como consecuencias del voltaje de anodizado. Por esta razón, el llevar a cabo

depósito electroquímicos en substratos porosos anodizados a bajos voltajes (ácido sulfúrico) es más fácil y en ocasiones, ni siquiera es necesario emplear un tratamiento de ensanchamiento de poros ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.1 M a 35 °C), el cual además de aumentar un poco el diámetro de los poros, también adelgaza la capa barrera haciendo más fácil el depósito electroquímico de los metales. Por otra parte, en las películas obtenidas con ácido oxálico en los que el voltaje empleado es de 40 V, para poder efectuar un depósito metálico electroquímicamente, es necesario llevar a cabo cualquiera de dos procesos para reducir el espesor de la capa barrera y disminuir así su resistencia eléctrica: tratar la muestra con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o al final de anodizado, ir reduciendo el voltaje gradualmente para tener al término del proceso una capa barrera más delgada.

Aunque en esta investigación no era de gran importancia el orden o arreglo como se organizaran los poros en la película, también se intentó crecer películas porosas en las cuales los poros se encontraran ordenados (hexagonalmente). Para lograr este ordenamiento, se empleó un proceso de dos pasos con ambos electrolitos. El ácido oxálico resultó ser el mejor para obtener el orden deseado, ya que al emplear ácido sulfúrico al 10%, 20 VDC y 10 °C [27], aunque se obtuvieron zonas de arreglo hexagonal, éstas no constituían la mayor parte de la porción anodizada en las muestras. Por el contrario, en las películas crecidas con ácido oxálico se tenían zonas extensas de ordenamiento.

TABLA IV. CONDICIONES DE ANODIZADO EMPLEADAS.

Electrolito	Concentración	Voltaje (V)	Pasos de anodizado	Tiempo de tratamiento $\text{H}_3\text{PO}_4$ (min)	Tamaño de poros (nm)	Figura	Existencia de arreglo
$\text{H}_2\text{SO}_4$	10 %	20	2	20	40	24 b)	Sí, parcial
$\text{H}_2\text{SO}_4$	15 %	14	1	10	30	24 a)	No
$(\text{COOH})_2$	0.16 M	40	2	30	80	24 c)	Sí



**FIGURA 24.** Imágenes por AFM de películas porosas. a) Muestra anodizada en  $H_2SO_4$  al 15% a 14 VDC, un paso. b) Muestra anodizada en  $H_2SO_4$  al 10% a 20 VDC, dos pasos. c) Muestra anodizada en  $(COOH)_2$  0.16 M a 40 VDC, dos pasos.

En la figura 24 se observan distintas imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de películas porosas. En ellas es bastante clara la diferencia de llevar a cabo procesos de uno o dos pasos, figuras 24a) y 24b). En la figura 24a) se observa fácilmente que los poros se encuentran distribuidos casi aleatoriamente sobre la superficie, mientras que en la figura 24b) (anodizado de dos pasos), se observa la existencia al menos por zonas, de un arreglo hexagonal de poros. Además, al compararlas es posible también observar el efecto de emplear uno u otro electrolito en el anodizado, figuras 24b) y 24c), donde se observa que el mejor arreglo se obtiene con ácido oxálico. Asimismo, la figura 24 permite hacer un estimado de las densidades de poros: para a),  $6.25 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup>; para b),  $2.25 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup>; para c),  $6.4 \times 10^9$  poros/cm<sup>2</sup>, lo cual parece bastante lógico tomando en cuenta los voltajes aplicados en cada caso y los correspondientes diámetros de poro obtenidos (ver tabla IV).

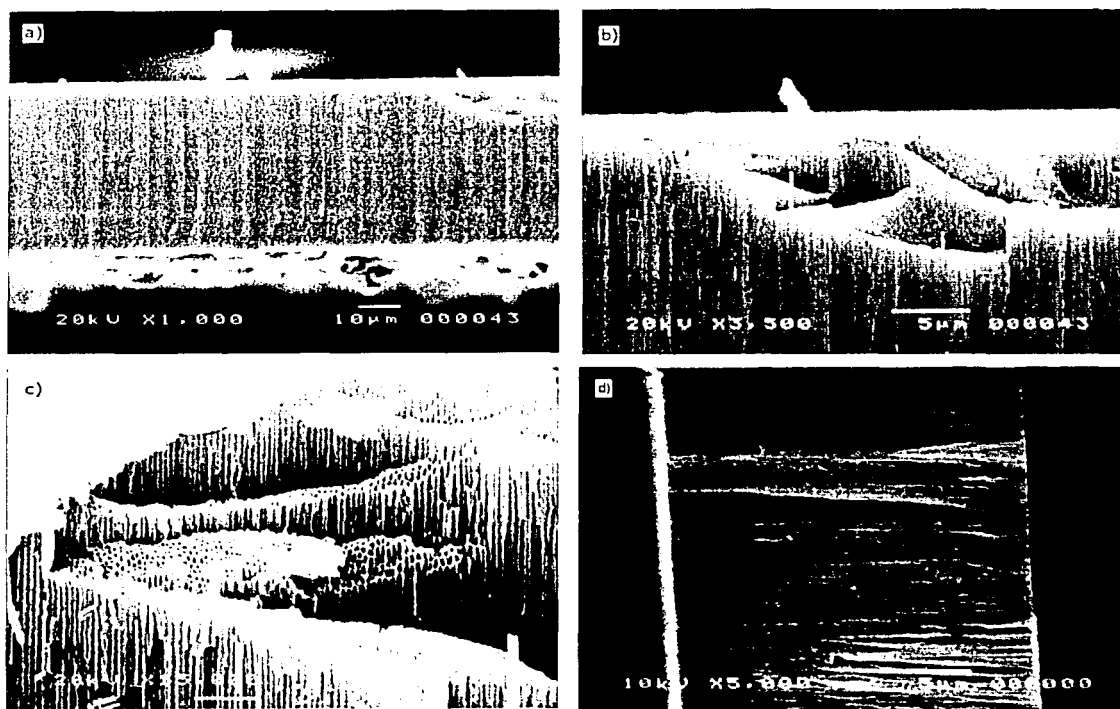
De esta manera es posible afirmar que si se desea un arreglo ordenado de poros, con una distribución bastante regular y una dispersión de tamaños pequeña, el electrolito a emplear es el ácido oxálico, con la limitación del tamaño de los poros así como el espesor de la capa barrera, ambos de dimensiones considerablemente mayores que las obtenidos mediante el uso de ácido sulfúrico. Por el contrario, si lo que se desea es obtener una película porosa con poros de diámetros relativamente pequeños y una capa barrera delgada, lo que debe emplearse es ácido sulfúrico. En este sentido, hay que resaltar el hecho de que el empleo de ácido sulfúrico como electrolito de anodizado, debido a los valores de voltaje que conlleva su uso, ocasiona que el posterior depósito de los nanoalambres se facilite mucho más que al emplear ácido oxálico, ya que con el primero la capa dieléctrica (barrera) es suficientemente delgada para permitir el flujo de corriente y con ello el depósito metálico en el interior de los poros. Para el caso del ácido oxálico, el depósito de

nanoalambres implica el reducir de alguna manera el espesor de la capa barrera, ya sea mediante la reducción del voltaje al final del anodizado o bien, mediante el tratamiento con ácido fosfórico.

#### **A.2.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)**

En la figura 25 se presentan fotomicrografías por SEM de la sección transversal de películas de alúmina crecidas en ácido oxálico por 16 h (a), b) y c)) y en ácido sulfúrico por 1 h (d)). En 25a) se observa que el espesor de la película es de cerca de 50 micras. Además, es posible notar en 25a) que la película porosa es bastante regular en uniformidad y los poros se extienden de un lado a otro de la película. En 25b), que corresponde a un acercamiento en la parte superior derecha de la película observada en 25a), se observa claramente que los poros son rectos, paralelos entre sí y perpendiculares a la superficie de la película porosa. Finalmente, en 25c) se resalta el hecho e que el arreglo hexagonal de los poros se encuentra a cualquier profundidad de la película porosa. Aquí la barra de la escala ( $1\mu$ ) se copió a otro lugar de la figura que no fuera tan brillante como donde se encontraba originalmente.

Por otra parte de la observación y comparación de 25d) como el resto de las imágenes se rescata el hecho de que las películas crecidas en ácido sulfúrico crecen a mayor velocidad, ya que se tiene un espesor de unas 15 micras al cabo de solo 1 h de anodizado, mientras que para ácido oxálico la velocidad es de unas 3 micras por hora en promedio. Sin embargo, en el caso del ácido sulfúrico el arreglo de los poros a lo largo del espesor de la película no es tan ordenado como en el caso del ácido oxálico.



**FIGURA 25.** Fotomicrografías por SEM de secciones transversales de una película de alúmina porosa. En a), b) y c) se presentan imágenes de una película crecida en ácido oxálico. En d) la imagen presentada corresponde a una película crecida en ácido sulfúrico al 15% por 1 h. a) Película de alúmina porosa. Aquí se observa que el espesor de la película crecida por 16 h es de casi 50 micras. b) Esta imagen corresponde a la parte superior derecha de la película observada en a). A esta resolución ya es posible observar que los poros crecen paralelamente hasta longitudes de varias micras (relaciones de aspecto elevadas). c) Aquí además es posible observar que los poros se encuentran arreglados hexagonalmente a lo largo de la película porosa. d) El espesor de la película crecida en ácido sulfúrico en 1 h es de unas 15 micras.

Para obtener las primeras tres imágenes de la figuras 25 se desprendió la película de alúmina porosa del substrato de aluminio sobre el que se formó. Para ello se empleó una técnica en la cual se sumergen las muestras en una solución de  $\text{HgCl}_2$  al 3%. Al cabo de un cierto tiempo la membrana de alúmina porosa se desprende y flota en la superficie de la solución y en el fondo de la misma se encuentran gotitas de la amalgama formada. Así, con las películas desprendidas, pueden obtenerse las imágenes presentadas al poner las películas de canto para su observación.



Finalmente, es necesario resaltar un par de detalles del proceso de producción y caracterización de alúminas porosas. El primero de ellos es que el pulido mecánico de las muestras es de gran importancia, ya que una muestra mal pulida mecánicamente producirá un sustrato de aluminio rugoso ocasionando que la película de alúmina porosa tenga en su parte más externa una capa totalmente desordenada, con poros aleatorios no solo en su distribución, sino en la dirección de crecimiento, así como en el tamaño de éstos, la cual no permite el buen depósito de metales ni la observación de los poros mediante las técnicas empleadas (AFM y SEM). Segundo, además del pulido mecánico, otro factor que afecta la parte externa de la película porosa es el hacer o no una "limpieza" de la misma antes de intentar llevar a cabo los depósitos metálicos o bien observarla para su caracterización. Esta limpieza se lleva a cabo como ya se dijo con  $H_3PO_4$  y además sometiendo la muestra a ultrasonido para quitar los residuos de la superficie de ésta. La mejor combinación resultó ser una aplicación simultánea de ambos pasos, es decir, sumergir la muestra en el ácido fosfórico dentro de un recipiente en baño maría. Dentro del recipiente más externo se sumergía un dedo ultrasónico (20 kHz). Este tratamiento tuvo una duración de 10 min. Tras estos pasos de limpieza tanto la observación de los poros por AFM como el depósito de los metales se facilitaba mucho y se llevaba a cabo casi sin complicaciones.

## B. Depósito metálicos

El depósito electroquímico de los nanoalambres metálicos requirió utilizar corriente alterna. Esto debido a la capa aislante que constituye la capa barrera en el fondo de los poros y las propiedades rectificadoras de la misma. Las condiciones empleadas para llevar a cabo los depósitos metálicos fueron las siguientes (tabla V). Los electrodos empleados fueron, según se mencionó en la metodología experimental, un electrodo de grafito y la muestra anodizada.

TABLA V. CONDICIONES DE DEPÓSITO DE NANOALAMBRES.

METAL	VOLTAJE (V)	TEMPERATURA (°C)	COLOR DEL DEPÓSITO	REFERENCIA
Au	7.5	50-60	Rojo (magenta)	-
Co	15	Amb	Negro	12
Cu	8	Amb	Café oscuro	-

Las condiciones empleadas finalmente para efectuar los depósitos de Au y Cu son el resultado de múltiples ensayos de variación de estos parámetros, ya que no se encontraron referencias en las cuales se mencionaran valores de voltaje, temperatura, concentración y tipo de electrolitos a emplear para las características de la metodología empleada en este trabajo. Es por ello que en la tabla V en la columna de "REFERENCIA" no se cita ninguna para estos dos metales.

### B.1. Corriente de depósito

Durante el proceso de llenado de los poros con metales fue posible identificar algunas etapas de crecimiento, que pudieron seguirse mediante la medición continua de la corriente de depósito. Una curva de depósito que muestra muy claramente las diferentes etapas se presenta en la figura 26 y corresponde a un depósito de cobre. En esta figura se observan bien definidamente tres regiones que corresponden a estados de crecimiento de los nanoalambres respecto a la matriz porosa.

- a) *Crecimiento dentro de los poros.* En esta etapa la corriente se mantiene aproximadamente constante y en su valor más bajo durante el proceso de depósito.
- b) *Poros llenos.* Este momento corresponde a un incremento abrupto en la corriente de depósito. Los poros ya se han llenado totalmente con el metal y por encima del nivel de la película de alúmina empieza a haber un crecimiento metálico horizontal sobre la superficie de la muestra a manera de islas, como extensión del crecimiento confinado de los nanoalambres, no como depósito sobre las zonas no porosas del sustrato poroso.
- c) *Crecimiento de la película metálica.* En esta etapa la corriente de depósito vuelve a estabilizarse en un valor mayor al del crecimiento dentro de los poros. Lo que se tiene aquí es la culminación del crecimiento de las "islas" metálicas sobre la superficie

anódica. Estas islas empiezan a unirse debido a su crecimiento horizontal y llegan a formar una película continua sobre la muestra.

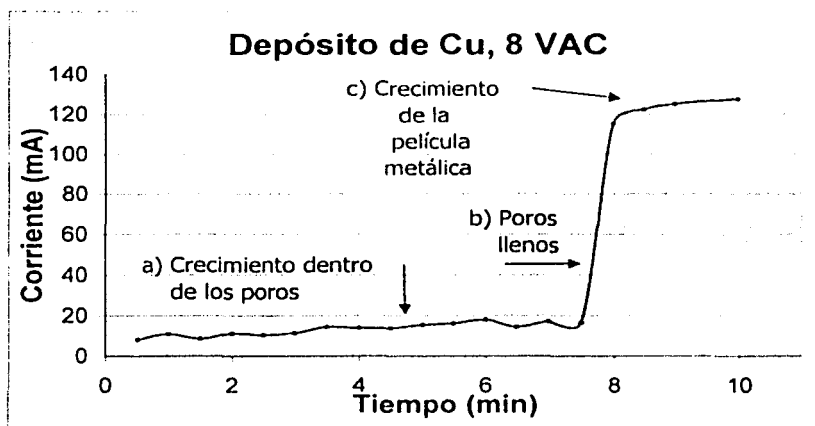


FIGURA 26. Curva de depósito de cobre en alúmina porosa.

Una vez que se ha iniciado el depósito de los nanoalambres, si el depósito tiene un desarrollo correcto, en no más de 30 s de haber iniciado el paso de corriente se debe observar un cambio de coloración en las muestras. Este cambio se manifiesta como un oscurecimiento de la misma en la parte del depósito, el cual da inicio con un tono gris claro para los casos del cobalto y el cobre, que se va oscureciendo rápidamente a medida que avanza el depósito hasta alcanzar un tono muy oscuro, negro. Para el caso del oro, al inicio se observa una coloración rosa pálido que se va aumentando de intensidad hasta llegar a un magenta intenso. Cabe mencionar que cuando se alcanza la última etapa, cambia la apariencia visual de las muestras, y van perdiendo el tono oscuro, presentando brillo metálico y el color correspondiente del metal en bulto. Este hecho no se pudo comprobar para el caso del oro, ya que nunca consiguió llegar a la tercera etapa de crecimiento de los nanoalambres al llevar a cabo los depósitos de este metal. Algunas posibles razones para lo anterior se discuten mas adelante.

Es necesario mencionar también que cada metal presentó un tipo distinto de depósito, en algunos aspectos, como puede observarse en las curvas de depósito de las figuras 26, 27 y 28 que corresponden a depósitos de cobre, cobalto y oro, respectivamente. A continuación se mencionan estas diferencias.

En general, los depósitos de cobre tomaron menos tiempo para alcanzar la última etapa de crecimiento. Al graficar los datos obtenidos durante el proceso de depósito, se obtuvieron las regiones de la curva de depósito mejor definidas y los cambios de región más marcados, es decir, el cambio del crecimiento dentro de los poros a poros llenos y de poros llenos a crecimiento de la película metálica; particularmente, la parte de la curva correspondiente a los poros llenos, tuvo siempre una pendiente muy alta.

Por otro lado, los depósitos de cobalto tomaron más tiempo y la pendiente de la parte de la curva correspondiente a los poros llenos es menos pronunciada que para el cobre (para el depósito de cobre mostrado en la figura 26, la pendiente de la curva en la parte de poros llenos fue de 197.2 mA/min, mientras que para el caso de cobalto en la figura 27, la pendiente fue de sólo 55.2 mA/min, cerca de una cuarta parte de la del cobre). También fue posible identificar las etapas de crecimiento de los nanoalambres mediante el seguimiento del valor de la corriente de depósito para los nanoalambres de cobalto. Aquí debe señalarse también que la diferencia entre los valores de corriente de depósito de la primera etapa de crecimiento y la última fueron menores que para el cobre (80-100 mA para el cobre y alrededor de 40 mA para cobalto). En la figura 27, la parte inicial de corriente más baja (primeros 3 minutos) se debe a que el depósito de cobalto inició a 10 VAC y posteriormente se incrementó esta cantidad a 15 VAC y así se mantuvo durante el resto del experimento.

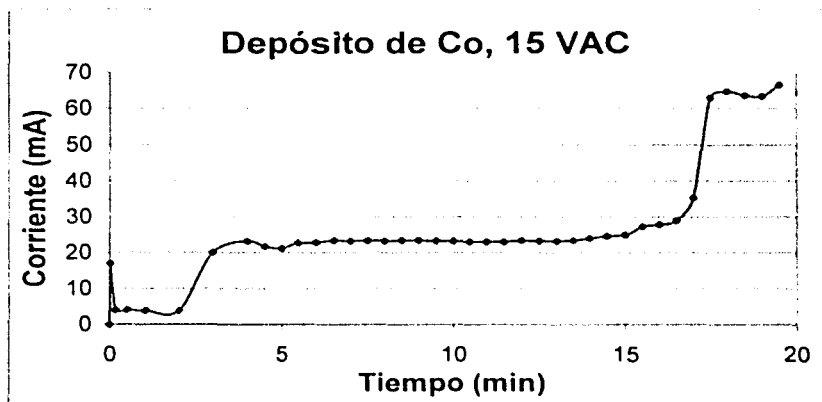


FIGURA 27. Curva de depósito de cobalto en alúmina porosa

Finalmente, los depósitos de oro tenían un comportamiento sistemático del tipo que se muestra en la figura 28 en el que la corriente tenía una pequeña meseta al inicio y posteriormente

iba en ascenso con una pendiente ligera comparada con la de los depósitos de Cu y Co (para el caso de la figura 28 la pendiente fue de 16.2 mA/min). Este aumento constante de corriente no corresponde al llenado de los poros para el caso del oro, sino que posiblemente lo que sucedía es que iban creciendo ciertas "discontinuidades" en la película de alúmina que ocasionaban una mayor demanda de corriente a través de estas zonas evitando el posterior crecimiento de los nanoalambres en el resto de la muestra. Estas discontinuidades eran visibles como puntos negros en la superficie de la muestra con desprendimiento muy activo de burbujas. Estos defectos nunca eran visibles desde el inicio del proceso de depósito sino que se iban formando al avanzar el mismo. Este hecho hace pensar que algo le sucedía a la película de alúmina durante el depósito de oro. Una posible explicación es la fractura de la capa porosa debido a diferencias en los coeficientes de dilatación térmica entre el substrato de aluminio y la película de AAO y a la necesidad de llevar a cabo los depósitos de oro a temperaturas superiores a las del ambiente (50-60 °C). También, es posible que los depósitos de oro ocasionen algún tipo de calentamiento en la muestra. Otra posible explicación radica en el hecho de que la solución para llevar a cabo el depósito de oro era una solución comercial de composición desconocida, en la cual es posible que se encontrase algún compuesto capaz de disolver la alúmina. Por esta razón, no es posible de esta manera el asegurar que los nanoalambres de oro llenaron por completo los poros, aunque sí se tuvo el crecimiento de los mismos como se verá más adelante en el apartado de caracterización.

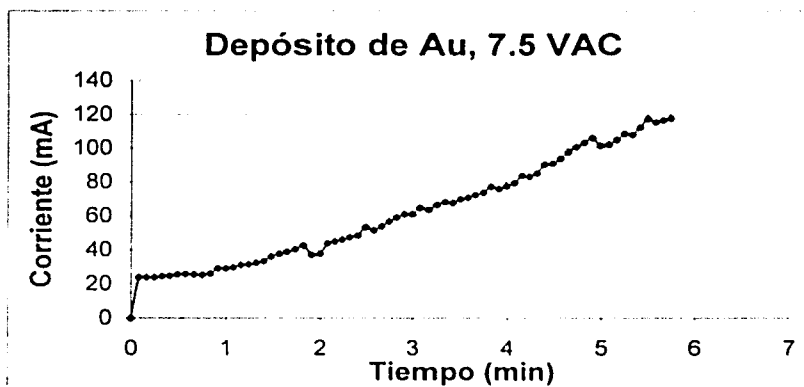


FIGURA 28. Curva de depósito de oro en alúmina porosa.

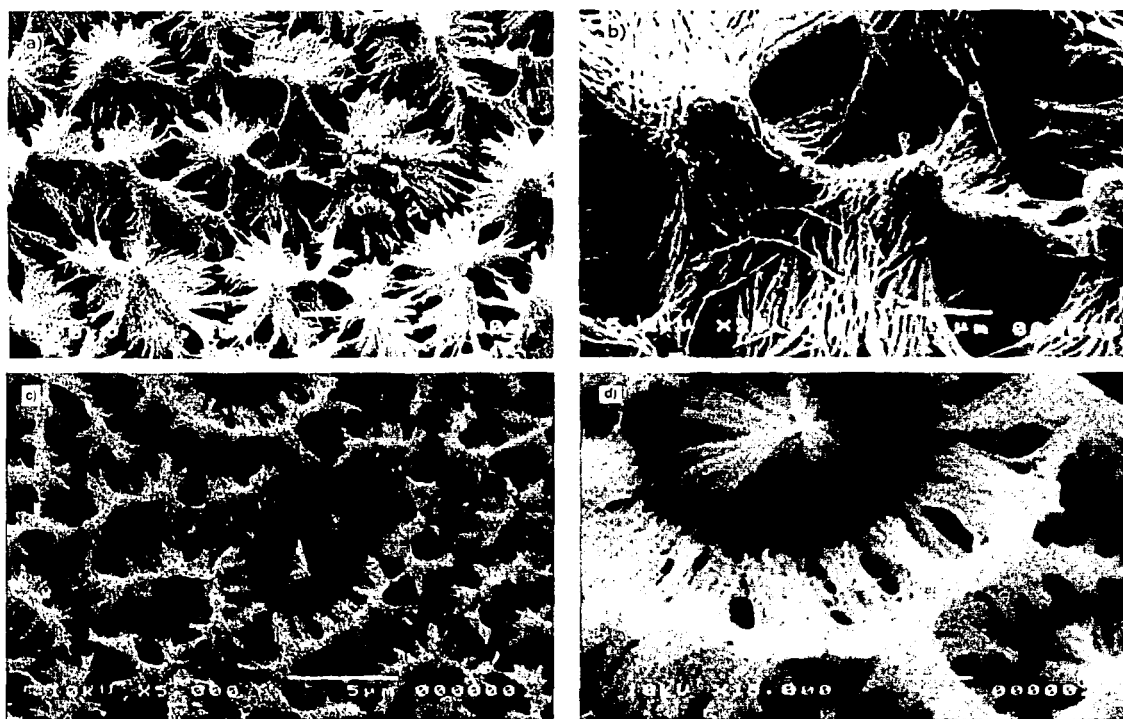
Del estudio y la comparación de estas curvas se deduce que si bien el principio de electrodepósito es igual para los metales con que se trabajó, los diferentes electrolitos empleados y los diferentes voltajes y temperaturas de operación tienen un efecto marcado sobre los mecanismos y cinética del depósito.

## C. Caracterización

### C.1. Microscopía electrónica de barrido

La prueba más fehaciente del éxito en la producción de nanoalambres metálicos es tener imágenes de ellos. Aún mejor, es el hecho de poder verlos dentro de la matriz porosa en la cual fueron crecidos. Mediante el empleo de la microscopía electrónica de barrido (SEM) fue posible observar los nanoalambres en la película porosa. Para lograrlo, las muestras en las cuales ya se había efectuado el depósito de los diversos metales, se sometieron a un tratamiento con ácido fosfocrómico (ácido fosfórico al 6% y ácido crómico al 1.8%) a 80 °C por tiempos de entre 15 y 65 segundos. Este ácido ataca preferencialmente a la película porosa sin atacar a los nanoalambres metálicos (al menos en el corto tiempo de exposición al ácido). De esta manera, los nanoalambres quedan parcialmente liberados. Sin embargo, su aspecto general, opuestamente a lo que podría esperarse, no es el de un arreglo de alambres paralelos. Por el contrario, éstos se acomodan formando "haces" en los que convergen los nanoalambres que conforman un haz. Este arreglo habla de la alta flexibilidad de los nanoalambres producidos y puede estar favorecido por la tensión superficial del líquido presente durante el proceso de disolución parcial del AAO superficial.

La figura 29 muestra imágenes obtenidas por SEM de una muestra de nanoalambres de cobre, a) y b), y de oro, c) y d), con la alúmina parcialmente disuelta. En ella los nanoalambres siguen aún fijos a la película, pero su parte "expuesta" es suficientemente larga para permitir la asociación entre ellos, como ya se mencionó (formación de haces). De estas imágenes pudo estimarse la densidad de nanoalambres que fue del orden de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , lo que coincide con la densidad de poros, indicando que los nanoalambres crecen en prácticamente la totalidad de los poros.



**FIGURA 29.** Fotomicrografías de nanoalambres por SEM. a) Nanoalambres de cobre. Debido a la disolución parcial del sustrato de alúmina, una parte de los nanoalambres queda sin el soporte mecánico que le proporcionaba dicho sustrato. Con esta "libertad", los nanoalambres tienden a agruparse en "haces". b) En este acercamiento hecho a la imagen a), se observa que diametralmente la cantidad de nanoalambres presentes en un espacio de una micra es bastante alta (de 15 a 25). Asimismo, esta imagen permite estimar un diámetro de 40 nm para los nanoalambres. c) Nanoalambres de oro. Disolución parcial de la alúmina dejando expuesta una parte de los nanoalambres. d) Acercamiento a la imagen en c).

A continuación se muestra una secuencia de disolución creciente de la película porosa dejando expuestos distintas longitudes de los nanoalambres. Como es posible apreciar en las siguientes imágenes en que el "molde" de alúmina fue parcialmente disuelto, la longitud de los alambres es de varias micras, ya que además de la parte expuesta hay aún otra parte dentro de la matriz porosa.

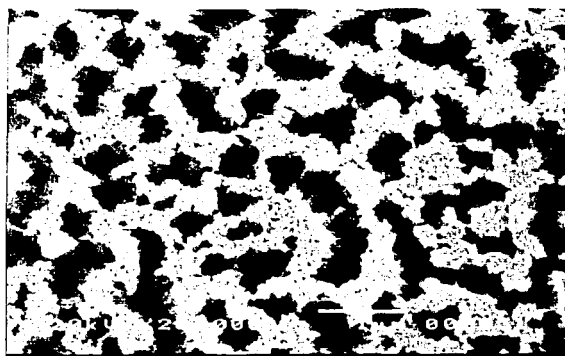


FIGURA 30. Fotomicrografía obtenida por SEM de nanoalambres con alúmina ligeramente disuelta. Tiempo de disolución de 15 s.

En las figuras 30, 31 y 32 se muestra la secuencia de disolución de la película de alúmina que se llevó a cabo en una misma muestra de nanoalambres de cobre. La porción de la muestra en la fotomicrografía de la figura 30 tiene 15 s de disolución en ácido fosfocrómico a 80 °C. Aquí se observa una zona interconectada de contraste claro, que corresponde a las puntas de los nanoalambres. Debido a que la disolución de la alúmina fue muy superficial, no permitió a la parte libre de los nanoalambres agruparse (como fue el caso en la figura 29), solo inclinarse un poco, dejando entrever una zona oscura que corresponde a las partes expuestas más bajas de los nanoalambres y a la superficie de la alúmina subyacente.

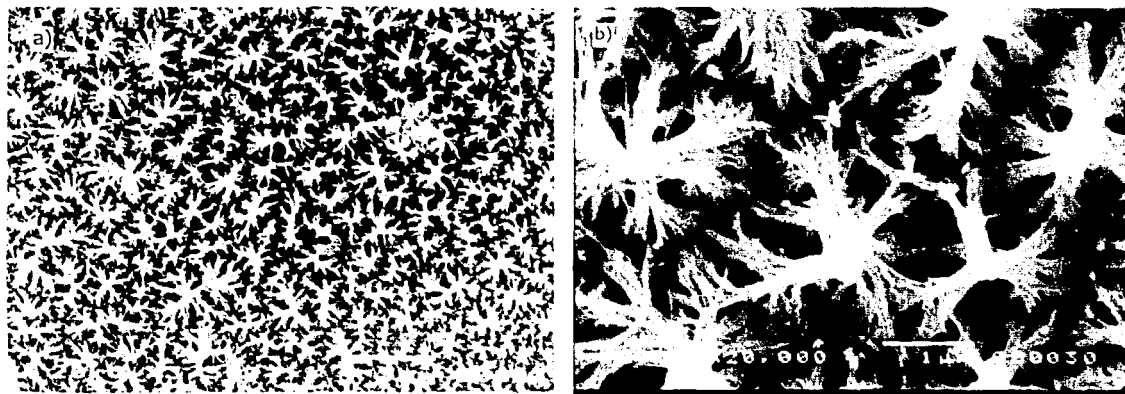


FIGURA 31. Fotomicrografías por SEM de nanoalambres. Tiempo de disolución de alúmina de 30 s.



En la figura 31 se presentan imágenes del segundo paso de la secuencia de disolución de alúmina que corresponde a un tiempo de disolución de 30 s. Como aquí los nanoalambres ya tienen mayor longitud libre, les empieza a ser posible agruparse (31a)), aunque los haces que forman son aún poco compactos (31b)), como se verá posteriormente al compararlos con los de la figura 32.

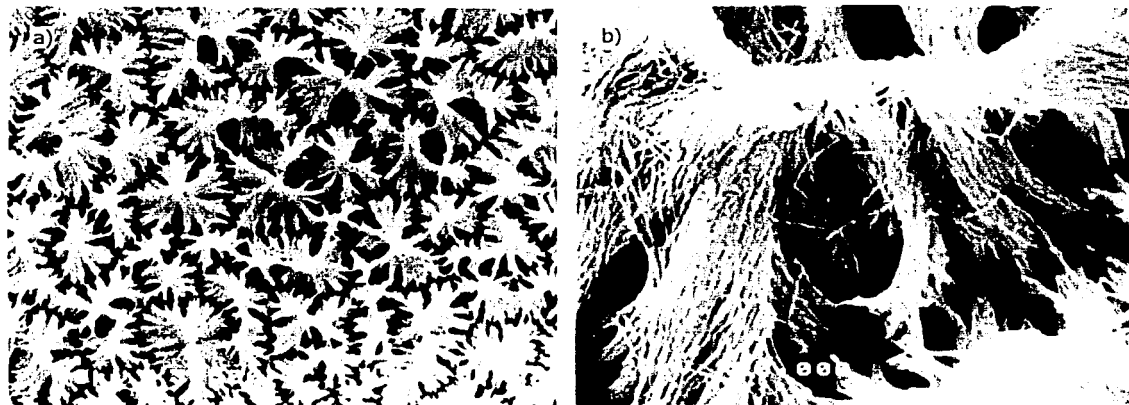


FIGURA 32. a) y b) Imágenes por SEM de nanoalambres. Tiempo de disolución de alúmina: 45 s.

La figura 32 muestra los haces formados al disolver la película de alúmina porosa durante 45 s. Los nanoalambres se agrupan ahora en estructuras de mayor tamaño como se observa en la figura 32a). Aquí, en comparación con la figura 31a), los nanoalambres forman haces más gruesos (con más nanoalambres como se observa más claramente comparando los acercamientos de estas imágenes, 31b) y 32b), respectivamente), pero el número de haces es menor.

En la figura 33, se presentan imágenes de los distintos estadios de crecimiento de los nanoalambres: en a) se tienen alambres que crecieron principalmente dentro de los poros y sin llenarlos por completo, lo que se deduce de la ausencia de "capuchones" en el extremo libre de los nanoalambres. Como no se llenaron completamente los poros, no se dio el crecimiento de las "islas" metálicas fuera del poro. En b) se observa el resultado de tener poros llenos. Los nanoalambres tienen ya crecimientos granulares en los extremos, es decir, fuera del "molde", pero aún son aislados, no forman una película continua como sucede en c) y d).

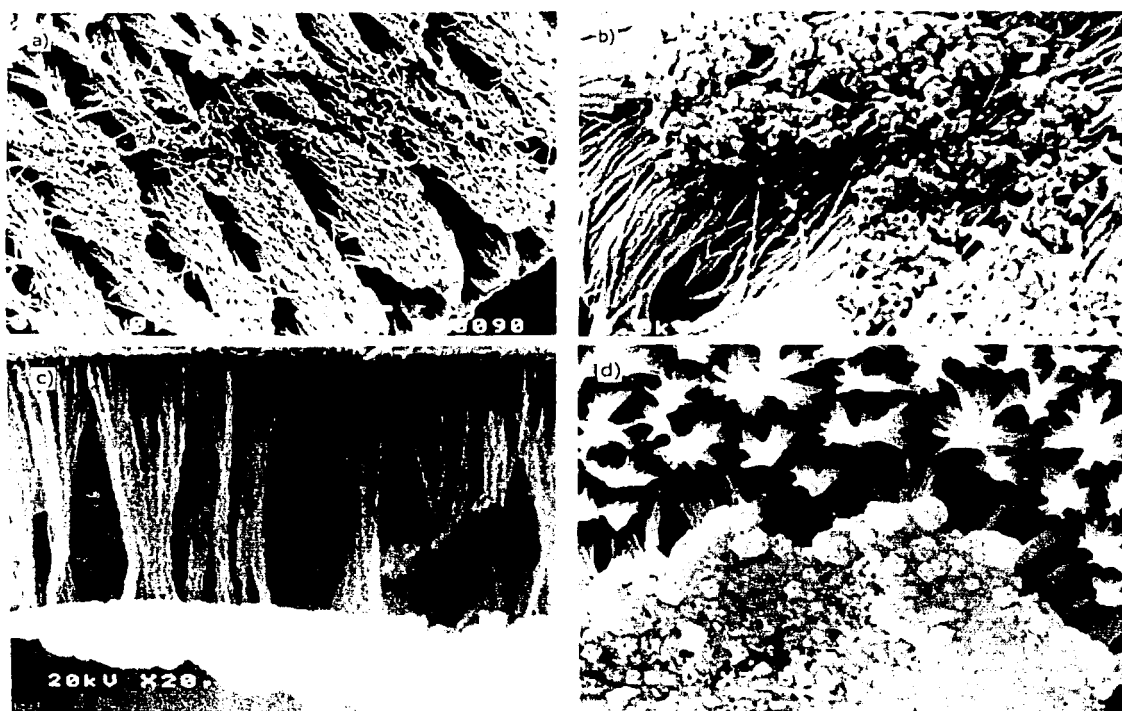


FIGURA 33. Resultado de diferentes estados de crecimiento de nanoalambres en los poros. a) crecimiento dentro de los poros. b) Poros llenos. c) Película continua vista de perfil. d) Película continua vista desde arriba (planta).

Las muestras cuyas fotomicrografías se presentan en la figura 33 fueron preparadas de la siguiente manera. 33a) y 33b) corresponden a una misma muestra de nanoalambres de cobre en los que el depósito se llevó a cabo hasta observar el salto en el valor de la corriente de depósito, indicando la formación de película metálica continua en la superficie de la alúmina porosa. Posteriormente, se realizó la disolución parcial del AAO con ácido fosfocrómico a 80 °C por 1 min. 33a) corresponde a la parte más alta de la porción de la muestra tratada con el ácido fosfocrómico. En base a la observación de las muestras después del depósito metálico, es posible afirmar que la película metálica continua crece primeramente desde la parte que se encuentra sumergida una mayor profundidad en la solución de depósito hacia la parte más cercana a su superficie. Asimismo se ha observado que la formación de la película se da inicialmente en las orillas de la muestra y va creciendo hacia el centro de la misma, es decir, que la película crece de abajo hacia arriba y de las orillas hacia el centro. De esta forma, la imagen en 33a) corresponde a la orilla de la muestra en la

parte más cercana a la superficie de la solución de depósito donde no se había formado película continua aún; mientras que la imagen en 33b) tomada en el centro de la muestra corresponde a la frontera de la zona de la película metálica continua. Por otra parte, 33c) corresponde a un depósito de cobalto el cual se llevó a cabo hasta obtener también una película metálica continua. También se trató la muestra con ácido fosfocrómico a 80 °C por 1 min. La parte que se observa en la fotomicrografía es la correspondiente a la porción con película metálica continua, en las cercanías al canto de la muestra, para poder ver los nanoalambres de perfil. Finalmente, en 33d) se presenta un depósito de cobre que se dejó crecer hasta obtener una película continua, disolviéndose la alúmina en ácido fosfocrómico durante 45 s. Se observa aquí la frontera entre la formación una película continua (parte baja de la muestra) y la zona donde aún no se formó esta película (hacia la parte media de la muestra).

## C.2. Difracción de rayos X

Para confirmar la naturaleza de los depósitos efectuados y conocer su cristalinidad, se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X de las muestras obtenidas. Los difractogramas resultantes de este estudio se presentan en la figura 34. Para llevar a cabo este estudio, las muestras no requirieron ningún tipo de preparación especial.

A través del análisis de XRD fue posible determinar qué es lo que se ha logrado depositar dentro de los poros de la película porosa. En la figura 34 se presentan los difractogramas de los composites aluminio-alúmina-depósito y se señalan los planos a los que corresponden los picos característicos para las especies depositadas. En el caso del depósito de oro, se tiene oro de estructura cúbica. Para el cobalto, se obtuvo cobalto en su fase hexagonal compacta.

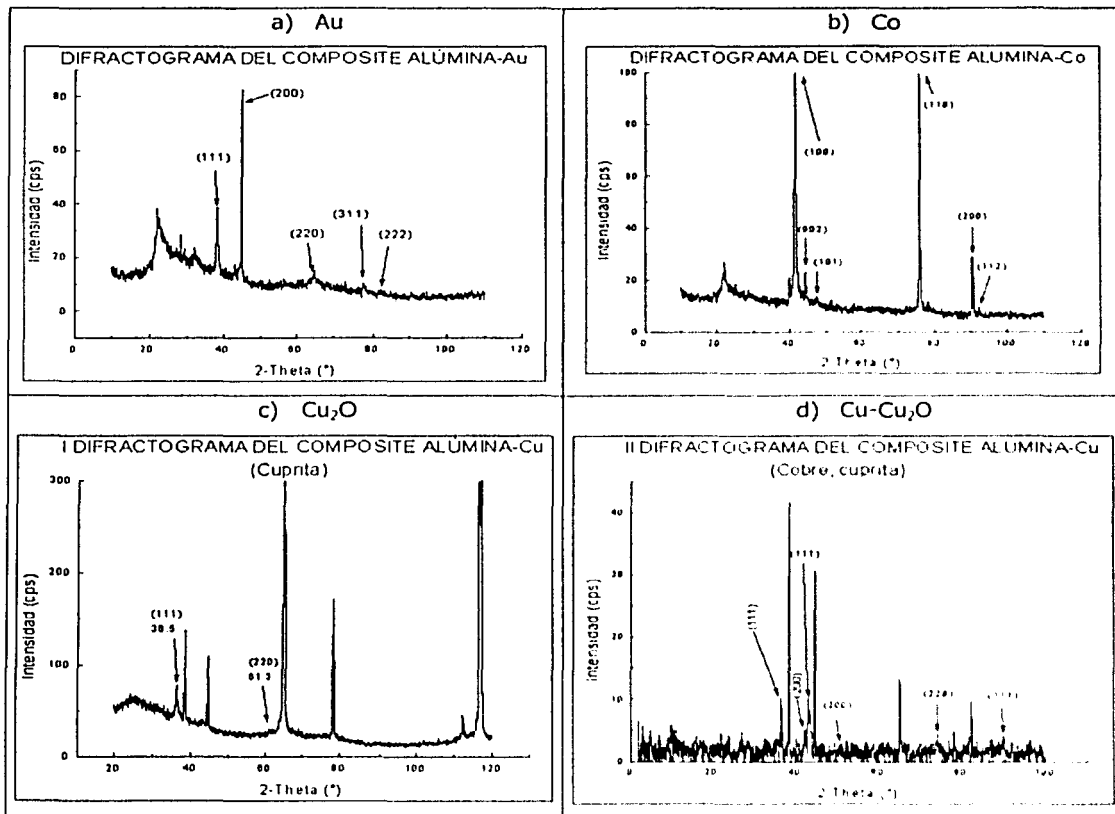


FIGURA 34. Difractogramas de los composites alúmina-depósito. a) Oro, b) Cobalto, c) Cuprita, d) Cobre-cuprita. En d) los índices de Miller que se han escrito verticalmente corresponden a los planos de la cuprita; el resto corresponde al cobre.

Finalmente, en el caso del cobre se obtuvo primero cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (fase cúbica) en tres intentos y finalmente se obtuvo cobre (fase cúbica) con cuprita para el cuarto intento. Ello se debió en parte a que las muestras que se estaban empleando para llevar a cabo este análisis eran muestras que tenían capa metálica de cobre continua sobre la superficie. Por esta razón, y dado que el cobre se oxida muy fácilmente al contacto con el aire, el cobre superficial se encontraba oxidado. Para evitar lo más posible este efecto se procedió de la siguiente manera.

Se llevó a cabo un depósito de cobre hasta llenar la película de AAO. El llenado se aseguró siguiendo el comportamiento de la corriente y una vez que la muestra ya se encontraba en la etapa

de crecimiento de película metálica continua se detuvo el experimento. Además de esta evidencia, el color de la muestra era ya de color cobre metálico indicando la presencia del metal fuera de los poros. A continuación se eliminó la capa continua de cobre empleando para ello ácido fosfocrómico a 80 °C. La muestra se sumergió en esta solución por 10 segundos disolviendo así la parte superior de la alúmina y se enjuagó la muestra; posteriormente se limpió con algodón hasta que nada de material se desprendiera de la muestra. Tras esta primera "limpieza", el color de la muestra ya no era el tono metálico que tenía originalmente sino el tono oscuro que tiene durante el proceso de depósito hasta terminar de llenar los poros. Para tener una mayor seguridad de haber eliminado la capa metálica de cobre de la superficie, el procedimiento se repitió una vez. Ya eliminada esta capa, se analizó la muestra por XRD nuevamente con los resultados de la figura 34d), en la cual se encuentra una mezcla de cobre metálico y cuprita. Este hecho señala que al menos en parte la señal de cuprita sí era ocasionada por la película continua de cobre (oxidada), pero que no es la única causa de este fenómeno. Otra posible razón para este hecho es que la parte de los nanoalambres de cobre más cercana a la superficie, es decir, la punta de los mismos, fue expuesta al ácido fosfocrómico al disolver parcialmente el AAO y tras finalizar el ataque y guardar la muestra ésta tiene contacto con la atmósfera y es posible que esta parte se encuentre oxidada; aunado a este hecho está el de que los rayos X no penetran muy profundo en la muestra y la parte en la que alcanzan a penetrar es una mezcla de cobre y cuprita. Además, se sabe que en la película de alúmina se incorporan los aniones del electrolito de anodizado, aunque no muy claramente en qué forma. Es posible que por la presencia de estos aniones el cobre esté pasando a un estado de oxidación I formando cuprita.

La formación de cuprita, hecho un tanto inesperado, no ha sido considerado como un fracaso en la producción de nanoalambres de cobre, sino que más bien pudiera estar indicando una vía alternativa para la producción de nanoalambres de materiales semiconductores como lo es el óxido de cobre obtenido. De esta manera ha sido posible obtener depósitos metálicos y un depósito que por procesos posteriores de oxidación resulta en un depósito semiconductor (al menos en parte).

### C.3. Ultravioleta-visible

Para investigar la actividad óptica de los composites producidos se realizó un estudio de espectrofotometría de ultravioleta-visible. Primero se tomaron los espectros de alúminas sin

depósito metálico para tenerlos como referencia. Posteriormente, después de haber realizado el depósito de los metales, se tomaron nuevamente los espectros, con los siguientes resultados.

Para tomar los espectros fue necesario proceder como se describió en la metodología experimental.

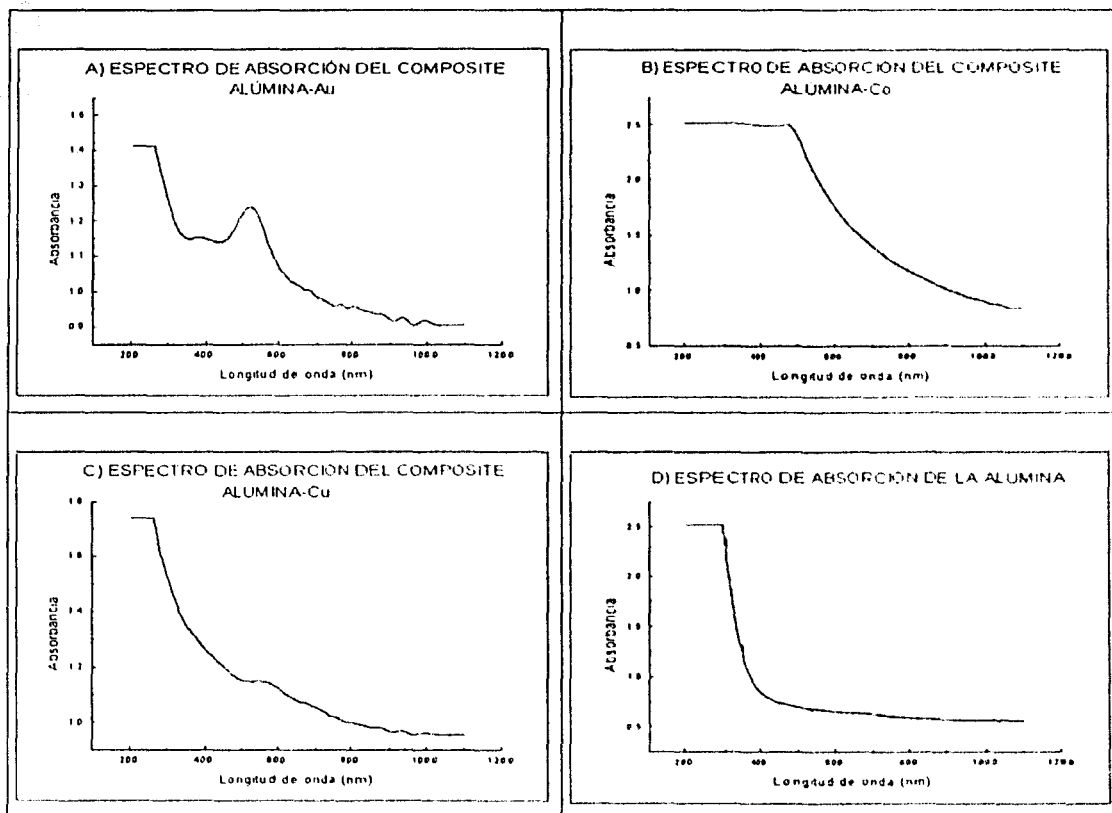


FIGURA 35. Espectros de absorción UV-visible de los composites alúmina-depósito y de alúmina sola.

En la figura 35 es posible observar que los tres composites alúmina-metal mostraron actividad óptica. De ellos, el que presentó un pico de absorción bien definido fue el de oro, a los 527 nm. Este resultado era de esperarse ya que se sabe que algunos metales como plata y oro presentan plasmones de superficie muy bien definidos y en particular, que las nanopartículas de

oro presentan actividades ópticas (bandas plasmónicas) en el intervalo de los 500 a 600 nm, dependiendo de sus dimensiones [17-19]. El composite de cobalto presentó una absorción muy pequeña, casi imperceptible a los 474 nm, en parte por que la señal se satura; asimismo, el cobre presentó una absorción a los 574 nm. Al comparar estos valores con los que se han encontrado en la literatura es posible observar que son bastante similares (se obtuvieron variaciones porcentuales menores al 5%), aunque en todos los casos los valores de la literatura son mayores que los obtenidos en este estudio (ver tabla VI). Lo anterior puede deberse en parte a que los valores de la literatura provienen de cálculos teóricos en su mayoría y también a que el valor de la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) depende también de la relación de aspecto de las partículas en cuestión (relación de aspecto = longitud/diámetro) y de hecho,  $\lambda_{m\acute{a}x}$  sufre un corrimiento hacia  $\lambda$  menores al aumentar la relación de aspecto. Los valores calculados reportados en la literatura son para relaciones de aspecto de 20, mientras que las relaciones de aspecto que se manejan en este trabajo son de al menos 100, lo cual explica parcialmente el corrimiento de nuestros valores experimentales respecto a los calculados.

TABLA VI. COMPARACIÓN DE LAS  $\lambda_{m\acute{a}x}$  OBTENIDAS Y LAS REPORTADAS.

Depósito	$\lambda_{m\acute{a}x}$ experimental (nm)	$\lambda_{m\acute{a}x}$ literatura (nm)	Variación (%)	Referencia
Au	527	567, 537*	1.86	[17-19]
Co	474	496	4.44	6.
Cu	574	590	2.71	6.

\* valor experimental

Finalmente, es necesario destacar que para el caso del espectro de absorción del composite de cobre la presencia de una banda plasmónica clara (aunque no muy intensa) habla de la naturaleza metálica de estos nanoalambres, ya que este tipo de comportamientos no se presenta en especies oxidadas, y por tanto en el caso de que hubiera proporciones grandes de cuprita en estos nanoalambres la aparición de la banda plasmónica no se habría dado.

### C.4. Magnetometría

Para investigar las características magnéticas de los composites alúmina-nanoalambres de cobalto se llevó a cabo un estudio de magnetometría en un magnetómetro de muestra vibrante (ver metodología experimental). Se obtuvieron dos variantes de las curvas de histéresis, la primera, con el campo magnético externo paralelo al plano de la película porosa y la segunda, con el campo magnético perpendicular al mismo plano. Las curvas de histéresis magnética para cada caso pueden observarse en la figura 36. De los datos recabados en este estudio se rescata lo siguiente.

TABLA VII. RESULTADOS MAGNETOMÉTRICOS PARA LOS DEPÓSITOS DE COBALTO.

Aplicación del campo	Magnetización a saturación, Ms (emu)	Magnetización remanente, Mr (emu)	Campo coercitivo, Hc (Oe)
Paralelo	$8.9 \times 10^{-4}$	$1.845 \times 10^{-4}$	-506
Perpendicular	$9.4 \times 10^{-4}$	$7.48 \times 10^{-4}$	-1076

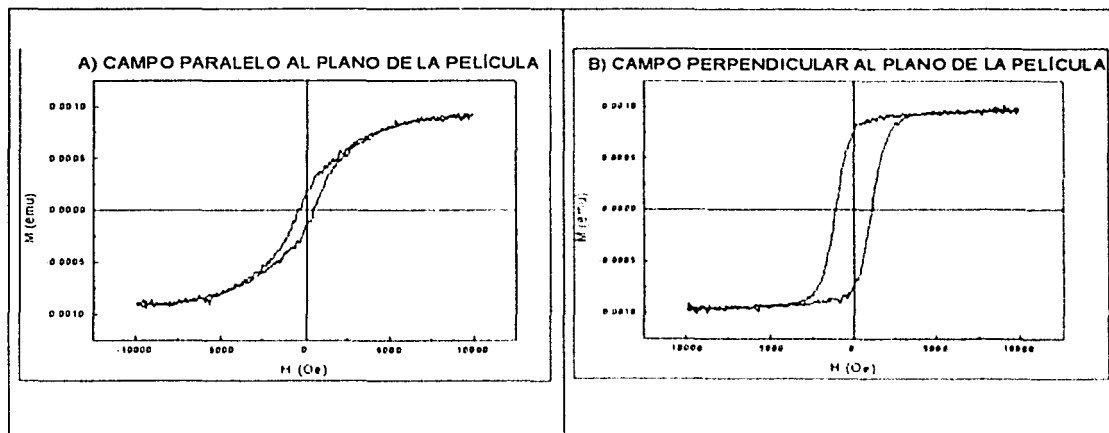


FIGURA 36. Curva de histéresis magnética de los composites alúmina-cobalto con la aplicación del campo magnético paralela y perpendicularmente al plano de la película de alúmina porosa.

El hecho de que los parámetros magnéticos obtenidos en esta parte del estudio (tabla VII) no sean los mismos para las dos direcciones del campo magnético externo indica que hay un eje



fácil de magnetización de los nanoalambres. Las formas y valores de las curvas obtenidas indican que este eje es el mismo que el de crecimiento de los nanoalambres, perpendicular al sustrato de aluminio, lo que los hace adecuados para su aplicación en la fabricación de medios magnéticos de almacenamiento de información.

## Capítulo V: Conclusiones

1. Mediante la metodología desarrollada se pudo llevar a cabo el crecimiento de películas de alúmina porosa sobre sustratos de aluminio. Los poros son perpendiculares al sustrato.
2. Se demostró la posibilidad de controlar los parámetros de dimensión y ordenamiento de las alúminas porosas (diámetro de poros, longitud de los mismos y arreglo) mediante la variación de las condiciones de crecimiento de las películas.
3. Las películas de alúmina porosa desarrolladas resultaron adecuadas para su empleo como plantillas nanoestructuradas para el crecimiento electroquímico de nanoalambres de metales.
4. Se desarrolló una metodología para el crecimiento de nanoalambres metálicos dentro de los poros de películas de alúmina porosa que permite obtener nanoalambres metálicos de oro, cobalto y cobre mediante electrodeposición con corriente alterna. Esta metodología, de manera general, puede extenderse para el crecimiento de nanoalambres de otros materiales metálicos.
5. La obtención de nanoalambres de cuprita abre la posibilidad de la aplicación de la metodología desarrollada en este trabajo en la síntesis de nanoalambres de materiales semiconductores.
6. Los nanoalambres reproducen los poros de la alúmina porosa y mientras estén dentro de esta matriz, se encuentran arreglados de la misma manera que los poros en los que crecieron por lo que las dimensiones y arreglo de los nanoalambres se pueden controlar mediante la manipulación de los parámetros de crecimiento de la alúmina porosa.
7. Los nanoalambres obtenidos en una misma película porosa presentan diámetros muy similares.
8. La disolución parcial controlada de la película de alúmina permite liberar longitudes variables de los nanoalambres, los cuales tienden a formar estructuras de haces, cuya evolución en función de la longitud liberada de los nanoalambres pudo ponerse de manifiesto mediante un estudio por microscopía electrónica de barrido.
9. Los nanoalambres obtenidos presentan una buena cristalinidad.
10. Los nanoalambres de oro presentan un marcado pico de absorción óptica a una longitud de onda de 527 nm.
11. Los nanoalambres de cobalto tienen un eje de fácil magnetización, el cual corresponde al eje de crecimiento de los mismos.

12. Los nanoalambres obtenidos pueden liberarse parcialmente de la matriz de alúmina porosa. Mediante el empleo de algún recubrimiento conductor podría hacerse contacto eléctrico directo con ellos, posibilitando su empleo como dispositivo electrónico.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

## Capítulo VI: Bibliografía y referencias

### A. Bibliografía

1. CRISTALES Y LUZ. INTRODUCCIÓN A LA CRISTALOGRAFÍA ÓPTICA. E. A. Wood. Reverte. 1a. ed.; México, 1968.
2. INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE MATERIALES. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN. J. M. Albella, A. M. Cintas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 1993.
3. NANOSTRUCTURED MATERIALS. G. Chow, N. I. Noskova. NATO ASI SERIES. Kluwer Academic Publishers. Boston, 1997. Vol. 50.
4. NANOTECHNOLOGY: MOLECULAR DESIGNED MATERIALS. G. Chow, K. E. Gonsalves. ACS SYMPOSIUM SERIES. American Chemical Society. Chicago, 1996.
5. NANOWIRES. P.A. Serena, N. García. NATO ASI SERIES. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, 1997. Vol. 340.
6. OPTICAL PROPERTIES OF METAL CLUSTERS. U. Kreibitz, M. Vollmer. Springer Series in Material Science 25. Springer. Berlín, 1995.

### B. Tesis

- 1) Hornyák, Gabor Lajos. CHARACTERIZATION AND OPTICAL THEORY OF NANOMETAL/POROUS ALUMINA COMPOSITE MEMBRANES. Colorado State University. 1997.
- 2) González León, Juan Antonio. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE ALÚMINA POROSA. UNAM. 2000.
- 3) Mata Zamora, María Esther. ESTUDIO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DISPERSAS EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA. UNAM. 1997.

## C. Referencias

- [1] D. Al-Mawlawi, C.Z. Liu, M. Moskovits. *Nanowires formed in anodic nanotemplates*. **J. Mater. Res.**, Vol. 9, No. 4, pp. 1014-1018, April, 1994.
- [2] Ch. M. Lieber. *One-dimensional nanostructures: chemistry, physics & applications*. **Solid State Communications**, Vol. 107, No. 11, pp. 607-614, 1998.
- [3] <http://beijing.itri.loyola.edu/nano/toc.htm>, **NANOSTRUCTURE SCIENCE AND TECHNOLOGY, A Worldwide Study**.
- [4] D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Haruyama, D. Almawlawi, M. Moskovits, J. M. Xu. *Nonlithographic nano-wire arrays: Fabrication, physics, and device applications*. **IEEE Transactions on Electron Devices**, Vol. 43, No. 10, pp. 1646-1657, October, 1996.
- [5] D. Natelson, R. L. Willett, K. W. West, L. N. Pfeiffer. *Molecular-scale metal wires*. **Solid State Communications**. Vol. 115, pp. 269-274, 2000.
- [6] J. Abellán, A. Arenas, R. Chichón, F. Reyes. *Stable nanowire in macroscopic metallic contacts in air*. **Surface Science**. Vol. 372, pp. L315-L318, 1997.
- [7] Ch. R. Martin. *Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach*. **Science**. Vol. 266. pp. 1961-1965. 1994.
- [8] P. R. Evans, G. Yi, W. Schwarzacher. *Current perpendicular to plane giant magnetoresistance of multilayered nanowires electrodeposited in anodic aluminum oxide membranes*. **Applied Physics Letters**. Vol. 76, No. 4, pp. 481-483. January, 2000.
- [9] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, J. M. Xu. *Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates*. **J. Phys. Chem.** Vol. 100, No. 33, pp 14037-14047. 1996.
- [10] J. Li, M. Moskovits, T. L. Haslett. *Nanoscale electroless metal deposition in aligned carbon nanotubes*. **Chem. Mater.** Vol. 10, No. 7, pp. 1963-1967. 1998.
- [11] V. Vendange, Ph. Colomban. *Elaboration and thermal stability of (alumina, aluminosilicate/iron, cobalt, nickel) magnetic nanocomposites prepared through a sol-gel route*. **Materials Science and Engineering**. A168, pp. 199-203. 1993.
- [12] N. V. Gaponenko, J. A. Davidson, B. Hamilton, P. Skeldon, G. E. Thompson, X. Zhou, J. C. Pivin. *Strongly enhanced Tb luminescence from titania xerogel solids mesoscopically confined in porous anodic alumina*. **Applied Physics Letters**. Vol. 76, No. 8, pp. 1006-1008. February, 2000.
- [13] S. Kawai, R. Ueda. *Magnetic properties of anodic oxide coatings on aluminum containing electrodeposited Co and Co-Ni*. **J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY**. Vol. 122, No. 1, pp. 32-36. January, 1975.

- [14] G. E. Thompson. *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*. **Thin Solid Films**. Vol. 297, pp. 192-201. 1997.
- [15] W. Schwarzacher, O. I. Kasyutich, P. R. Evans, M. G. Darbyshire, G. Yi, V. M. Fedosyuk, F. Rousseaux, E. Cambriil, D. Decanini. *Metal nanostructures prepared by template electrodeposition*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. Vol. 198-199, pp. 185-190. 1999.
- [16] D. Crouse, Y. Lo, A. E. Miller, M. Crouse. *Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer*. **Applied Physics Letters**. Vol. 76, No. 1, pp. 49-51. January, 2000.
- [17] G. L. Hornyak, Ch. J. Patrissi, Ch. R. Martin. *Fabrication, characterization, and optical properties of gold nanoparticle/porous alumina composites: The nonscattering Maxwell-Garnett Limit*. **J. Phys. Chem B**. Vol. 101, No. 9, pp. 1548-1555. 1997.
- [18] G. L. Hornyak, Ch. R. Martin. *Optical properties of a family of Au-nanoparticle-containing alumina membranes in which the nanoparticle shape is varied from needle-like (prolate) to spheroid, to pancake-like (oblate)*. **Thin Solid Films**. Vol. 303, pp.84-88. 1997.
- [19] J. C. Hulteen, Ch. J. Patrissi, D. L. Miner, E. R. Crosthwait, E. B. Oberhauser, Ch. R. Martin. *Changes in the optical properties of gold nanoparticles contained within alumina membranes due to low-temperature annealing*. **J. Phys. Chem. B**. Vol. 101, No. 39, pp. 7727-7731. 1997.
- [20] S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakaue, T. Takahagi. *Two-dimensional nanowire array formation on Si substrate using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum*. **Solid-State Electronics**. Vol. 43, pp. 1143-1146. 1999.
- [21] J. S. Suh, J. S. Lee. *Highly ordered two-dimensional carbon nanotube arrays*. **Applied Physics Letters**. No. 14, pp. 2047-2049. Octubre, 1999.
- [22] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu. *Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications*. **Applied Physics Letters**. Vol. 75, No. 3, pp. 367-369. July, 1999.
- [23] Sh. Yang, H. Zhu, D. Yu, Z. Jin, Sh. Tang, Y. Du. *Preparation and magnetic property of Fe nanowire array*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. Vol. 222, pp. 97-100. 2000.
- [24] H. R. Khan, K. Petrikowski. *Anisotropic structural and magnetic properties of arrays of Fe<sub>26</sub>Ni<sub>74</sub> nanowires electrodeposited in the pores of anodic alumina*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. Vol. 215-216, pp. 526-528. 2000.
- [25] A. Baladin, K. L. Wang, N. Kouklin, S. Bandyopadhyay. *Raman spectroscopy of electrochemically self-assembled CdS quantum dots*. **Applied Physics Letters**. Vol. 76, No. 2, pp. 137-139. January, 2000.

- [26] N. Kouklin, S. Bandyopadhyay, S. Tereshin, A. Varfomolomeev, D. Zaretsky. Electronic bistability in electrochemically self-assembled quantum dots: A potencial nonvolatile random access memory. **Applied Physics Letters**. Vol. 76, No. 4, pp. 460-462. January, 2000.
- [27] Y. Ch. Sui, J. M. Saniger. Characterization of anodic porous alumina by AFM. **Materials Letters**. Vol. 48, pp. 127-136. April, 2001.
- [28] [www.thermomicro.com/spmqguide/contents.htm](http://www.thermomicro.com/spmqguide/contents.htm)